

# Zur röntgenspektrometrischen Analyse von silikatischen Gesteinen und Mineralien

Autor(en): **Stern, W.B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **52 (1972)**

Heft 1

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-40593>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Zur röntgenspektrometrischen Analyse von silikatischen Gesteinen und Mineralien

Von *W. B. Stern* (Basel)\*)

Mit 12 Figuren und 11 Tabellen im Text

## Zusammenfassung

Ein Präparations- und Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung der Hauptkomponenten in silikatischen Mineralien und Gesteinen mittels Röntgenfluoreszenz wird beschrieben; anal. Genauigkeit und Empfindlichkeit einiger besonders wichtiger leichter Elemente werden kurz diskutiert, Probleme der Absorption und der interelementären Anregung anhand experimenteller Daten gestreift. Anhand von Spezialproblemen werden einige Analysenbeispiele von Gesteins-Mineralanalysen demonstriert.

## Summary

Sample preparation technique and analytical conditions for X-ray spectrometrical determination of silicate mineral and rock specimens are briefly described. Problems of accuracy and sensitivity of some specially interesting light elements under different excitation conditions, and problems of absorption/enhancement effects are discussed. Finally, certain rock and mineral analyses are demonstrated.

## Inhalt

1. Einführung . . . . .	2
2. Spezieller Teil . . . . .	8
2.1. Präparation . . . . .	8
2.2. Analysenbedingungen . . . . .	9
2.2.1. Anregung, Empfindlichkeit und Genauigkeit . . . . .	9
2.2.2. Analysatorkristall . . . . .	14
2.2.3. Zähler . . . . .	17
2.2.4. Impulshöhendiskriminierung . . . . .	17
2.2.5. Zählstrategie . . . . .	17
2.2.6. Messvorgang . . . . .	18

---

\*) Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, Bernoullianum, CH-4056 Basel.

3. Anwendungsbeispiele zum beschriebenen Verfahren . . . . .	20
3.1. Gesteinsanalyse . . . . .	20
3.2. Mineralanalysen . . . . .	24

## 1. EINFÜHRUNG

Bis gegen Ende der Fünfzigerjahre war die lichtoptische Emissionsspektalanalyse im Anwendungsgebiet der Erdwissenschaften das weitest verbreitete physikalische Analysenverfahren: Reihenuntersuchungen von Spurenelementen, aber auch von Hauptkomponenten in Gesteinen und Mineralien liessen sich mit kleinen Probenvolumina durchführen (vgl. u. a. AHRENS und TAYLOR, 1961; SCHWANDER, 1960). Da jedoch der Abbrand im Lichtbogen oder Funken naturgemäss mit einer Zerstörung des zum Teil mühsam gewonnenen und kostbaren Analysen-, und vor allem des meist unersetzlichen Standardmaterials verbunden ist, richtete sich das Augenmerk geochemisch arbeitender Laboratorien seit Beginn der Sechzigerjahre auf die in voller Entwicklung begriffene Röntgenemissionsspektrometrie (Röntgenfluoreszenz, im folgenden kurz „RF“ genannt). Zwar war schon 1932 ein Lehrbuch über die analytische Anwendung von Röntgenstrahlen erschienen (v. HEVESY), die praktische Anwendung blieb aber infolge unzulänglicher apparativer Hilfsmittel beschränkt. Erst mit der Entwicklung der Vakuumspektrometer, hochstabilisierter Generatoren und dem Einsatz von Analysatorkristallen mit genügend grossen  $d$ -Werten und gutem Reflexionsvermögen, sowie von Detektoren mit ultradünnen Zählrohrfenstern (Dicke  $\leq 1$  Mikron), war es möglich, den Anwendungsbereich der RF auf Elemente der Ordnungszahl  $Z \leq 19$  zu erweitern.

Tabelle 1

Z	% als	Granit	Basalt
11	Na <sub>2</sub> O	3–5	3
12	MgO	0,1–1	7
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12–17	15
14	SiO <sub>2</sub>	70–75	50
		<u>85–98</u>	<u>75</u>

Silikatische Gesteine zeichnen sich durch einen besonders hohen Anteil an leichten Elementen aus (vgl. Tab. 1), und so konnten erst RF-Geräte mit einer analytischen Anwendbarkeit auf Elemente bis  $Z=11$  von praktischer Bedeutung werden. Entsprechend tauchen seit Mitte der Sechzigerjahre die ersten Arbeitsvorschriften für die Analyse geologischen Materials (Tab. 2) und seit Ende der Sechzigerjahre die ersten Lehrbücher auf (ADLER, 1966, MÜLLER, 1967, JENKINS und DE VRIES, 1968, BIRKS, 1969, BERTIN, 1970). Da gute theoretische Erläuterungen greifbar sind, beschränken wir uns im folgenden

Tabelle 2. Übersicht über RF-Analysenmethoden für Silikate

Autor	Jahr	Proben- menge (mg)	Aufschlus- smittel	Verdü- nung	Heavy Absorber	Mathem. Korre- tur	Anode	Anregungsbedingung für Na K $\alpha$ I mA Anal.kr.	Standards	Appa- rate- typus
WELDAY et al.	1964	2800	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:1,9	—	—	Al	10 150	Gips	Philips
KODOMA et al.	1967	500	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:10	—	×	—	—	—	Philips
RICHTER	1967/68	200	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:8:1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	Philips
DE VECCHI et al.	1968	400	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:10:1	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	×	—	—	—	Siemens
WILLGALLIS/SCHNEIDER	1968/69	1000 200	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:1 1:19	—	×	Cr	50 32	KAP	Philips
NORRISH et al.	1969	1800 280	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:5,4	—	×	Cr	44 20	KAP	Philips
DELALOY	1969	2000	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:2	—	—	Ag	37 43	KAP	Philips
SCHWANDER et al.	1969	110	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:5,5:1,5:2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Cr	40 50	KAP	Philips
GABIS et al.	1970	1000	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:5	—	—	—	—	—	synthet. Siemens
STERN	1971	110	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:5,5:1,5:2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(×)	Cr	40 50	RbAP	Philips

auf notwendige Einzelheiten und verweisen für Fragen allgemeiner Art auf das zitierte Schrifttum.

Die aus der Literatur bekannten Arbeitsvorschriften (vgl. Tab. 2) weisen als Gemeinsames auf:

- Aufschluss des Analysenmaterials vorwiegend mit Lithiumtetraborat;
- eventuelle Zugabe von Heavy Absorbern;
- externe Standardisierung mittels Referenzproben;
- eventuelle mathematische Korrekturrechnungen.

Es scheint jedoch eine Tendenz zu bestehen, für jeden Anwendungsbereich ein spezifisches Analysenverfahren zu entwickeln.

Am Mineralogischen Institut der Universität Basel erwiesen sich folgende Kriterien für ein RF-analytisches Arbeitsverfahren als wesentlich:

- Beschränkung auf kleinste Probenmenge, die eben noch analytisch verwendbar und sinnvoll ist, da in erster Linie Mineralfraktionen untersucht werden, die in aufwendiger Arbeit aus dem Gesteinsverband heraussepariert werden müssen (vgl. STERN, 1966);
- einfaches und speditives Präparationsverfahren, das Präparate gleichbleibender Qualität auch bei Ausführung durch verschiedene Hilfskräfte gewährleistet;
- ein einziges Präparat sollte für die Bestimmung der chemischen Hauptkomponenten genügen ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{tot}}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ );
- Anwendbarkeit auf stofflich verschiedene Materialklassen;
- der totale relative Analysenfehler sollte  $\pm 1,5\%$  nicht übersteigen, wobei für die einzelnen Elemente je nach Konzentrationsbereich verschiedene Limiten gelten, vgl. Fig. 1;
- in ihrem Anwendungsbereich braucht die RF-Analyse die lichtoptische Emissionsspektralanalyse nicht zu ersetzen, sondern sollte sie nach Möglichkeit ergänzen, indem weitere Elemente erfassbar werden, wie zum Beispiel Cl, S, P, eventuell As, Br, J.

Selbstverständlich lassen sich die erwähnten Forderungen nicht durchwegs in idealer Weise kombinieren, indem Störeffekte, die von Element zu Element verschiedenes Ausmass besitzen und konzentrationsabhängig sind, die fundamentale analytische Voraussetzung

$$I_X = f(C_X) \quad \begin{array}{l} I \text{ gemessene Intensität des Elementes X,} \\ C \text{ Konzentration des Elementes X in einer Probe} \end{array}$$

empfindlich beeinflussen können. Es heisst dies, dass auch bei Vermeidung allfälliger Linieninterferenzen Eichkurven nicht a priori linear oder stetig verlaufen müssen.

Ein Beispiel für Linieninterferenz wäre die Koinzidenz von  $\text{Cr}_{K\beta I}$ ,  $\lambda = 2,085 \text{ \AA}$  einer Chromröhre mit der Analysenlinie  $\text{Mn}_{K\alpha I}$ ,  $\lambda = 2,103 \text{ \AA}$  – die geometrische Auflösung der meisten Spektrometer ist in diesem Falle zu schlecht, während die elektronische Impulshöhendiskriminierung (vgl. S. 17) infolge allzu ähnlicher Energien versagt:  $\text{Cr}_{K\beta I} = 5,946 \text{ KeV}$ ,  $\text{Mn}_{K\alpha I} = 5,894 \text{ KeV}$ .

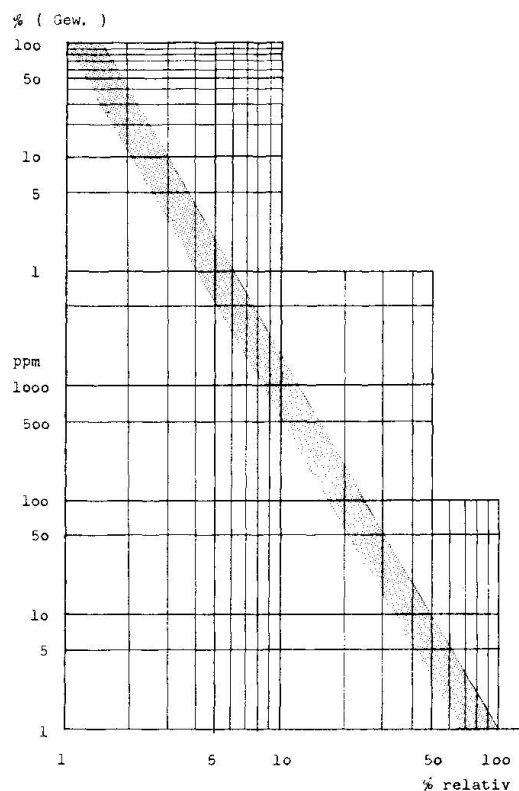


Fig. 1. Zusammenhang zwischen zulässigem relativen Fehler und der Konzentration eines Elementes (empirisch).

Hauptstörefried ist indessen die Absorption der gemessenen Analysenstrahlung in der Probe selbst, wobei wir einfachheitshalber die Totalabsorption (Absorption s. l.) definieren als die Summe der Absorption s. s. („positive Absorption“) und der Sekundärfluoreszenz („negative Absorption“, enhance-ment), die durch interelementäre Anregung des Analyseelementes durch ein schwereres Begleitelement in der Probe verursacht wird. Die Absorption s. s. bedingt eine Intensitätseinbusse der gemessenen Analysenstrahlung, während die Sekundärfluoreszenz eine Intensitätssteigerung bewirkt. Von Fall zu Fall kann die eine oder die andere Absorptionsart vorherrschen, entsprechend nimmt die Totalabsorption positive oder negative Werte an, vgl. Fig. 2. Nomenklatorisch bestehen insofern Schwierigkeiten, als je nach Diskussionsbasis die Verhältnisse der Mikrosondentechnik namensgebend sind, oder jene der RF: Primärfluoreszenz und Primärabsorption geschieht bei den Mikrosonden im Analysenpräparat, bei der RF bereits im Target der Röntgenröhre. Entsprechend ist die oben erwähnte Sekundärfluoreszenz ein der Mikrosondentechnik entlehnter Begriff, denn bei der RF würde Sekundärfluoreszenz eigentlich die Strahlung eines Analyseelementes in der Probe bedeuten. Wir bedienen uns hier der Mikrosondenterminologie, die sich weitgehend eingebürgert hat.

Die Absorption an sich kann selbstverständlich nicht eliminiert werden; hingegen lassen sich einzelne, analytisch störende Auswirkungen weitgehend

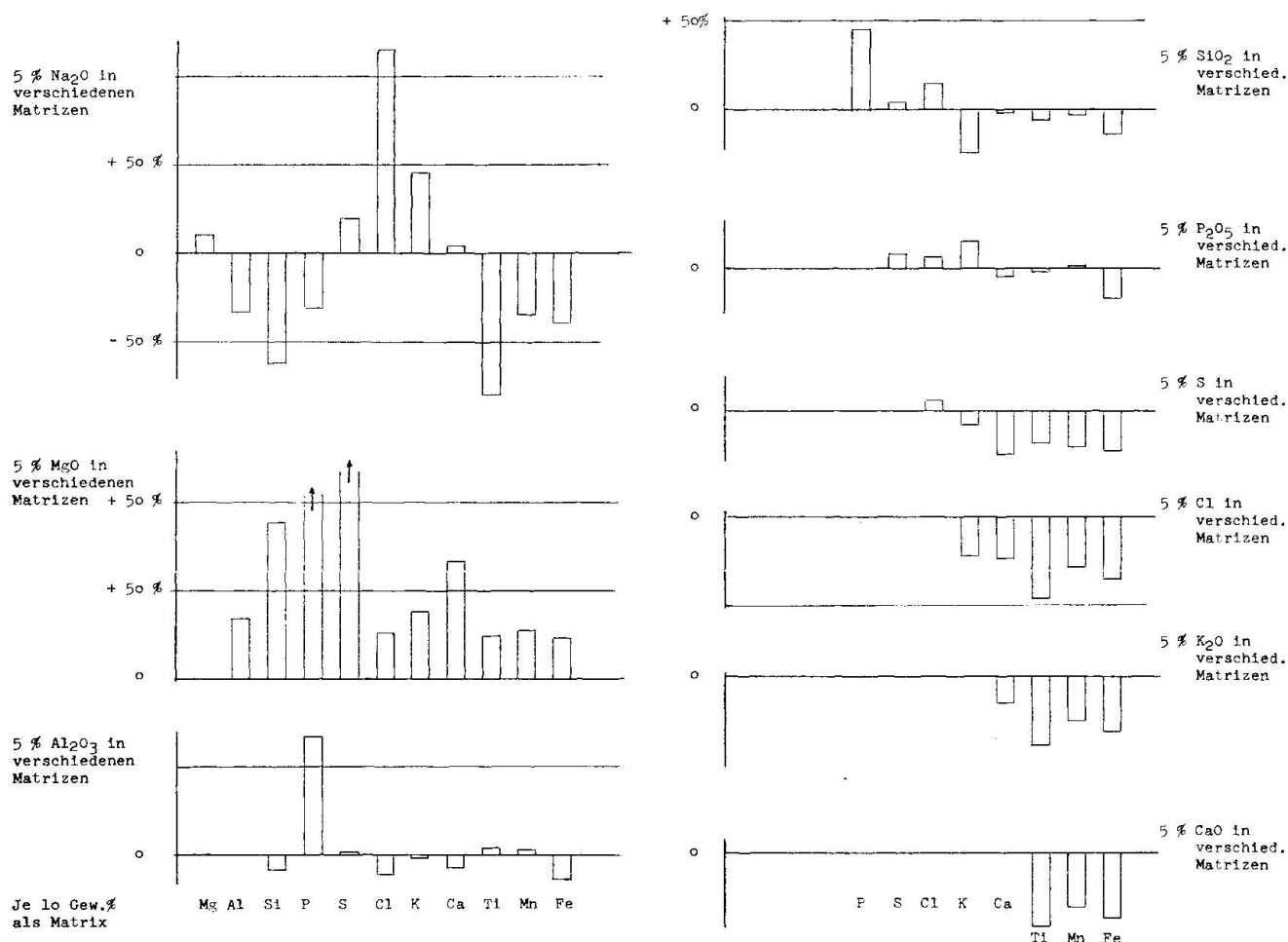


Fig. 2. Zur Absorption einiger leichter Elemente in verschiedener Matrix. Gemessene Fluoreszenzstrahlung:  $K_{\alpha}I$ ; Cr-Anode; Analysatorkristalle: RbAP, PE. Präparate: Mischungen chemisch reiner Substanzen, Verfahren II.

Zur Abklärung der Absorptionserscheinungen im Falle der leichten Elemente wurden Eichserien mit je 5% des interessierenden Oxides ( $Na_2O$  als  $Na_2CO_3$ ,  $MgO$  als  $MgO$  etc.) in einer schwereren Matrix (10%  $Mg$  als  $MgO$ , 10%  $Al$  als  $Al_2O_3$  etc.) hergestellt; als Füllmaterial diente Wachs-pulver von Hoechst, Typ C.

Die einzelnen Messergebnisse wurden nach Untergrundkorrektur für jede Serie jeweils auf die Impulsrate des interessierenden Elementes ohne Zumischung schwererer Matrix bezogen; Intensitätsverstärkungen sind als +-Prozente, Abschwächungen als --Prozente angegeben.

Beispiel einer Serie:

5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in Wachs	
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Mg$ als $MgO$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Al$ als $Al_2O_3$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Si$ als $SiO_2$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $P$ als $(NH_4)_2HPO_4$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $S$ als $(NH_4)_2SO_4$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Cl$ als $LiCl$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $K$ als $K_2CO_3$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Ca$ als $CaCO_3$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Ti$ als $TiO_2$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Mn$ als $MnO$	+ Wachs
5% $Na_2O$ als $Na_2CO_3$ in 10% $Fe$ als $Fe_2O_3$	+ Wachs

entsprechend für  $MgO$  in  $Al$ ,  $Si$ ...; für  $Al_2O_3$  in  $Si$ ,  $P$ ...; etc.

ausschalten, indem durch geeignete Kunstgriffe entweder die Absorption von Probe zu Probe, und vor allem von Probe zu Eichstandard möglichst gleich gehalten wird, oder indem nach Berechnung der verschiedenen Absorptionskoeffizienten in wiederholten Rechenprozessen Annäherungen an die korrekten Analysenwerte ermittelt werden (vgl. NORRISH und HUTTON, 1968; BEAMAN und ISASI, 1970).

Folgende Methoden zur Ausschaltung von absorptionsbedingten Fehlern gelangen zur Anwendung:

- Das Analysengut wird nach chemischer Ähnlichkeit klassenweise geordnet und jeder Klasse chemisch weitgehend ähnliche oder gar identische Eichproben bekannter Zusammensetzung zugeordnet. Die Konzentrationsunterschiede der einzelnen Elemente müssen klein sein (in der Grössenordnung von nicht über 10 Gew.-%). Die Totalabsorption wird für alle Proben ähnlich ausfallen, ein grosser Fehler ist nicht zu erwarten. Da jedoch eine bedeutende Anzahl an Eichproben zur Verfügung stehen muss, ist die Beschaffung von geeignetem Standardmaterial ein Hauptanliegen.
- Das Analysengut und Standardmaterial kann durch Verdünnung egalisiert, und der Egalisierungseffekt durch Zugabe von Heavy-Absorbieren allenfalls gesteigert werden. Als Konsequenz sinken selbstverständlich die gemessenen Impulsraten. Dies fällt aber für schwere Elemente mit ihrer energiereichen Strahlung, oder für leichte Elemente in hohen Konzentrationen (Hauptkomponenten) beim heutigen Stand der RF-Technik nicht ins Gewicht. Eine Impulsausbeute von  $10^4$  counts ist ohne allzu lange Messzeiten möglich. Für Analysenmaterial mit kleinen Gehalten an leichten Elementen allerdings (z. B. 0,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Dunit oder 0,4%  $\text{Na}_2\text{O}$  in Biotit) müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, auch wenn Hochspannungsgenerator und Röntgenröhre Leistungen bis zu 3 kW zulassen, vgl. S. 16.

Rechnerische Absorptionskorrekturen setzen sowohl die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Elemente für verschiedene Wellenlängen voraus, als strenggenommen auch die Kenntnis der gewichtsprozentigen Anteile der einzelnen Elemente im Analysengut. Erstere kann Tabellen entnommen, oder experimentell bestimmt werden, letztere ist zunächst natürlich nur näherungsweise vorhanden. Selbstverständlich wäre der zeitliche Rechenaufwand erheblich, stünden nicht elektronische Hilfsmittel zur Verfügung. Eine vorzügliche Übersicht über heute verwendete Rechenprogramme geben für die Mikrosonde BEAMAN und ISASI (1970), und für die RF NORRISH und HUTTON (1969), sowie KODOMA et al. (1967).

Korrekturrechnungen benötigen allgemein in mehr oder weniger grossem Umfang Vergleichswerte, die anhand von externen Standards gewonnen werden müssen. Dies gilt besonders, wenn Absorptionskoeffizienten experimentell bestimmt werden. Diese Standards sind üblicherweise synthetisch. Erfahrungsgemäss zeigt sich jedoch, dass synthetische und natürliche Standards theoretisch gleicher chemischer Zusammensetzung durchaus nicht immer identische Impulsraten liefern; die Unterschiede können über Wäge- und Messfehlertoleranzen hinausgehen, vgl. auch S. 14.



## 2. SPEZIELLER TEIL

## 2.1. Präparation

Nach längeren Versuchen (vgl. STERN, 1969; SCHWANDER und STERN, 1970) gelangt am Mineralogischen Institut der Universität Basel ein RF-Präparationsverfahren zur Anwendung, das sich von ähnlichen, andernorts üblichen durch geringeren Verbrauch an Probensubstanz unterscheidet, im übrigen aber einen Kompromiss darstellt, vgl. Fig. 3.

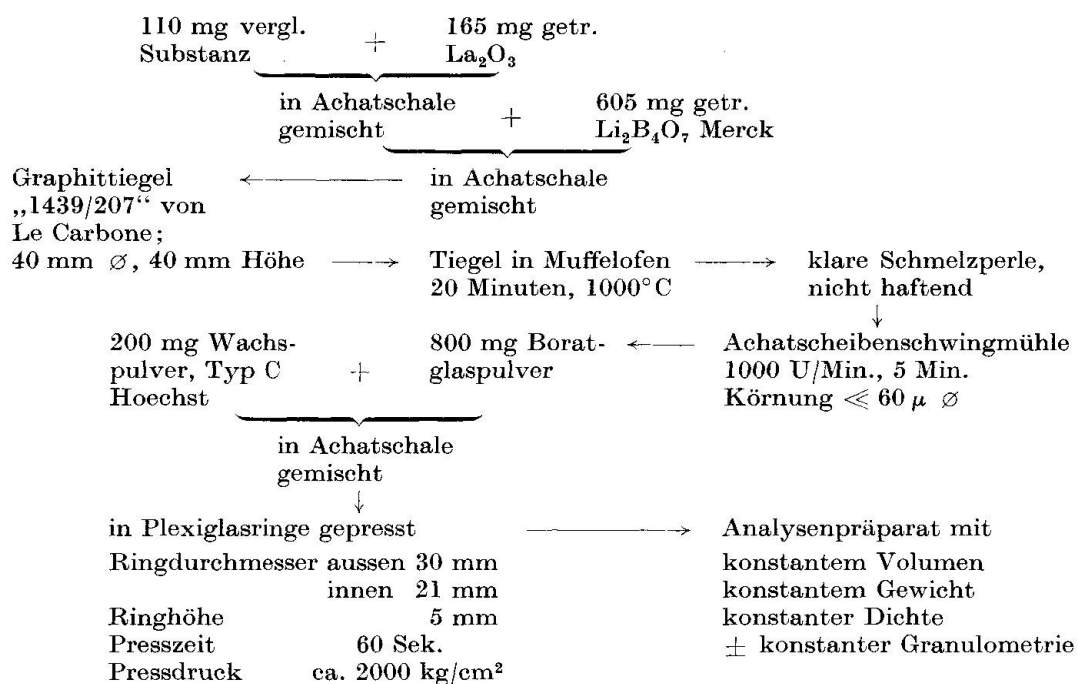


Fig. 3. Arbeitsgang zur Herstellung eines Analysenpräparates (Methode „X“). Zeitlicher Aufwand für je 6 Proben:  $\frac{1}{2}$  Arbeitstag.

110 mg der verglühten Probensubstanz werden mit 165 mg  $\text{La}_2\text{O}_3$  und 605 mg  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in der Achatschale gemischt, in Graphittiegel (der Firma Le Carbone, 40 mm  $\varnothing$ , 40 mm Höhe, Qualität 1439/207) gefüllt und je 6 Proben in einen Muffelofen eingebracht und dort 20 Minuten belassen (nach ca. 15 Minuten ist die Ausgangstemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  wieder erreicht). Anschliessend wird die klare Schmelzperle – das Boratglas kontaminiert den Graphit nicht; die Tiegel können bis zu 100mal verwendet werden – 5 Minuten mit einer Laborscheibenschwingmühle (der Firma Siebtechnik/Mühlheim-Ruhr, 1000 U/Min.) im Achatbecher staubfein gemahlen. Standard- und Analysenmaterial müssen in identischer Weise verarbeitet werden; sämtliche Variablen der Probenpräparation sollen möglichst konstant gehalten werden.

Anschliessend erfolgt Mischung von 800 mg des Glaspulvers mit 200 mg Wachs (Amidwachs der Firma Hoechst, Typ C) als Binde- und Schutzmittel, Pressung in Plexiglasringe (Innendurchmesser 21 mm, Aussendurchmesser 30 mm, Höhe 5 mm) zu konstanten Volumina, wobei Presszeit und Pressdruck konstant bleiben, vgl. Fig. 4.

Die auf diesem Wege erhaltenen Presslinge sind haltbar, auf den Plexiglasringen gut beschriftbar und infolge der um 0,1 mm zurückversetzten Oberfläche auch nicht leicht zu kontaminieren.

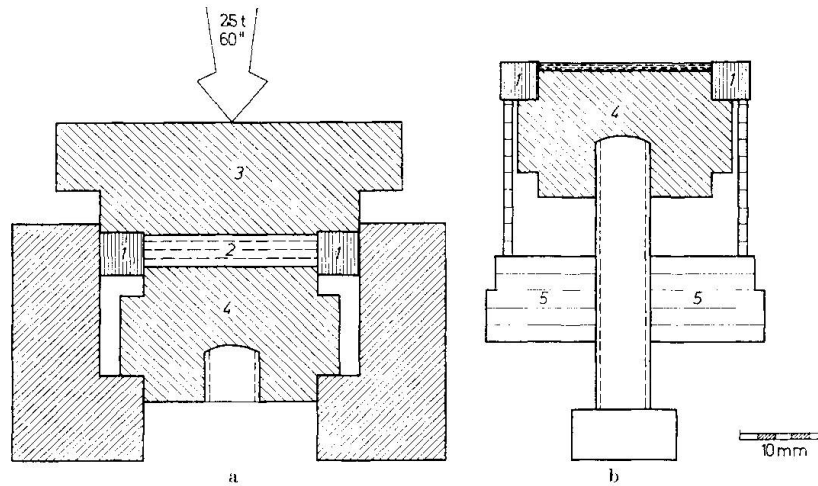


Fig. 4. Pressgesenk (a): 1 Plexiglasring mit Analysensubstanz 2, 3 Stahlstempel, 4 Gegenstück. (b): Vorrichtung zur Entfernung des Gegenstücks 4 aus dem Plexiglasring 1.

## 2.2. Analysenbedingungen

### 2.2.1. Anregung, Empfindlichkeit und Genauigkeit

Für die Anregungsbedingungen gilt grundsätzlich, dass die Generatorhochspannung hoch genug für die Anregung des Targetelementes (Anode der Röntgenröhre) sein muss; ob darüberhinaus die Spannung oder der Röhrenstrom variiert wird, fällt insofern nicht ins Gewicht, als die emittierte primäre Röntgenstrahlung in erster Linie eine Funktion der investierten Leistung ist, vgl. Fig. 5a. Voraussetzung für eine stabile Röntgenemission ist allerdings, dass das Verhältnis von Strom zu Spannung keine extremen Werte annimmt ( $\frac{x \text{ mA}}{y \text{ kV}} = 0,5 \text{ bis } 2$ ). Da die Stabilitätsanforderungen an den Hochspannungsgenerator hoch sind, empfiehlt sich auch ein Dauerbetrieb von Röhre und Generator; die Einbrennzeit vor Beginn von Analysenserien kann so auf 30 bis 60 Minuten reduziert werden, vgl. Fig. 5b.

Zur Anregung der uns hier interessierenden leichten Elemente mit  $Z = 11$  bis 20 eignet sich eine Röntgenröhre mit Cr-Anode gut, während uns für die Analyse schwerer Elemente eine Silberöhre zur Verfügung steht.

Die dem Analysengut zugeführte primäre Röntgenstrahlung soll in ihrer Intensität so gewählt sein, dass die im Präparat erzeugte Fluoreszenzstrahlung eine für die Analyse optimale Zählrate aufweist: die vom Detektorsystem registrierte Strahlung muss einerseits noch eine hinreichende Zählstatistik ermöglichen, andererseits aber eine Sättigung des Detektors vermeiden. So

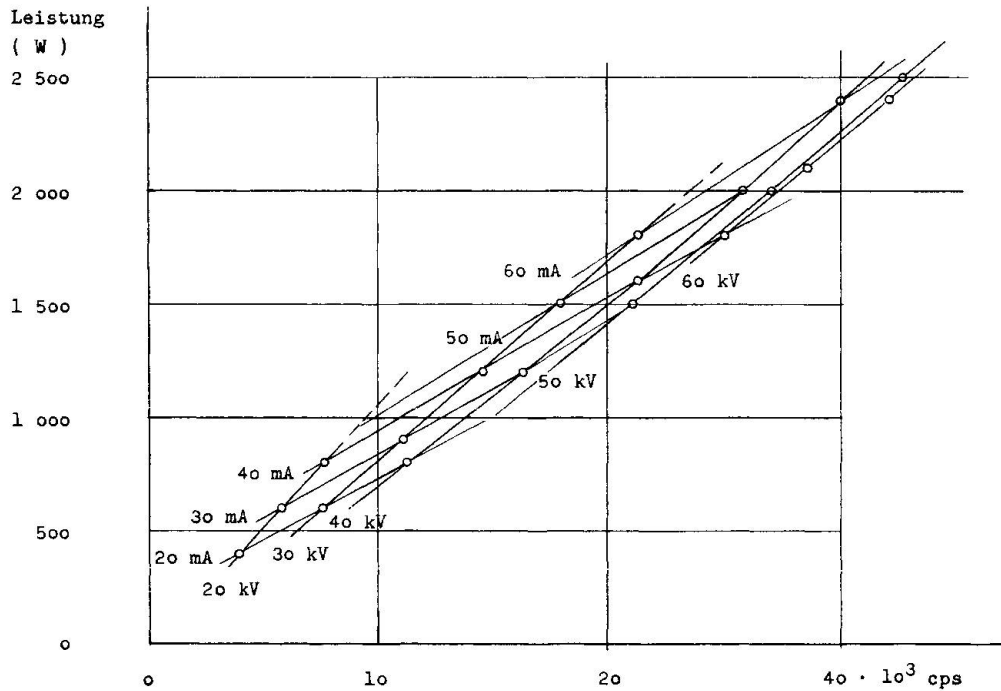


Fig. 5a. Die Beziehung zwischen investierter Leistung (Cr-Röhre) und registrierter Fluoreszenzstrahlung  $\text{Al K}_{\alpha I}$ . Analysatorkristall: RbAP. Kollimator 160 Mikron.

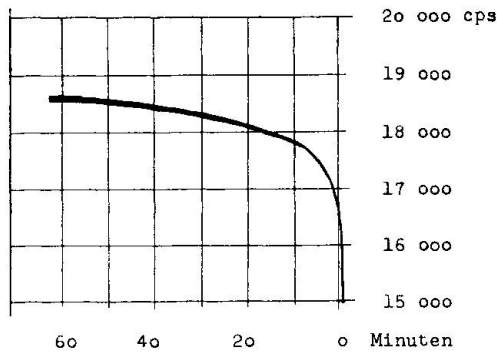


Fig. 5b. Zählrate nach Anlegen der Generatorhochspannung als Funktion der Zeit.

Cr Rad. 50 kV 30 mA RbAP  $\text{Al K}_{\alpha I}$   
 Präparat: Al Metall  
 Ausgangsleistung 80 W  
 Endleistung 1500 W  
 Diskriminator; Kollimator 160  $\mu$   
 Zeitkonstante 8

empfiehlt es sich, die Impulsraten unter  $2 \cdot 10^4$  cps zu halten, während die untere Schwelle näherungsweise durch die Beziehung von Zählrate  $N$  zum relativen statistischen Apparatfehler  $\sigma$  gegeben ist:  $\sigma = \frac{100}{\sqrt{N}}$ . Dieser Apparatfehler wird u. a. durch zeitliche Schwankungen apparativer Parameter (Zähler, Generator) bedingt, und ist vom eigentlichen Analysenfehler  $s$  zu unterscheiden, der sich aus Präparate-, Standard- und Apparatfehler zusammensetzt. Der Apparatfehler  $\sigma$  steht einerseits mit der Quantität des Untersuchungsmaterials in Zusammenhang, und andererseits mit der Qualität, indem die Energie einer bestimmten Strahlung  $\lambda_{\text{K}_{\alpha I}}$  ordnungszahlabhängig ist:  $E = f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$  und  $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = f(Z)$ .

Zur Abklärung der optimalen Anregungsbedingungen für die wichtigsten

Tabelle 3a. Für die Optimierung der Anregungsbedingungen verwendete Standards

SiO <sub>2</sub> (Gew.-%)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Gew.-%)	
72,4 G-1	Granit	37,7 NBS 76	Burnt Refractory
67,2 GSP-1	Granodiorit	26,1 NBS 183	Lepidolit
62,2 T-1	Tonalit	21,2 Std 22	Granat
54,2 W-1	Diabas	17,7 Std lb	Biotit
42,8 Std 22	Granat	16,5 T-1	Tonalit
42,0 PCC-1	Peridotit	9,3 R-1	Syenit
37,4 Std lb	Biotit	7,9 W-1: PCC-1	1:1
32,4 NBS 77	Burnt Refractory	0,9 PCC-1	Peridotit
MgO		Na <sub>2</sub> O	
49,8 DTS-1	Dunit	10,7 NBS 99	Albit
25,0 W-1: PCC	1:1	8,5 NBS 91	Opalglas
19,9 Std 22	Granat	4,5 T-1	Tonalit
16,7 Std lh	Hornblende	3,3 G-1	Granit
6,6 W-1	Diabas	2,1 W-1	Diabas
4,0 R-1	Syenit	1,1 W-1: PCC-1	1:1
1,5 AGV-1	Andesit	0,4 Std lb	Biotit
0,0 NBS 91	Opalglas	0,0 DTS-1	Dunit

leichten Elemente (vgl. Tab. 1) wurden jeweils acht Standards sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung (vgl. Tab. 3a) bei verschiedenen Röhrenleistungen, nämlich 1200, 1600, 2000 und 2400 W mit sonst jeweils identischen Apparateparametern aufgenommen. Mittels linearer und parabolischer Regressionsrechnung wurden die Korrelationskoeffizienten  $r$  und die Kurvengleichungen berechnet. Nun kann  $r$  dem Analysenfehler  $s$ , bzw. der Genauigkeit, und die Kurvensteigung  $m$  der Empfindlichkeit für gegebene Analysenbedingungen zugeordnet werden. Die Rechnungen liessen sich parallel zu den Mess-Serien auf einem Diehl-Combitron-Rechner (Programmeingabe durch Lochstreifen) bequem durchführen, vgl. Tab. 3b. Die Testreihen wurden unter extremen Bedingungen aufgenommen, indem die Standards jeweils pro Element einen weiten Konzentrationsbereich umfassten, in ihrer Zusammensetzung extrem variieren, und zwei verschiedene Präparationsverfahren zur Anwendung gelangten. Einmal das oben beschriebene (Verdünnung 1:10, Borataufschluss, Heavy Absorber = Verfahren „X“), sodann direkte Verpressung der Eichprobe mit Wachs als Bindemittel (8:2, = Verfahren „II“). Es war zu erwarten, dass die erwähnten Absorptionerscheinungen und Matrixeffekte bei den nach II hergestellten Standardpräparaten stärker in Erscheinung träten; tatsächlich ist die ermittelte Genauigkeit für X-Präparate höher, vgl. Fig. 6 (höhere Korrelationswerte, die im Idealfall den Wert 1 annehmen müssten). Aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass die Empfindlichkeit in linearer Weise mit der investierten Leistung ansteigt, dass aber die Genauigkeit keine direkte Funktion der Leistung darstellt, obwohl bei intensiverer Anregung der Apparatfehler  $\sigma$  kleiner, und damit auch die Genauigkeit höher werden müsste. Eine Erklärung für diese Tatsache wäre, dass der beobachtete Analysenfehler  $s$  in erster Linie durch Standardfehler (s. o.), und nicht durch apparative oder

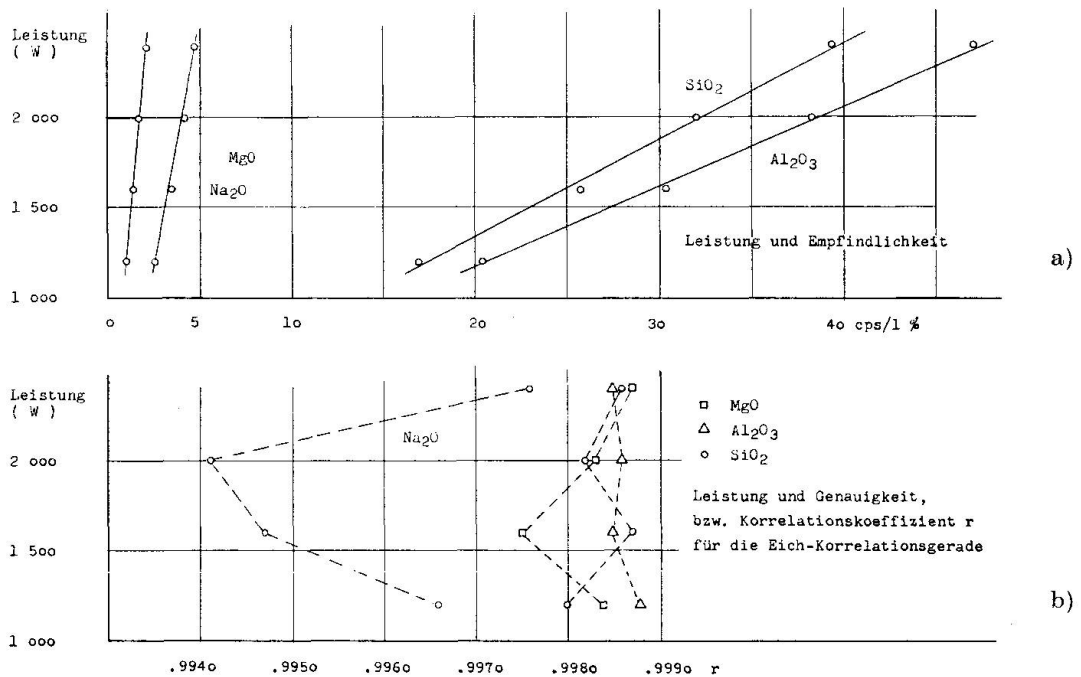


Fig. 6a, 6b. Investierte Leistung (Cr-Anode) und Empfindlichkeit, bzw. Genauigkeit.

präparative Fehler verursacht wird. Tatsächlich handelt es sich bei den verwendeten Standards um natürliche Gesteine und Minerale, die zwar von einer grossen Anzahl Laboratorien analysiert worden sind, aber dennoch einen Fehler aufweisen; die Diskussion um den „wahren“, bzw. empfohlenen Analysenwert ist seit der grundlegenden Arbeit von FAIRBAIRN (1951) nicht mehr verstummt.

An sich läge es nahe, rein synthetische Eichproben herzustellen. Versuche in dieser Richtung zeigen aber, dass Eichkurven mit natürlichen Mineral- und Gesteinsstandards als Eichpunkten, und solche mit entsprechenden synthetischen Eichpunkten sich nicht immer zur Deckung bringen lassen, vgl. Fig. 7. Zwar ist die Genauigkeit der synthetischen Eichreihe eindeutig besser, jedoch scheint ein Absolutfehler zu bestehen. Ähnliche Erfahrungen konnten wir übrigens schon früher bei der lichtoptischen Emissionsspektalanalyse machen. Eine Erklärung ist wohl im Umstand zu suchen, dass die zur Herstellung synthetischer Standards verwendeten chemisch reinen Oxide entweder überhaupt ein unbekanntes, oder aber jeweils ein spezifisches Gewicht besitzen, das in der Summe nicht jenem seines chemisch äquivalenten natürlichen Silikates entspricht; ein Beispiel:

Disthen, natürliches Mineral, Dichte = 3,63 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

SiO<sub>2</sub>, Quarz Dichte = 2,655

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Korund Dichte = 3,97

Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, synthetisch Dichte = 3,353

Differenz natürlich-synthetisch ca. 7,5% rel.

Tabelle 3b. Rechnerisch ermittelte Genauigkeit (r) und Empfindlichkeit (m) anhand von 8 natürlichen Standards

	Genauigkeit, als f (Anregung)		Empfindlichkeit m in cps/1%, als Funktion der Anregung				Messzeit	Präparat ohne Aufschl.	Präparat mit Aufschl.	
	30-40 kV mA	40-50	40-40	40-50	40-60	40-60				Kollim. $\mu$
SiO <sub>2</sub>	II X	0,9949 0,9980	0,9963 0,9987	0,9950 0,9982	0,9951 0,9986	43,92 16,87	66,15 25,86	100,36 39,37	160 480	100 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	II X	0,9788 0,9988	0,9800 0,9985	0,9803 0,9986	0,9806 0,9985	216,41 20,38	317,97 30,45	463,80 47,07	480 480	100 100
MgO	II X	0,9966 0,9984	0,9967 0,9975	0,9961 0,9983	0,9965 0,9987	13,92 2,50	26,78 3,47	41,99 4,69	480 480	100 100
Na <sub>2</sub> O	II X	0,9907 0,9966	0,9926 0,9947	0,9914 0,9941	0,9923 0,9976	14,07 1,01	24,71 1,43	32,97 2,14	480 480	100 100

Anhand der rechnerisch ermittelten Regressionsgeraden, bzw. Eichkurvengleichung  $y = mx + c$ , wurde aus der Geradensteigung m die Empfindlichkeit ausgedrückt als cps pro Prozent, und aus dem Korrelationskoeffizienten r die Genauigkeit für verschiedene Anregungsbedingungen abgeleitet. Der Regressionsrechnung lagen die Messdaten von jeweils acht natürlichen Standards (vgl. Tab. 3a), hergestellt nach zwei verschiedenen Präparationsmethoden, zugrunde. Trotz der teilweise geringen Impulsausbeute ist für alle vier untersuchten Elemente das Aufschl.-verfahren (X) genauer.

Tabelle 4. Analysenbedingungen RF, Präparation nach „X“

Element	Konzentrationsber. (%)	Anregung Anode kV	Analys.-kristall	Kollim. ( $\mu$ )	Impulshöhenabschwächg.	Impulshöhenabschwächg. Schwellenwert	Zähler DF Sz	Messzeit (Sek)	Vakuum (atm.)
SiO <sub>2</sub>	3,0-7,5	Cr 30	PE	160	3	190	X	2 × 100	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-2,5	Cr 30	PE	480	3	160	X	2 × 100	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0-2,5	Cr 40	LiF	160	4	350	X	100	0,2
MnO	0,0-0,1	Ag 40	LiF	480	4	320	X	100	0,2
MgO	0,0-2,5	Cr 30	RbAP	480	3	140	X	200	0,2
CaO	0,0-2,5	Cr 30	LiF	160	4	210	X	100	0,2
Na <sub>2</sub> O	0,0-0,5	Cr 40	RbAP	480	2	220	X	200	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,0-0,3	Cr 30	LiF	160	4	250	X	100	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0-0,05	Cr 30	PE	480	3	210	X	100	0,2

Externe Standardisierung mit intern. Standards, sowie deren Mischungen; Standards mit Zusätzen von chemisch reinen Oxiden. Auswertung der Eichkurven graphisch mit Ausnahme von Na<sub>2</sub>O, bei dem Regressionsgerade elektronisch berechnet wird. Analysenlinien: K<sub>α</sub>I.

Gerät: Philips Einkanalenspektrometer, 3 kW Generator.

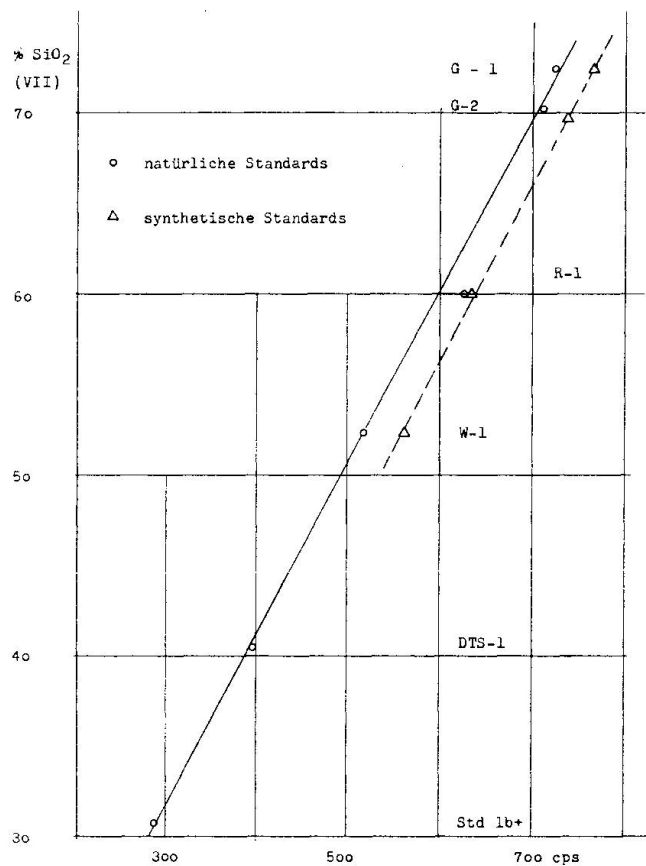


Fig. 7. Eichkurven für  $\text{SiO}_2$  auf Grund natürlicher Standards (ausgezogene Gerade) und synthetischer Standards (gestrichelt). Cr Strahlung, RbAP.

Da das spezifische Gewicht der verwendeten Oxide nicht leicht experimentell bestimmbar ist und die Alkalimetalle als Oxide ohnehin nicht zur Verfügung stehen, sind allenfalls Mischungen einfach aufgebauter und chemisch bekannter Silikatminerale zur Herstellung von „halb synthetischen“ Standards denkbar, vgl. S. 21; Grundvoraussetzung sind freilich chemisch wohl definierte Ausgangssubstanzen. Diese müssten zuvor aber analysiert werden, und so beschränken wir uns in der Regel lieber gleich auf natürliche Silikatstandards trotz ihrer oben erwähnten Nachteile.

Die diskutierten Anregungsbedingungen führten zu dem auf Tab. 4 zusammengestellten Analysenschema.

### 2.2.2. Analysatorkristall

Die sekundäre (Fluoreszenz-)Strahlung des Analysengutes muss spektral zerlegt werden; zur Strahlenbeugung dienen sowohl Mineralien wie Fluorit, Topas, Quarz etc., als auch organische Verbindungen, die sich durch grosse Gitterebenenabstände und zum Teil durch besonders gutes Reflexionsvermögen auszeichnen (PE, RbAP, KAP, EDDT etc.). Da der nutzbare Winkelbereich

( $2\theta$ ) des Goniometers apparativ gegeben ist, verwendet man je nach Wellenlänge der interessierenden Strahlung verschiedene Analysatorkristalle:

LiF, Fluorit	für $K_{\alpha}$ I der Elemente	Ca bis U	$2d = 2,949 \text{ \AA}$
PE, Pentaerythrit	$K_{\alpha}$ I	Al bis K	$= 8,742 \text{ \AA}$
RbAP, Rb-Acidophthalat	$K_{\alpha}$ I	F bis Si	$= 26,121 \text{ \AA}$
u. a.			

In der Praxis zeigt es sich, dass der d-Wert von PE empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert (JENKINS und DE VRIES, 1968), wodurch entsprechend der Braggschen Gleichung der Winkel  $\theta$  eine Verschiebung erfährt: eine Schwankung der Raumtemperatur um  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  macht für Al  $K_{\alpha}$ I bei PE eine Peakdrift von  $0,14^{\circ} 2\theta$  aus, vgl. Fig. 8a. Zusätzlich zur Konstanthaltung der Raumtemperatur erweist sich eine Thermostabilisierung des Analysatorkristalls als notwendig. In der Werkstatt des Mineralogischen Institutes wurde in Zusammenarbeit mit den Herren E. Glauser und R. Schneider<sup>1)</sup> eine interne Thermostabilisierung entworfen und gebaut, vgl. Fig. 8b, welche die Temperatur auf etwa  $\pm 0,3^{\circ}/\text{Tag}$  konstant zu halten in der Lage ist, und insbesondere

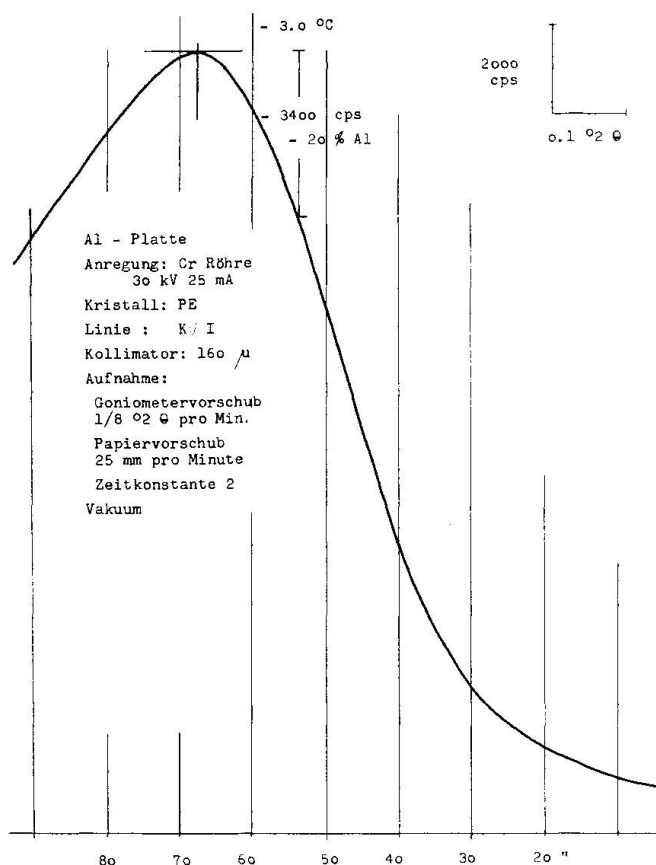


Fig. 8a. Peakdrift, bzw. Intensitätseinbuße für Al als Funktion der Raumtemperaturänderung im Winkelbereich  $2\theta$  144,2 bis 144,9°.

<sup>1)</sup> Den genannten Herren sei auch an dieser Stelle für ihre sorgfältige Arbeit gedankt.



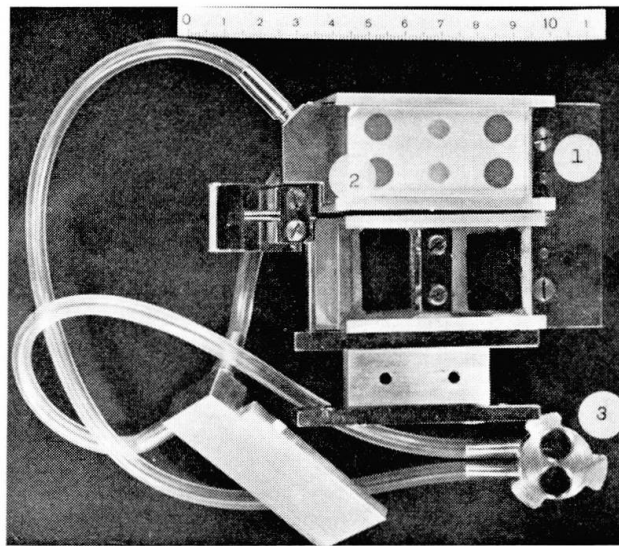


Fig. 8b: Thermostabilisierung des Kristallhalterschlittens:

- 1 Kristallhalterschlitten.
- 2 Stabilisierplatte im Schiebesitz unter Analysatorkristall.
- 3 Kupplungsstück (vakuumseitig) mit Ab- und Zuleitungen des internen  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ -Kreislaufes.

die Bewegung des Goniometers im Spektrometergehäuse nicht behindert. Das Wasserbassin für externe Kühlung des internen  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ -Kreislaufes, Heizspirale und Saugpumpe sind beim Pumpenstand des Spektrometer-teiles untergebracht; die Zuleitung des Kühlwassers für den externen Kreislauf erfolgt durch Abzapfen vor dem Generatorgehäuse.

Für die Bestimmung von Natrium und Magnesium ist eine gute Impulsausbeute besonders wichtig; gegenüber KAP erweist sich RbAP als nützlich, indem dieser für Na ungefähr doppelte Impulsraten liefert, vgl. Fig. 9.

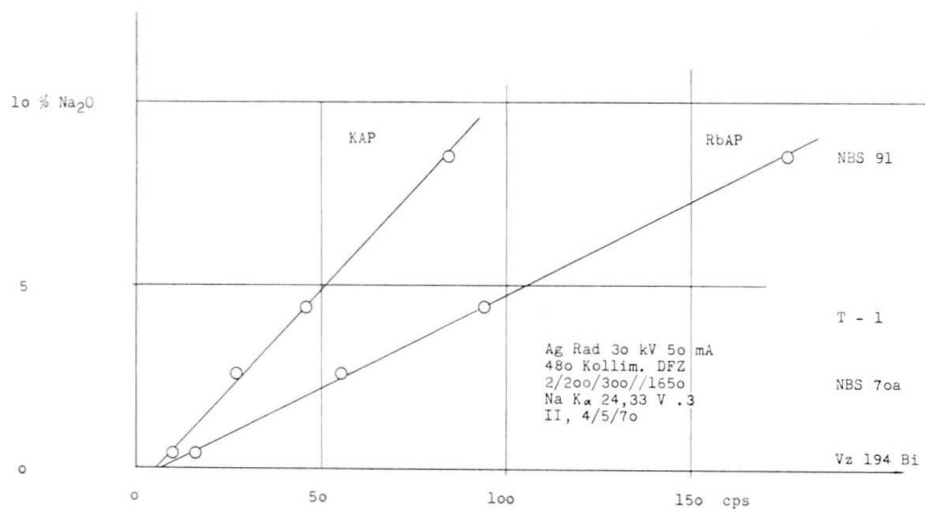


Fig. 9. Vergleich zweier Analysatorkristalle KAP-RbAP. Aufnahmen bei identischen Proben und Anregungsbedingungen.

### 2.2.3. Zähler

Die in Silikaten üblicherweise interessierenden Hauptkomponenten können mit einem Gasdurchflusszähler am empfindlichsten erfasst werden (Gas : Methan/Argongemisch); für schwere Elemente empfiehlt sich ein Szintillationszähler. Über die charakteristischen Eigenschaften orientieren u. a. die eingangs erwähnten Lehrbücher.

### 2.2.4. Impulshöhendiskriminierung

Wie erwähnt (S. 4), können gelegentlich geometrische Linienkoinzidenzen vorkommen. Falls zwei Linien zwar ähnliche Wellenlänge, aber verschiedene Energie besitzen, ist auch eine quantitative Analyse dank Verwendung eines Impulshöhendiskriminators noch möglich. Eine Übersicht über die entsprechenden apparativen Parameter gibt Fig. 10 (die Kreise beziehen sich auf experimentell bestimmte Werte; das Diskriminatorfenster wurde jeweils auf ca. 1/5 der Peakhöhe angesetzt).

Tabelle 5

Linie	(Å)	E (KeV)
Mg $K_{\alpha}$ I	9,890	1,253
La $L_{\beta}$ IV	9,836	5,041
Ag $L_{\gamma}$ III	9,936	3,743

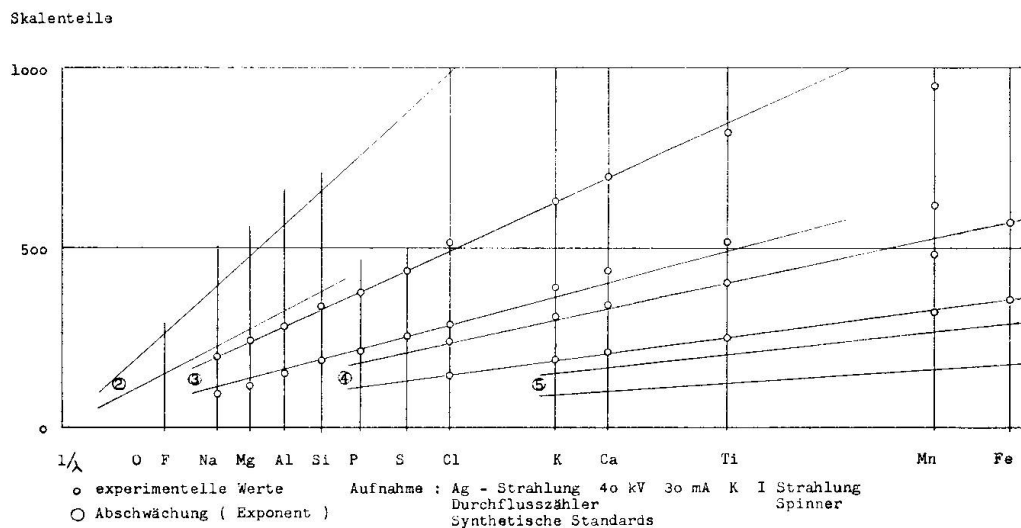


Fig. 10. Einstellung des Impulshöhendiskriminators für  $K_{\alpha}$ -Strahlungen einiger leichter Elemente. Angegeben ist die Lage des Diskriminatorfensters (Einstellung auf  $1/5$  der Peakhöhe) bei verschiedenen Abschwächungen.

### 2.2.5. Zählstrategie

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Höhe der Zählrate den apparativen Fehler  $\sigma$ , bzw. die Reproduzierbarkeit, bedingt. Da der analytisch zulässige

Fehler seinerseits von der Elementkonzentration und der Ordnungszahl des untersuchten Elementes abhängig ist, können über die notwendigen Messzeiten keine allgemein gültigen Aussagen gemacht werden, vielmehr richten sie sich nach der in Fig. 11 dargestellten Graphik. In der Praxis sind der Messzeit nach oben hin Grenzen gesetzt (Zeitaufwand, Apparatekonstanz); generell genügen Integrationszeiten von 40 bis 200 Sekunden.

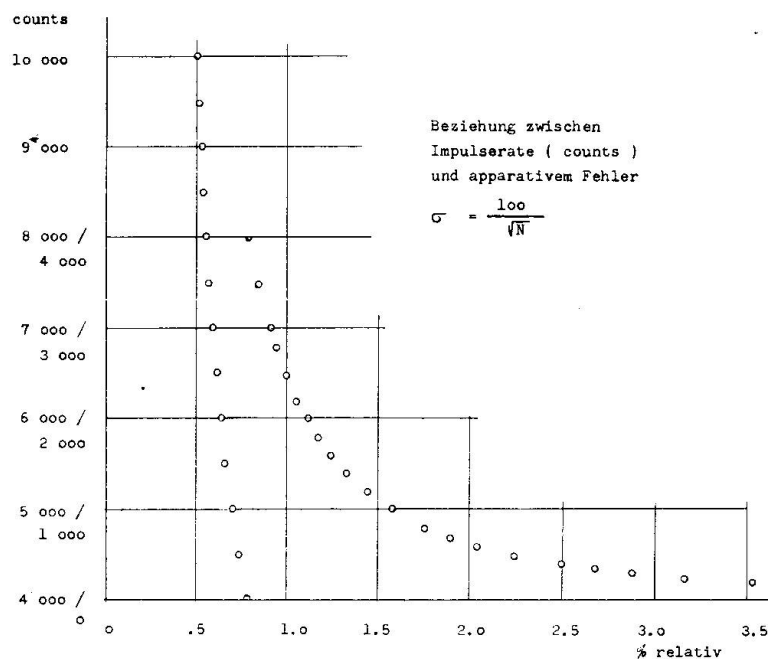


Fig. 11. Zur Abschätzung des apparativen Fehlers in Abhängigkeit der gemessenen Impulsrate.

### 2.2.6. Messvorgang

Eine Mess-Serie beginnt normalerweise mit einer Eichreihe von 4 bis 8 oder mehr Standards, die bei grösseren Analysenprogrammen in regelmässigen Abständen mitgemessen werden, um eine allfällige Apparatedrift festzustellen. Sobald die Standardproben aufgenommen sind, kann durch elektronische Regressionsrechnung die Kurvengleichung bestimmt, oder aber die Kurve direkt graphisch niedergelegt werden. Die Auswertung der durch eine elektrische Schreibmaschine ausgedruckten und im Laborjournal zusammen mit den Apparateparametern festgehaltenen Daten geschieht simultan mit den Messungen. Die einzelnen Hauptkomponenten folgen einander im Analysenverlauf serienweise – beginnend mit den schweren Elementen –, wobei die Standardproben von Fall zu Fall auf das Analysenproblem abgestimmt werden.

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen ist allgemein besser als der in der Analysensumme zum Ausdruck kommende Fehler von max. ca.  $\pm 1,5\%$ . In einzelnen Fällen zeigt die Analysensumme grössere Abweichungen; Präparation und Analyse werden dann wiederholt. Bei Substanzen extremer

chemischer Zusammensetzung bleibt mangels passender Standards gelegentlich ein Fehler bestehen: das bereits erwähnte Mineral Disthen ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) zeichnet sich durch einfachen chemischen Aufbau und ausgezeichnete Reinheit aus (Glühverlust  $< 0,2\%$ , keine feststellbaren Kationen als Hauptkomponenten ausser Si und Al). Allerdings sind die Absorptionsverhältnisse für Disthen besonders kritisch, vgl. Tab. 6: die im Periodensystem nebeneinander rangierenden Elemente Al und Si müssten theoretisch in der Art zueinander absorptiv in Wechselwirkung treten (vgl. Fig. 12), dass Al in Aluminium und Silizium schwach, Si in Aluminium dagegen sehr stark und in Silizium schwächer absorbiert, während Al andererseits durch das schwerere Si interelementär angeregt würde. Denn wo  $\lambda_{\text{Absorptionskante Y}} \geq \lambda_{\text{X}}$  ist, besteht die Möglichkeit, dass Element Y durch Element X interelementär angeregt wird.

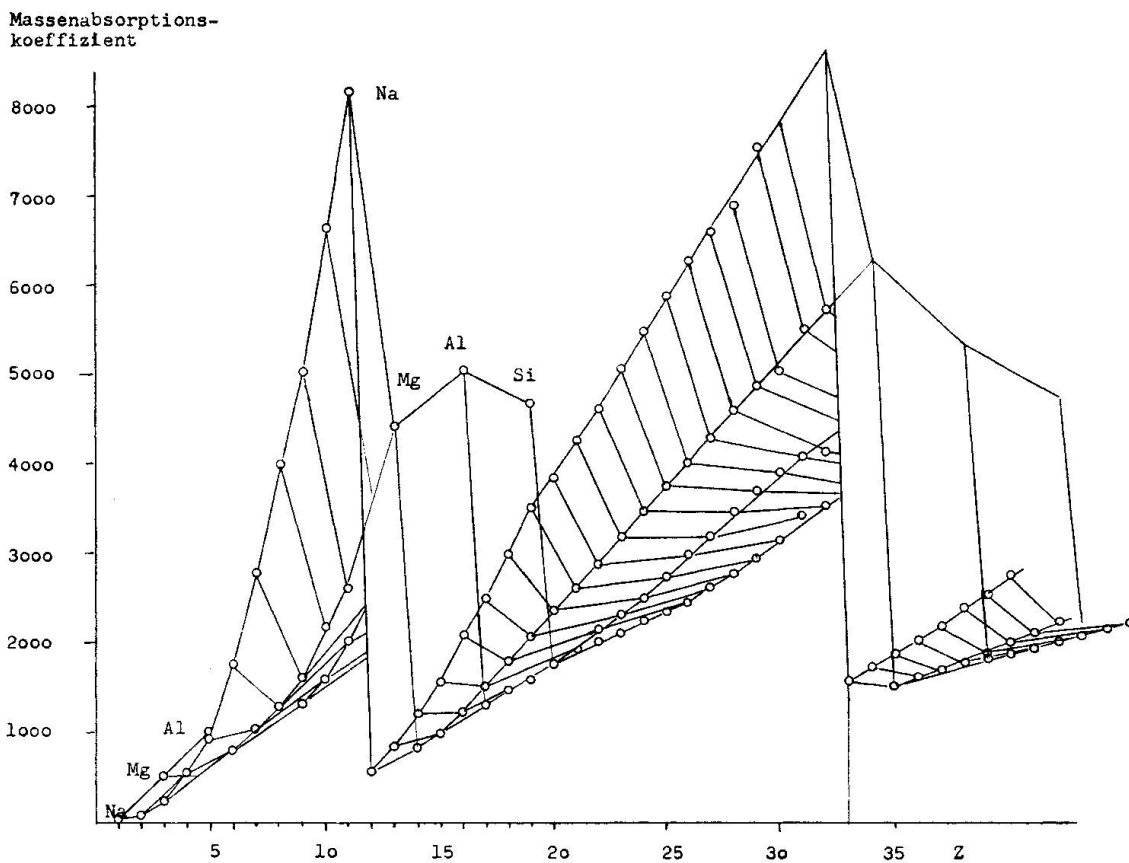


Fig. 12. Die Massenabsorptionskoeffizienten einiger leichter Elemente in Matrix mit  $Z=1$  bis 40.

Demzufolge müssten die gemessenen Impulsraten für Al zu hoch, jene für Si dagegen zu tief ausfallen. Tatsächlich aber beobachten wir für beide Elemente eine erhöhte Zählrate; mathematische Korrekturrechnungen ergaben kein befriedigendes Resultat.

Tabelle 6

Element	$\lambda$ Abs.k. $\gamma$ (Å)	$\lambda_x$ (Å)			Absorptionskoeffizienten		
		$K_{\alpha I}$	$K_{\alpha II}$	$K_{\alpha III}$	Matrix	Al	Si
Na	11,48						
K				11,22			
Mg	9,51						
Cl			9,46				
Al	7,95				330	480	1520
Si		7,13			3170	315	965
Si	6,75						
Ca			6,72				
Fe	1,74						
Ni		1,66					

### 3. ANWENDUNGSBEISPIELE ZUM BESCHRIEBENEN VERFAHREN

#### 3.1. Gesteinsanalyse

Noch immer ist die direkte Bestimmung der chemischen Komponenten eines Gesteins ein wesentliches Hilfsmittel zu seiner petrographischen Charakterisierung; besonderen Informationswert besitzen allerdings erst Serien von Gesteinsanalysen, die u. a. die Variationsbreite einzelner Elementkonzentrationen, Stoffwanderungen etc. verraten können.

Eine grössere Anzahl Gesteinsanalysen soll später publiziert werden; eine kleine Auswahl möge für viele stehen.

Wie oben erwähnt, ist die Beschaffung von gutem Standardmaterial schwierig. Zur Abklärung des bei unserem Analysenverfahren auftretenden Fehlers stellten wir aus chemisch bekannten Standardminerale verschiedene Gemische her, deren chemische Zusammensetzung der Variationsbreite der Hauptkomponenten in natürlichen Gesteinen entspricht. Die einzelnen Mischungen wurden routinemässig geschmolzen, tablettiert und analysiert; die Gegenüberstellung der rechnerisch ermittelten Hauptkomponentenanteile in Gewichtsprozenten mit den gefundenen Werten ist auf Tab. 7 I/II gegeben. Wie zu erwarten, ist die Korrelation zwischen berechneten und gefundenen Werten für das leichteste analysierte Element am schlechtesten. Andererseits darf man dieser Gegenüberstellung entnehmen, dass im Falle der hier untersuchten acht Hauptkomponenten der analytische Fehler im Rahmen der gestellten Anforderungen (vgl. Fig. 1) bleibt, und dass insbesondere Inter-elementeffekte ausgeschaltet scheinen (lineare Beziehung zwischen berechneten und gefundenen Werten).

Von früheren Mineralseparationen liegen im Magazin des Basler Mineralogischen Institutes einzelne Siebfraktionen von aufgearbeitetem Gesteinsmaterial vor. Mineralanalysen waren von diesem Material hergestellt worden, nicht jedoch Gesteinsanalysen. Es tauchte die Frage auf, ob einzelne Sieb-

Tabelle 7. *Mineralgemische: berechnete / gefundene Werte*

	<i>I. Berechnete Werte</i>								<i>Mischung (%)</i>			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	A	B	C	D
1	55,4	13,1	7,4	8,7	11,2	0,8	2,5	0,8	25	25	25	25
2	39,2	17,9	11,5	12,1	11,1	0,5	5,8	1,7	10	60	30	0
3	46,9	15,5	9,4	13,6	8,1	1,2	4,0	1,2	40	40	10	10
4	60,3	11,5	5,9	11,9	7,2	1,5	1,2	0,4	60	10	0	30
5	72,0	8,1	3,8	8,5	6,0	1,3	0,2	0,2	50	0	0	50
6	38,8	18,1	11,1	8,9	16,5	0,3	4,8	1,5	0	50	50	0

A = Hornblendestandard

B = Biotitstandard

C = Granat PvB 64 (76,2% Gross., 14,4% Andr., 6,0% Alm., 3,4% Pyr.)

D = Quarz 5 b

*II. Gefundene Werte*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
1	55,6	13,0	7,3	8,8	11,6	0,6	2,5	0,8
2	39,0	17,8	11,6	12,6	11,5	0,5	6,0	1,6
3	46,9	15,3	9,3	13,5	8,4	0,9	4,0	1,2
4	62,0	11,8	5,4	12,6	7,2	1,9	1,1	0,3
5	72,6	8,2	3,4	9,2	6,1	1,5	0,1	0,2
6	39,7	17,7	11,1	8,4	16,9	0,2	4,9	1,5

*III. Berechnete Korrelation zwischen I und II (r) und Steigung der Regressionsgeraden (m)*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
r	0,9988	0,9991	0,9995	0,9775	0,9996	0,9372	0,9999	0,9963
m	1,0203	0,9532	1,0692	1,0221	1,0349	1,2735	1,0511	0,9908

fraktionen noch repräsentativ für ein Gestein sind, oder ob eine Gesteinsanalyse nur an einem in globo vermahlenden Gesamthandstück ausgeführt werden darf – ob m. a. W. die chemische Variationsbreite der einzelnen Siebfraktionen dem Streubereich einer normalen Gesteinsanalyse entsprechen kann, oder nicht. Zur Abklärung dieser Frage wurde eine Gesteinsprobe von ca. 15 kg zertrümmert, gemahlen und einem äusserst schwachen Magnetfeld zur Entfernung der Mahlspänen ausgesetzt. Mittels eines Glasrohres entnahmen wir dem Gesteinsmehl durch wiederholtes Stechen eine Durchschnittsprobe (die Zulässigkeit dieses Verfahrens gegenüber dem sonst üblichen Splitting war zuvor abgeklärt worden) von ca. 10 g, die darauf im Achatbecher staubfein gemahlen und analysiert wurden, während der Rest des Gesteinsmehls gesiebt, und einzelne Fraktionen gesondert gemahlen und analysiert wurden, vgl. Tab. 8.

Da die Granulometrie der einzelnen Mineralpartner eines Gesteins durchaus nicht identisch, und ferner auch die Fragilität der verschiedenen Mineralklassen verschieden ist, wären an sich grössere Unterschiede bei den einzelnen Siebfraktionen zu erwarten.

Indessen lassen sich gesicherte Unterschiede gegenüber dem Muttergestein nur bei CaO und K<sub>2</sub>O beobachten; die Differenzen sind jedoch gering, so dass

Tabelle 8. Die einzelnen Siebfraktionen eines Gesteins (feink. mesokr. Biotit-Hornblende-gneis) im Verhältnis zum Gesamtgestein: die beobachteten Abweichungen der gemittelten Siebfraktionen gegenüber dem Gesamtgestein sind kleiner als die analytisch zulässige Streubreite des Gesamtgesteins selbst

Gestein normal präpariert	Siebfrak- tion 0,4 mm $\varnothing$	Siebfrak- tion 0,2 bis 0,4 mm $\varnothing$	Siebfrak- tion 0,1 mm $\varnothing$	Mittel aus 2-4	Nr. 5 auf 100% um- gerechnet	Nr. 1 auf 100% um- gerechnet	zulässige Abweichg. (Fig. 1)	beobachtete Abweichg. Nr. 6-7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	61,7	61,7	62,3	61,2	61,7	62,2	± 0,9	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	15,5	14,9	15,6	15,3	15,4	0,2	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,8	0,6	0,4	0,6	0,7		
FeO	5,4	4,7	5,0	5,0	4,9	4,9		
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,0
MgO	3,4	3,1	3,1	3,4	3,2	3,2	0,2	0,2
CaO	6,0	5,8	5,6	6,3	5,9	6,0	0,2	0,0
Na <sub>2</sub> O	3,4	3,2	2,9	3,6	3,2	3,2	0,2	0,2
K <sub>2</sub> O	2,1	2,4	2,5	1,9	2,3	2,3	0,1	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6		0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0		0,1
H <sub>2</sub> O	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4		0,0
Summe	99,7	99,3	99,1	99,6	99,3	100,0		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tot.	6,2	6,0	6,2	6,0	6,1	6,2	0,2	0,0

Tabelle 9. Labradorporphyrite Vogesen / Rossberg

	V 574 )	V 575 )	V 618a )	V 618b )	V 648b frisch	verw.	V 649 frisch	verw.
SiO <sub>2</sub>	50,4	57,1	53,1	54,3	53,4	53,5	52,8	52,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	16,6	18,0	18,0	19,5	19,3	18,4	18,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	3,7	2,3	3,4	3,4	3,6	2,5	4,3
FeO	5,8	4,1	4,8	3,9	3,0	2,8	3,7	2,8
MnO	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MgO	4,5	1,7	3,9	3,6	2,4	2,2	3,2	3,0
CaO	8,9	4,9	4,4	5,4	6,0	5,9	5,2	4,8
Na <sub>2</sub> O	3,2	3,6	4,9	3,4	3,4	3,5	4,1	4,2
K <sub>2</sub> O	2,1	3,8	3,4	3,3	4,6	4,6	4,3	4,1
TiO <sub>2</sub>	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	0,7	1,0	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
H <sub>2</sub> O	2,5	2,1	3,0	1,9	2,6	3,2	3,3	3,8
CO <sub>2</sub>	0,5	0,8	0,5	1,1				
S	99,9	100,2	100,0	99,7	100,0	99,9	99,1	100,2

\*) Vgl. WENK (1971): V 648b und 649 sind grobporphyritische Latite, die übrigen Gesteine Labradorit-Leukoandesite.

bei Verwendung aller drei Siebfraktionen im Falle des hier untersuchten Gesteins ein hinreichend guter „Gesteins“querschnitt entstehen dürfte. Freilich wären Spurenelementbestimmungen an diesem Material wohl kaum sinnvoll.

In einem anderen Fall sollten aus einem schlecht aufgeschlossenen Labradorporphyritstock Gesteinsproben untersucht werden, deren Frische zum Teil

etwas zweifelhaft schien. Um den Einfluss einer allfälligen Verwitterung abzuschätzen, stellten wir makroskopisch frischen eindeutig unfrische Proben aus demselben Gesteinskomplex gegenüber (Probenquantum je mindestens 5 kg); Tab. 9 gibt eine Übersicht über die Analysenwerte des untersuchten Materials. Die Gesamtstreuung der makroskopisch frischen Proben erweist sich als grösser als die jeweiligen Unterschiede zwischen „frischem“ und zugehörigem, eindeutig unfrischem Gestein (Ausgangsmaterial war Verwitterungskruste und Kern von kompakten, mindestens Halbmeter grossen Blöcken).

Tabelle 10. *Differenzen zwischen unverwittert/verwittertem Material*

Element	V 648b	V 649
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Angabe in Gewichtsprozenten	-0,2	-1,8
FeO	+0,2	+0,9
MgO	+0,2	+0,2
CaO	+0,1	+0,4
H <sub>2</sub> O	-0,6	-0,5

Hohe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Werte deuten demzufolge auf unfrisches Material hin.

Tabelle 11. *Feldspäte Kilimanjaro*

	1. 9. 71 Horombo Einzelkristall	2. 9. 71 Kibogipfel Einzelkristall	3. 9. 71 Kibogipfel Einzelkristall
SiO <sub>2</sub>	61,3	60,8	62,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,8	21,7	22,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,2	0,0
FeO	0,9	1,2	0,35
MnO	0,0	0,0	0,0
MgO	0,0	0,2	0,0
CaO	2,8	2,3	2,5
Na <sub>2</sub> O	7,2	7,5	7,6
K <sub>2</sub> O	4,1	4,2	4,1
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,3	0,2
H <sub>2</sub> O	1,9	0,7	0,7
Summe	100,4	99,4	99,75
Summe F <sup>1)</sup>	98,1	98,1	98,75
Si	11,242	11,188	11,260
Al	4,711	4,705	4,751
Fe <sup>+3</sup>	0,000	0,028	0,000
Fe <sup>+2</sup>	0,138	0,185	0,053
Mg	0,000	0,055	0,000
Ca	0,550	0,453	0,486
Na	2,559	2,674	2,674
K	0,959	0,986	0,950
Z	16,092	16,161	16,064
X	4,067	4,113	4,110
% Or	23,6	24,0	23,1
Ab	62,9	65,0	65,1
An	13,5	11,0	11,8

<sup>1)</sup> Summe der für die Berechnung der Feldspatformel herangezogenen Gewichtsprozent. Berechnung mittels Rechenprogramm auf Diehl-Combitron/S-Dilector.



### 3.2. Mineralanalysen

Der Hauptteil der bisher analysierten Mineralien (Hornblenden, Glimmer, Chlorite, Granate, Glaukophane, Feldspäte) wird andernorts publiziert werden. An dieser Stelle seien lediglich aus dem 1971 am Mt. Kilimanjaro gesammelten Material drei Feldspatanalysen vorgeführt. Es handelt sich um Anorthoklase aus den vermutlich quartären "rhomb porphyries" des Kibo. Nr. 1 stammt aus den Laven nördlich der Horombohütte (3900 m ü. M.), vgl. auch STERN, 1969; Nr. 2 und 3 vom Uhuru Peak (5895 m ü. M.), dem Gipfel des Kibo/Kilimanjaro. Nr. 3 ist die mit Magnetscheider und schweren Flüssigkeiten gereinigte Fraktion von Nr. 2. Das hier erstmals vorgelegte Material soll zu einem geochemischen Standard verarbeitet werden, da bisher Silikatstandards mit hohen Alkali- und Kalziumgehalten fehlen (vgl. Tab. 11).

Der Autor möchte folgenden Herren seinen Dank aussprechen: Prof. Dr. E. Wenk für die Möglichkeit, die umfangreichen Arbeiten, welche zur Formulierung des vorliegenden Berichts Anlass gaben, am Mineralogischen Institut der Universität Basel durchzuführen, Prof. Dr. H. Schwander für stetes Interesse und fruchtbare Diskussion, und stud. geol. M. Kristmann für die sorgfältige Ausführung präparativer Arbeiten.

### LITERATUR

SMPM = Schweiz. Mineral. u. Petrogr. Mitt.

- ADLER, I. (1966): X ray spectrometry. Eindhoven.
- AHRENS, L. H. and TAYLOR, S. R. (1961): Spectrochemical Analysis. A Treatise on the d-c Arc Analysis of Geological and Related Materials. London.
- BEAMAN, D. R. and ISASI, J. A. (1970): A critical examination of computer programs used in quantitative electron microprobe analysis. *Anal. Chem.* 42, 1540.
- BERTIN, E. P. (1970): Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York.
- BIRKS, L. S. (1969): X-Ray Spectrochemical Analysis. New York.
- DELALOY, M. (1969): L'analyse des roches silicatées par fluorescence des rayons X. C. rendu séances, SPHN Genève, NS, 4, 156.
- DE VECCHI, G., PICCIRILLO, E. e QUARENI, S. (1968): Contributo all'analisi rapida di rocce mediante fluorescenza ai raggi X. *Rendic. Soc. Ital. Mineral. Petrogr.* 24, 3.
- FAIRBAIRN, H. W. et al. (1951): A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. *US. Geol. Survey Bull.* 980.
- GABIS, V. et SICHÈRE, M.-C. (1970): Analyse des éléments majeurs des roches silicatées par spectrométrie de fluorescence X. *Bull. soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 386.
- HEVESY, G. VON (1932): Chemical Analysis by X-Rays and its Applications. New York.
- JENKINS, R. and DE VRIES, J. L. (1968): Practical X ray spectrometry. Eindhoven.
- KODOMA, K., BRYDON, J. E. and STONE, B. C. (1967): X-ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelemental effects by a computer method. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 649.

- MÜLLER, R. O. (1967): Spektrometrische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. München.
- NORRISH, K. and HUTTON, J. T. (1968): An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **33**, 431.
- RICHTER, P. (1968): Röntgenspektrometrische Bestimmung von  $K_2O$  und  $CaO$  an Gesteinsstandards – ein Beitrag zur Aufschlusstechnik. *Z. anal. Chem.* **233**, 340.
- (1968): New X-ray fluorescent data of silicate rock standards. *N. Jb. Mineral. Mh.* **7**, 209.
- SCHNEIDER, G. (1969): Ergänzungen zur Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse bei geochemischen Reihenuntersuchungen. *N. Jb. Mineral. Mh.* **11**, 504.
- SCHWANDER, H. (1960): Neue Anwendungen zur quantitativen spektrochemischen Bestimmung der Hauptkomponenten in Silikatgesteinen und -mineralien. *SMPM* **40**, 289.
- SCHWANDER, H. und STERN, W. (1969): Zur Analyse von Cordierit. *SMPM* **49**, 585.
- STERN, W. B. (1966): Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. *SMPM* **46**, 137.
- (1969): On the chemical composition of anorthoclase from Mt. Kibo/Kilimanjaro (Tanzania). *Contr. Mineral. Petrol.* **20**, 198.
- WELDAY, E. E., BAIRD, A. K., MCINTYRE, D. B. and MADLEM, K. W. (1964): Silicate sample preparation for light element analysis by X-ray spectrography. *Amer. Mineral.* **49**, 889.
- WILLGALLIS, A. und SCHNEIDER, G. (1969): Zur Präparation silikatischer Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse. *Z. anal. Chem.* **246**, 115.
- WENK, E. (1971): Bericht über die Exkursion der Schweiz. Mineralogischen und Petrographischen Gesellschaft in die Vogesen. *SMPM* **51**, 303.

Manuskript eingegangen am 30. Dezember 1971.