

Technical University of Denmark



Die Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse und ihre Anwendung bei geochemischen Untersuchungen in Grönland

Kunzendorf, Helmar

Publication date:
1973

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Kunzendorf, H. (1973). Die Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse und ihre Anwendung bei geochemischen Untersuchungen in Grönland. (Risø-M; No. 1610).

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Risø - M - 1610

Title and author(s) Radioisotope-Excited X-Ray Fluorescence Analysis and its Application to Geochemical Exploration in Greenland by H. Kunzendorf	Date May 1973 Department or group Electronics Department Group's own registration number(s)
pages + tables + illustrations	
Abstract The principles of X-ray fluorescence are briefly described. In particular, two methods of radioisotope X-ray fluorescence analysis are discussed: (a) radioisotope X-ray fluorescence analysis by means of portable apparatus incorporating scintillation or proportional counters and balanced differential X-ray filters, and (b) radioisotope X-ray fluorescence spectrometry by means of Si(Li) or Ge(Li) semiconductor detectors. For a portable radioisotope X-ray fluorescence analyser calibration curves were established for Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce, and Pb in rock powders, Ti, Zr, and Nb in plane cut rock surfaces, and Zr, Nb, and La+Ce in rock outcrops. Detection limits found from calibration data were 0.3% Cr, 0.06% Ni, 0.14% Cu, 0.14% Zn, 0.04% Zr, 0.07% Nb, 0.03% Mo, 0.02% La+Ce and 0.1% Pb in rock powders, 0.07% Ti, 0.4% Zr and 0.1% Nb in cut rock surfaces, and 0.14% Zr, 0.15% Nb and 0.16% La+Ce in rock outcrops. Values for the accuracy and the precision of these analyses are given. Special investigations include the dependence of the analytical result on the grain size of the sample material and experiments regarding the critical sample weight. Si(Li) and Ge(Li) X-ray spectrometers for the analysis of rock samples are described. Two methods of X-ray spectrum reduction carried out by means of a 32K computer were investigated: simple channel-by-channel in-	Copies to

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

tegration and least-squares fitting.

Calibration data on rock powders yielded for the Si(Li) X-ray spectrometer (1 mCi ^{109}Cd for excitation of characteristic X-rays) 23 ppm Rb, 110 ppm Sr, 69 ppm Zr, 206 ppm Nb, and 172 ppm Mo as detection limits for the analysis of rock powders. For plane cut rock surfaces and the Ge(Li) X-ray spectrometer (10 mCi ^{241}Am for excitation purpose) detection limits of 400 ppm Ce and 180 ppm Nd were obtained.

The influence of interferences on the analytical result such as overlapping of X-ray peaks, absorption of X-rays in the sample and grain-size effects are dealt with. Special emphasis is given to the correction of X-ray intensities by means of scattered X-radiation.

Portable radioisotope X-ray fluorescence analysers were applied in geochemical investigations of Zr, Nb, and La+Ce in a series of alkaline rocks of the Hímaussaḡ intrusion, South Greenland, of Mo in molybdenite-bearing rocks, and of Zr and La+Ce in sedimentary rocks from East Greenland.

Semiconductor X-ray spectrometers were used in the analysis of sediments from a stream draining the Hímaussaḡ intrusion, South Greenland, in the analysis of La, Ce, Ni, Cu, and Zn in stream sediments from East Greenland, and in investigations of Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr, and Nd in cut drill cores.

**DIE ISOTOP-RÖNTGENFLUORESZENZ
ANALYSE UND IHRE ANWENDUNG BEI GEO-
CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN
IN GRÖNLAND**

Von der
Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von
Diplom-Physiker Helmar Kunzendorf
aus Reischicht/Schlesien

Berichter: Professor Dr. G. Friedrich
Professor Dr.-Ing. H. Siemes

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist in der Elektronik-Abteilung der Atomenergiekommissionens Forsøgsanlæg Risø, Dänemark, in Zusammenarbeit mit der Abteilung für Angewandte Lagerstättenlehre im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Technischen Hochschule Aachen angefertigt worden.

Der Direktion von Risø, und insbesondere Herrn Civiling. J. Rasmussen (Leiter der Elektronik-Abteilung) bin ich für ihr förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Herr Professor Dr. G. Friedrich hat mich durch Diskussionen über die Analysenmethodik und die Methoden bei der geochemischen Exploration in dankenswerter Weise unterstützt.

Herrn Prof. Dr. H. Siemes danke ich für zahlreiche Ratschläge bei der Abfassung des endgültigen Textes.

Dem Grønlands Geologiske Undersøgelse (GGU, Direktor, Herr mag. scient. K. Ellitsgaard-Rasmussen), dem Institut für Petrologie der Universität Kopenhagen (Herr Prof. Dr. H. Sørensen) und der A/S Nordisk Mineselskab (Kopenhagen) gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung, die mir in den Geländesaisonen 1969, 1970 und 1971 geboten wurde.

Während seines Aufenthaltes in Dänemark hat mir Herr M. Sc. H. Woltenberg (Lawrence Berkeley Laboratory, USA) wertvolle Hinweise zur Analysetechnik und für die Geländearbeit gegeben, wofür ich mich herzlich bedanke.

Herrn mag. scient. J. Rose-Hansen (Inst. f. Petrologie, Univ. Kopenhagen) und Herrn cand. scient. B. L. Nielsen (GGU) gilt mein besonderer Dank für Diskussionen über die Geologie Grønlands.

Meinen Kollegen, Herrn Civiling. L. Løvborg und Herrn Civiling. E. M. Christiansen, danke ich für viele wertvolle Hilfeleistungen.

Für die Aufbereitung zahlreicher Proben und deren Analyse in der Chemie-Abteilung von Risø bedanke ich mich herzlich.

Technische Unterstützung erhielt ich in dankenswerter Weise von den Herren P. Sørensen, E. Johannsen und A. C. W. Peiding, von Frl. E. Jensen bei Zeichenarbeiten und Frau L. R. Jensen bei den Schreivarbeiten.

Inhaltsübersicht

	Seite
Einführung und Aufgabenstellung	1
Teil I Analysetechnik	
1. Methodik der Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse (IRFA)	5
1.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenz und der IRFA	5
1.2 Verwendung von radioaktiven Isotopen	8
1.3 Intensität charakteristischer Röntgenstrahlen	10
2. IRFA unter Verwendung von Röntgenfiltern (tragbare IRFA Geräte)	17
2.1 Meßprinzip	17
2.2 Verwendete Geräte	18
2.3 Meßtechnik	20
2.3.1 Einstellen der Meßkanäle	20
2.3.2 Vorbereitung der Proben und Probenmenge	22
2.4 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	27
2.5 Eichung der tragbaren IRFA Geräte	28
3. IRFA unter Verwendung von Halbleiterdetektoren	40
3.1 Halbleiter-Röntgenspektrometer	40
3.2 Auswertung der Röntgenspektren	42
3.2.1 Methode der kleinsten Quadrate	43
3.2.2 Integration fester Energieintervalle	44
3.3 Eichung der Instrumente	45
4. Interferenzen bei der IRFA	50
4.1 Überlappung von Röntgenlinien	50
4.2 Absorption von Röntgenstrahlen in der Probe	50
4.3 Einfluß der Korngröße	52
4.4 Methoden zur Unterdrückung von Interferenz-Effekten	57

Einführung und Aufgabenstellung

Seit 1965 wird die Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse (IRFA) als zerstörungsfreie Analysemethode bei geochemischen Untersuchungen verwendet.

Im kritischen Vergleich mit den neben naß-chemischen Analyseverfahren häufig benutzten Methoden wie Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS) und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) lassen sich folgende besondere Merkmale der IRFA hervorheben:

- 1) einfach zu bedienende Analysenapparate,
- 2) einfach auswertende Spektren (bei Röntgenspektren sind Energien und rel. Linienintensitäten nach einfachen physikalischen Gesetzen zu berechnen),
- 3) die Simultan-Analyse mehrerer Elemente in der Probe kann durchgeführt werden,
- 4) die Analysenzeiten sind geringer als 1 Minute, und
- 5) eine Analyse ohne Probenvorbereitung ist möglich.

Auffälliger Nachteil der IRFA ist die durch die geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlen bedingte, von der Analyse erfaßte dünne Probenschicht (vgl. Kapitel 2.3.2).

Die Nachweisgrenzen liegen bei etwa $10^{-3}\%$ und sind für die Zwecke der geochemischen Exploration in der Regel ausreichend.

Wie bei der vergleichbaren herkömmlichen Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) werden bei der IRFA Röntgenstrahlen zur Analyse verwendet. Die beiden Methoden unterscheiden sich dadurch, daß

- 1) bei der IRFA an Stelle der Röntgenröhre ein radioaktives Isotop der Dimension $1 \text{ cm } \varnothing \times 0,5 \text{ cm}$ mit nahezu konstanter Strahlungsintensität benutzt wird. Dadurch entfällt die für die Röntgenröhre notwendige

	Seite
Teil II Anwendungsbeispiele	
5. Anwendungen der IRFA bei geochemischen Untersuchungen in ausgewählten Gebieten Grönlands	62
5.1 Allgemeiner Überblick	62
5.2 Geochemische Untersuchungen im Bereich der Ilmaussaq Intrusion, Südgrönland	69
5.2.1 Geologisch-petrologischer Abriß	69
5.2.2 Mineralinhalt und Chemismus	71
5.2.3 Lagerstätten	76
5.2.4 Die Verteilung von Zr, Nb und La+ Ce in Gesteinen der Ilmaussaq Intrusion	77
5.2.4.1 Gesteine des Kvaneffjelds	78
5.2.4.2 Gesteine im südlichen Teil der Intrusion	86
5.2.5 Die sekundäre Dispersion von Zr und Nb in Flusssedimenten	94
5.2.6 Die Verteilung von Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr und Nd in Bohrkernen	96
5.3 Geochemische Untersuchungen in Ostgrönland	98
5.3.1 Geologischer Abriß	98
5.3.2 Bekannte Lagerstätten	100
5.3.3 Die Verteilung von Mo im Bereich der Mo-Lagerstätte Malmbjerg	101
5.3.4 Geochemische Untersuchungen auf Milne Land	103
5.3.5 Cu, Ni und Zn in Flusssedimenten des Curreholms Dal	108
6. Zusammenfassung	111
Literaturverzeichnis	114

Hochspannungs-Versorgung und die Wasserkühlung.

- 2) das bei der RFA verwendete Kristallspektrometer zur Zerlegung der Röntgenstrahlen nach Wellenlängen (Bragg-Reflektionen) bei der IRFA durch einen Kernstrahlungsdetektor (Ordnung der Röntgenstrahlen nach Energien) ersetzt ist.

Radioaktive Quelle, Probe und Detektor sind bei der IRFA kompakt angeordnet, sodaß die in der Regel um einen Faktor 100 geringere Intensität der Strahlung radioaktiver Isotope im Verhältnis zur Röntgenröhre völlig ausgeglichen wird.

Der erste Hinweis auf eine mögliche Verwendung von radioaktiven Isotopen bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse stammt von REIFEL (1955). Er übertrug das physikalische Prinzip der Röntgenröhre direkt auf kernphysikalische Verhältnisse: Betastrahlen (beschleunigte Elektronen in der Röntgenröhre) eines radioaktiven Isotopes erzeugen beim Auftreffen auf ein Target Bremsstrahlung und charakteristische Target-Röntgenstrahlung. Der Nutzeffekt dieser Umwandlung ist sehr gering: bei der Röntgenröhre werden beispielsweise nur etwa 1% der beschleunigten Elektronen in Röntgenstrahlung umgesetzt. Auf Grund der höheren Energien der Betastrahlen radioaktiver Isotope ist die Umwandlungsrate geringfügig grösser.

Als Strahlungsdetektoren für Röntgenstrahlen verwendete man schon in den ersten Geräten Proportionalzähler und Szintillationsdetektoren. Das relativ geringe Energie-Auflösungsvermögen dieser Detektoren umging man durch Verwendung der von ROSS (1926) vorgeschlagenen Röntgenfilter (s. Kapitel 2.3.1).

Aus der Vielzahl der Veröffentlichungen über Anwendungen dieser Analysentechnik sind folgende zu erwähnen: MELLISH und PAYNE (1962) bestimmten Mo in Stahl und berichteten über eine Nachweisgrenze für Mo von

O.1%. KÜHN (1962) und GORSKI (1963) beschrieben die IRFA und ihren generellen Anwendungsbereich, SEIBEL und LE TRAON (1963) analysierten Fe und Ca in Bohrkernen der Eiseners-Lagerstätten der Lorraine. UCHIDA et. al. (1965) verwendeten die IRFA-Technik bei der laufenden automatischen Kontrolle von Si, Al, Ca und Fe in einem Zementwerk.

BOWIE et al. beschrieben 1965 das erste tragbare IRFA Gerät, dem bald danach Entwicklungen sowohl englischer wie auch amerikanischer Firmen folgten (EKCO Electronics, England, Nuclear- Chicago, USA, u. a.) Der Einsatz tragbarer IRFA Geräte ist im Bergbau (COX, 1967), bei geochemischen Untersuchungen (GALLAGHER, 1969) und bei der Betriebs- und Prozesskontrolle (WATT, 1970) möglich, jedoch kann bei einem Meßvorgang in der Regel nur ein Element in der Probe bestimmt werden.

BOWMAN et al., verwiesen 1966 auf die mögliche Anwendung von Halbleiterdetektoren (Si(Li) und Ge (Li)) im Röntgengebiet (≈ 100 keV). Seit 1969 werden diese Detektoren serienmäßig hergestellt. Ihr Energie-Auflösungsvermögen ist vergleichbar mit dem der Kristallspektrometer. Röntgenfilter sind bei dieser IRFA Methode überflüssig. Im Gegensatz zu den tragbaren IRFA Geräten wird das gesamte Röntgenspektrum einer Probe zur Simultan-Analyse mehrerer Elemente in der Probe herangesogen.

Die meisten bisher veröffentlichten Arbeiten über die IRFA beinhalten spezifische Anwendungsgebiete wie z. B. die Bestimmung von Metallgehalten in pulverisierten Gesteinsproben. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen der IRFA zusammenfassend dargestellt. Außerdem werden besondere Probleme der Analyse mit IRFA Geräten untersucht. Das Hauptgewicht der Arbeit wurde dabei auf Untersuchungen gelegt, die den Einfluß bestimmter Parameter (Nachweisgrenzen, Genauigkeiten, Reproduzierbarkeit der Analysen und Interferenzen) der IRFA Methoden auf die Analyse verschiedenartig zusammengesetzter geologischer Proben herausstellen.

Resultate geochemischer Untersuchungen in Grönland unter Verwendung von tragbaren IRFA Geräten werden dazu benutzt, um Kriterien für die geochemische Exploration mit Hilfe dieser Geräte zu erarbeiten. Da Zr, Nb und die Elemente der Seltenen Erden durch die technologische Entwicklung besonders in der Reaktortechnik und der Raumfahrt nach 1945 stetig an Bedeutung gewonnen haben, wird deren Verteilung in Alkalisyeniten der Ilmaussaq Intrusion, Südrönland, besonders detailliert untersucht. In Risö entwickelte Methoden zur Auswertung von Röntgenspektren der IRFA mit Halbleiter-Röntgenspektrometern werden diskutiert. Die Methodik der Analyse von Flusssedimenten und Bohrkernen unter Benutzung eines Si(Li) Röntgenspektrometers wird beschrieben und mögliche andere Einsatzgebiete der IRFA Geräte bei der geochemischen Exploration aufgezeigt.

Teil I ANALYSENTECHNIK

1. Methodik der Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse

Eine Übersicht über die Röntgen-Spektralanalyse wird von JENKINS und DE VRIES (1967) gegeben. Eine ausführliche theoretische Behandlung der bei Arbeiten mit Röntgenstrahlen auftretenden Probleme findet man bei BLOCHIN (1957).

Nachstehend wird kurz auf die Entstehung des charakteristischen Röntgenspektrums und im weiteren dann auf typische Parameter der IRFA eingegangen.

1.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenz und der IRFA

Der physikalische Mechanismus, der zum Röntgenfluoreszenz-Prozess führt, ist gut bekannt (siehe SOMMERFELD, 1949).

Bei allen Atomen ist die K-Elektronenschale mit zwei Elektronen besetzt. Diese sind mit ganz bestimmten, für das jeweilige Element charakteristischen Energien (Bindungsenergie $E_{B,K}$) an den Atomkern gebunden. Für Elektronen, die in L- und M-Elektronenschalen aufgespalten sind, gilt ähnliches.

Beim Auftreffen ionisierender Strahlung (Alpha-, Beta- oder Gammastrahlen) mit Energien, die die Bindungsenergien der Elektronen an den Atomkern überschreiten, können Elektronen in äussere, nicht aufgefüllte Elektronenschalen oder in das Leitungsband gehoben werden. Innerhalb von etwa 10^{-9} sek findet eine Umordnung der Elektronenschalen des durch diesen Prozess ionisierten Atoms statt: Elektronen der äusseren Elektronenschalen füllen leere oder teilweise leere K-, L- oder M-Elektronenschalen auf. Die bei den Übergängen freiwerdende Energie (z. B. $E_{B,L} - E_{B,K}$ beim Übergang eines L-Elektrons zur K-Schale) wird als charakteristische Röntgenstrahlung ausgesendet (Röntgenfluoreszenz) oder zur Entfernung eines Elektrons aus äusseren Elektronenschalen benutzt (Auger-Effekt).

Den Gesetzen der Quantenmechanik folgend sind nicht alle Elektronenübergänge erlaubt. Es gelten die Auswahlregeln $\Delta l = 1$ und $\Delta j = 0, \pm 1$.

Dem Termschema für das als Beispiel angeführte Zr-Atom (Abb. 1) folgend, führen die Auswahlregeln für Elektronenübergänge zur Emission von 4 K-Röntgenlinien (Übergänge zur K-Elektronenschale): $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}$ und $K_{\beta 2}$. Bei der L-Röntgenstrahlung (Elektronenübergänge zur L-Schale) ist in der Regel mit mehr als 10 Röntgenlinien zu rechnen.

Das Intensitätsverhältnis der vier K-Röntgenlinien ist für alle Elemente des Periodischen Systemes eine charakteristische Grösse, die sich nur

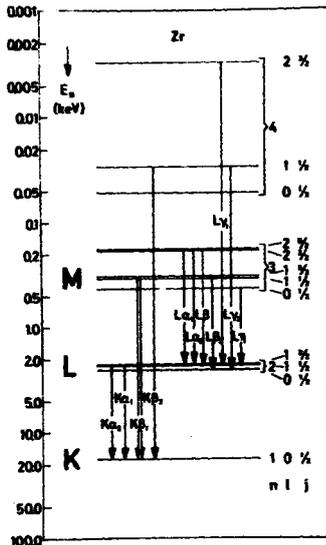


Abb. 1 Term-Schema für das Element Zr mit den möglichen Elektronenübergängen zur K- und einigen Übergängen zur L- Elektronenschale.

geringfügig mit steigender Ordnungszahl Z ändert. Für das mittelschwere Element Zr (Z = 40) gilt z. B. $I(K_{\alpha 1}) : I(K_{\alpha 2}) : I(K_{\beta 1}) : I(K_{\beta 2}) = 100 : 50 : 23 : 3,4$, während dieses Verhältnis sich für Ba (Z = 56) nur auf 100:52:28:6 vergrößert.

Mit steigender Ordnungszahl Z wächst die Röntgenfluoreszenz-Ausbeute ω_K für K-Röntgenstrahlen (Abb. 2). Für Elemente mit Z > 40 ist auch mit charakteristischer L-Röntgenstrahlung zu rechnen.

Die Gesamtintensität der K-Röntgenstrahlen ist von der Intensität der primären, anregenden Strahlung I_0 , der Fluoreszenz-Ausbeute ω_K , der Energiedifferenz von Primärstrahlung und Absorptionskanten-Energie für das zu untersuchende Element (je geringer diese Differenz ist, desto grösser

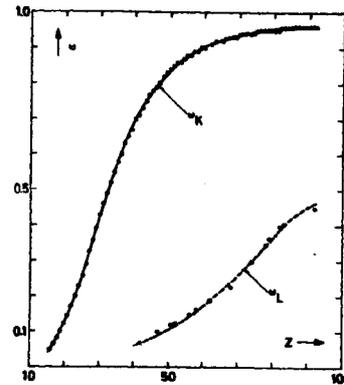


Abb. 2 Röntgenfluoreszenz-Ausbeute ω_K als Funktion der Ordnungszahl Z. Werte aus LEDERER et al. (1967).

ist die Wahrscheinlichkeit für den Röntgenfluoreszenz-Prozess) und der Anzahl der in der Probe zur Verfügung stehenden Atome abhängig. In der Regel sind I_0 , ω_K und Lage der Absorptionskanten bekannt. Die Intensität der charakteristischen K-Röntgenstrahlen eines Elementes ist daher nur von der Anzahl der Atome dieses Elementes in der Probe (z. B. Gewichtsprozent) abhängig. Sie kann deshalb zu Analyse Zwecken verwendet werden.

Ein IRFA-Analysengerät besteht aus:

- a) einer radioaktiven Quelle
- b) einer Detektor-Einheit
- c) einem Analysator.

Zur Analyse wird hauptsächlich die K-Röntgenstrahlung ausgenutzt.

Nach Art der verwendeten Strahlungsdetektoren unterscheidet man zwei IRFA Techniken:

- 1) IRFA mit NaJ(Tl) Szintillationsdetektoren oder Proportionalzählern und Röntgenfiltern (Abb. 3A), und

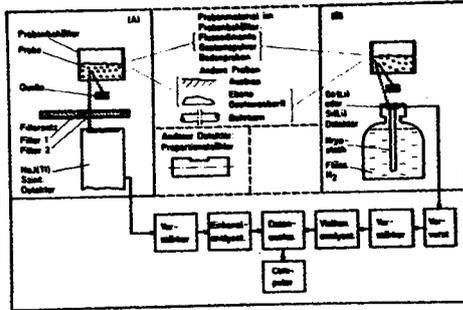


Abb. 3 Anordnung von Probe, Quelle, Röntgenfilter und Detektor bei tragbaren IRFA Geräten mit Röntgenfiltern (A) und Probe, Quelle und Detektor bei einem Halbleiter-Röntgenspektrometer (B). Mögliche geologische Proben und notwendige elektronische Komponenten für die IRFA Instrumente sind angedeutet.

2) IRFA unter Verwendung von Halbleiterdetektoren und Vielkanal -Analyser (Abb. 3B).

Kompakte Geräte vom Typ 3A mit Saintillationsdetektoren (Gewicht ca. 10 kg) können direkt im Gelände eingesetzt werden (tragbare IRFA Geräte mit Röntgenfilter). In der Regel wird mit ihnen nur ein Element per Messung bestimmt. Röntgenspektrometer mit Halbleiterdetektoren gestatten dagegen die Simultan-Analyse einer Reihe von Elementen in der Probe, indem das gesamte, mit einem einzigen radioaktiven Isotop angeregte Röntgenspektrum ausgewertet wird.

1. 2 Verwendung von radioaktiven Isotopen

Radioaktive Quellen zur Erzeugung charakteristischer Röntgenspektren haben zwei Forderungen zu genügen:

- 1) Aussendung niederenergetischer Photonen (< 100 keV) sehr nahe der Bindungsenergie ([∞] Absorptionskanten-Energie) der K- oder L-Elek-

tronen des zu untersuchenden Elementes, und

- 2) Halbwertszeit (HWZ) grösser als 0.5 Jahre.

Nach Art der Strahlungserzeugung gibt es drei Typen von Quellen:

- (a) Quelle-Target Anordnungen
- (b) Reine Gamma-Emitter
- (c) Bremsstrahlung-Quellen.

(a) Beim Quelle-Target Typ werden K-Röntgenstrahlen eines Targetmaterials durch Photonen einer Quelle mit grosser HWZ erzeugt. Bei der Quelle ²⁴¹Am/Rb produzieren z. B. ²⁴¹Am γ -Photonen Rb K-Röntgenstrahlen. Das Isotop ²⁴¹Am besitzt eine HWZ von 458 Jahren und ist daher besonders geeignet.

(b) Reine Gamma-Emitter (Quellen, die nur Röntgenstrahlen aussenden gehören zur gleichen Kategorie) für IRFA Zwecke existieren nur in begrenztem Umfang. Anwendungsbereiche und Charakteristika einiger dieser Isotope sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Isotop	Zerfallstyp	Strahlung und Typ der angeregten Photonen	Halbwertszeit	Anwendung IRFA-Quelle			Halbleiter-Abgemessene	
				Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor
²⁴¹ Am	Strahlung	5.9 MeV, 59.5 keV, 59.5 keV, 59.5 keV	458 a	Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor
²²⁶ Ra	α, γ	4.8 MeV, 4.8 MeV, 4.8 MeV, 4.8 MeV	1600 a	Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor
²²⁷ Ac	Strahlung	5.9 MeV, 59.5 keV, 59.5 keV, 59.5 keV	21.8 a	Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor
²²⁷ Am	α, γ	5.9 MeV, 59.5 keV, 59.5 keV, 59.5 keV	1600 a	Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor
⁶⁰ Co	Strahlung	1.3 MeV, 1.3 MeV, 1.3 MeV, 1.3 MeV	5.27 a	Quelle	Filter	Detektor	Quelle	Detektor

Tabelle 1 Charakteristika und Anwendungsbereiche radioaktiver Isotope bei der IRFA.

(c) Bei Bremsstrahlung-Quellen erzeugt ein unter Aussendung von Betastrahlen zerfallendes Isotop beim Auftreffen der Strahlung auf ein Target Bremsstrahlung und charakteristische Target-Röntgenstrahlung. Dieser Quellen-Typ wird nur noch selten benutzt, da große Targetstrahlen-Intensitäten hohe Quellenstärken erfordern und dann besondere Strahlenschutz-Vorkehrungen notwendig sind.

JAKLEVIC et al. (1971) haben auf die Verwendung von kompakten Röntgenröhren in Verbindung mit Halbleiter-Röntgenspektrometern hingewiesen. Zur Zeit existiert jedoch nur geringes Datenmaterial über Stabilität und Background-Strahlung dieser Röhren.

1.3 Intensität charakteristischer Röntgenstrahlen

Zur Abschätzung der Strahlungsintensität der charakteristischen Röntgenstrahlen lässt sich das Konzept der Röntgenfluoreszenz-Analyse (BLOCHIN, 1963, JENKINS und DE VRIES, 1967) direkt auf die IRFA übertragen.

Der vereinfachte Strahlengang für die in der IRFA am häufigsten verwendete geometrische Anordnung von Quelle, Probe und Detektor ist in Abb. 4 angedeutet.

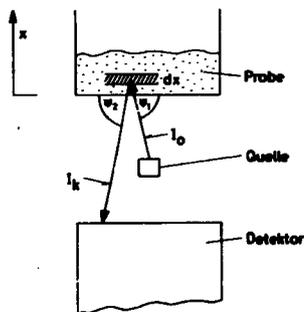


Abb. 4 Vereinfachter Strahlengang für ein IRFA Instrument. Dieser Strahlengang wurde in 3 Teile aufgespalten (Abb. 4a, b, c).

Im Folgenden sind:

- I_0 = Intensität der primären Strahlen bei Verlassen der Quelle
- I_1 = " " " " " Erreichen der Schicht dx
- I_2 = Intensität der in der Schicht dx erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlen des Elementes A
- I_3 = Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen nach Verlassen der Probe
- I_K = vom Detektor zu registrierende End-Intensität
- x = Richtung der Strahlung
- d = Dicke der Probe
- dx = dünne Probenschicht
- E_0 = Energie der Quellenstrahlung
- E_K = " " K-Röntgenstrahlung des Elementes A
- $\mu_M(E_0)$ = Massenschwächungskoeffizient der Quellenstrahlung im Probenmaterial M
- $\mu_M(E_K)$ = Massenschwächungskoeffizient der charakteristischen K-Röntgenstrahlung des Elementes A in der Probe M
- $\tau_K(E_0)$ = Photoabsorptionskoeffizient des Elementes A für die Quellenstrahlung
- r_K = Sprung des Massenschwächungskoeffizienten an der K-Absorptionskante des Elementes A
- ρ_M = Spez. Gewicht des Probenmaterials
- ω_K = K-Röntgenfluoreszenz-Ausbeute
- S_K = rel. Intensität der K-Röntgenlinien des Elementes A
- C_A = Konzentration des Elementes A in der Probe
- G = Geometriefaktor
- ϕ_1 = Eintrittswinkel der Quellenstrahlung in die Probe
- ϕ_2 = Austrittswinkel der charakteristischen K-Strahlung

Die vereinfachte Berechnung ergibt unter Benutzung der Formeln für ein kollimiertes Strahlenbündel:

- a) Vernachlässigt man die Schwächung der Primärstrahlung in Luft bis zum Erreichen der Probenoberfläche, so gilt für die Intensität I_1 der Quellenstrahlen bei Erreichen der dünnen Schicht dx (Abb. 4a):

$$I_1 = I_0 \exp \left\{ -\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin \phi_1} \right\} \quad (1)$$

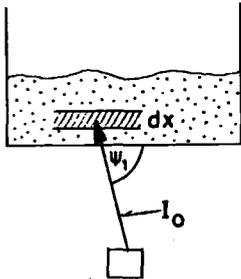


Abb. 4a

- b) Die Intensität I_0 , die in der Schicht dx erzeugten charakteristischen K-Röntgenstrahlen des Elementes A (Abb. 4b) ergibt sich zu

$$I_2 = I_1 \cdot C_A \cdot \rho_M \cdot \left(1 - \frac{1}{r_K}\right) \cdot \tau_K(E_0) \cdot u_K \cdot S_K \cdot \frac{1}{\sin \phi_1} dx \quad (2)$$

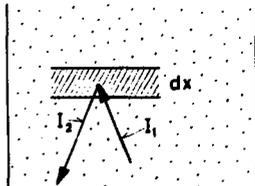


Abb. 4b

- c) Nach Verlassen der Probe ergibt sich für diese charakteristischen Röntgenstrahlen die Intensität

$$I_3 = I_2 \cdot \exp \left\{ -\mu_M(E_K) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin \phi_2} \right\} \cdot G \quad (3)$$

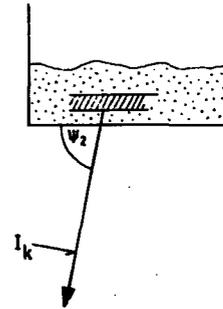


Abb. 4c

Zusammengefasst erhält man:

$$dI_K = G \cdot I_0 \cdot C_A \cdot \rho_M \cdot \tau_K(E_0) \cdot u_K \cdot S_K \cdot \frac{1}{\sin \phi_1} \cdot \exp \left\{ -\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin \phi_1} - \mu_M(E_K) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin \phi_2} \right\} \cdot \left(1 - \frac{1}{r_K}\right) \cdot dx \quad (4)$$

Die Integration von $x=0$ bis $x=\infty$ führt zu

$$I_K = I_0 \cdot G \cdot u_K \cdot S_K \cdot \tau_K(E_0) \cdot \left(1 - \frac{1}{r_K}\right) \cdot \frac{C_A \cdot \rho_M \cdot \frac{1}{\sin \phi_1}}{\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{1}{\sin \phi_1} + \mu_M(E_K) \cdot \rho_M \cdot \frac{1}{\sin \phi_2}} \quad (5)$$

Vereinfacht gilt:

$$I_K = K_1 \cdot \frac{C_A}{\mu_M(E_0) + K_2 \cdot \mu_M(E_K)} \quad (6)$$

mit

$$K_1 = I_0 \cdot G \cdot \omega_K \cdot S_K \cdot \tau_K \cdot \left(1 - \frac{1}{r_K}\right) \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} \quad (8)$$

Wie aus Gl. (6) zu ersehen ist, weisen die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen I_K und die Elementkonzentration C_A keine lineare Abhängigkeit auf. Vielmehr ist der Einfluß des Massenschwächungskoeffizienten des Probenmaterials ausschlaggebend für die Größe der Intensität I_K der charakteristischen Röntgenstrahlen. Theoretisch gegebene End-Intensitäten I_K und experimenteller Befund stimmen in der Regel nur grössenordnungsmässig überein.

Die experimentell bestimmten Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlen weisen ausserdem Anteile von Strahlung auf, die in der Probe gestreut wurde:

- (1) elastische oder klassisch an gebundenen Elektronen gestreute Photonen (kohärente Streustrahlung),
- (2) inelastisch an als frei betrachteten Elektronen gestreute Photonen (inkohärente Streustrahlung, Compton-Effekt).

Sowohl Photoabsorptionskoeffizienten τ wie auch die Streukoeffizienten σ_{ic} (für inkohärente Streuung) und σ (Summe der Streukoeffizienten für kohärente und für inkohärente Streuung) variieren stark mit der Energie E der Photonen und der Ordnungszahl Z des schwächenden Mediums. Für schwere Elemente (z. B. Pb, $Z=82$, Abb. 5a) dominiert der Photoabsorptionskoeffizient τ über den Streukoeffizienten σ . Für leichte Elemente (z. B. Al, $Z=13$, Abb. 5b) ist σ im Röntgengebiet (0-80 keV) grössenordnungsmässig mit τ vergleichbar.

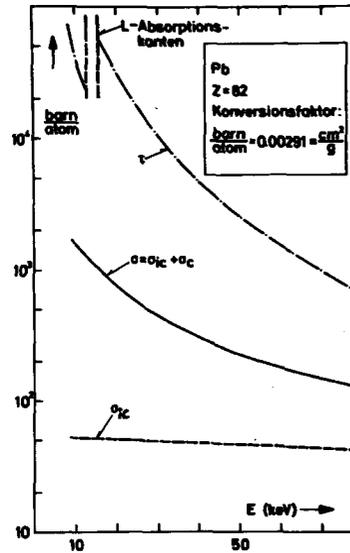


Abb. 5a Photoabsorptions- (τ), totaler Streu- (σ) und inkohärenter Streu-Koeffizient (σ_{ic}) in Abhängigkeit von der Energie E für das schwere Element Pb. σ_c ist der kohärente Streukoeffizient.

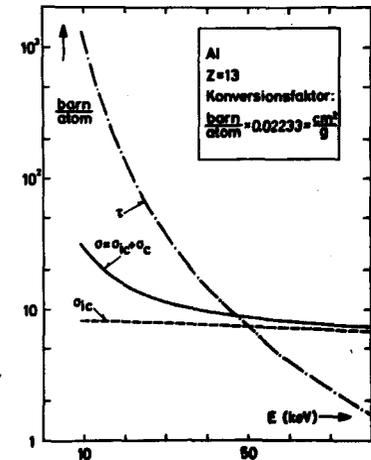


Abb. 5b Photoabsorptions- (τ), totaler Streu- (σ) und inkohärenter Streu-Koeffizient (σ_{ic}) in Abhängigkeit von der Energie E für das leichte Element Al.

Da Gesteinsproben zum grössten Teil aus leichten Elementen (O, Si, Al) aufgebaut sind, ist bei der IRFA von Gesteinsproben die Streustrahlung in jedem Fall zu berücksichtigen, und besonders der Beitrag der inkohärent gestreuten Strahlung muß abgeschätzt werden. Bezeichnet man mit E_0 (in MeV) die Energie der Quellenstrahlen, so ergibt sich für die Energie der inkohärent gestreuten Photonen in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϕ_2

$$E_C = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{0.511} (1 - \cos \phi_2)} \quad (9)$$

Eigene Untersuchungen zeigen, dass besonders die in den Detektor zurückgestreute Quellenstrahlung entscheidenden Einfluß auf die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen hat.

Im Röntgenspektrum einer Probe, die nur La als Spurenelement enthält (Matrix: Gemisch aus gesteinsaufbauenden Oxiden), sind Grösse und Energieverteilung von sowohl gestreuter Quellenstrahlung wie auch gestreuter K-Röntgenstrahlung ersichtlich (Abb. 8).

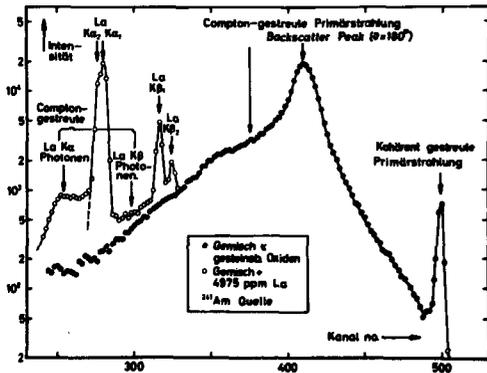


Abb. 8 Charakteristische Röntgenstrahlung des Elementes La in einem künstlichen Gestein (bestehend aus gesteinsaufbauenden Oxiden) und Anteil der Streustrahlung am Röntgenspektrum.

2. IRFA unter Verwendung von Röntgenfiltern (tragbare IRFA Geräte mit Röntgenfilter)

2.1 Messprinzip

Die Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse wurde von BRUNNER (1967), CLAYTON und CAMERON (1967) und CLAYTON (1971) detailliert beschrieben. Charakteristisches Merkmal von Szintillationsdetektoren und Proportionalzählern (Xe oder Ar als Füllgas) im Energiebereich 0 - 80 keV ist ihre grosse Ansprechwahrscheinlichkeit (ca. 100%) für Röntgenstrahlen. Das Energie-Auflösungsvermögen ist dagegen selten besser als 15% für Cu K_{α} - Strahlen. K_{α} - und K_{β} -Strahlen eines Elementes und K_{α} -Linien benachbarter Elemente können in diesem Falle nicht voneinander getrennt werden. Bei der Analyse von Gesteinsproben sind deshalb zur Zerlegung des Röntgenspektrums in die einzelnen Komponenten Röntgenfilter notwendig. Das Prinzip der Röntgenfilter ("balanced X-ray filters" in der engl. Literatur) sei hier am Beispiel des Elementes Zr erklärt (Abb. 7).

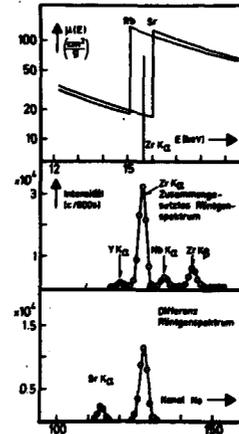


Abb. 7 Massenschwächungskoeffizient $\mu(E)$ für die Elemente Rb und Sr in Abhängigkeit von der Energie E in der Nähe der Energie der Zr K_{α} -Röntgenstrahlung (obere Figur). Röntgenspektrum einer Probe mit Y, Zr und Nb, angeregt mit ^{109}Cd (mittleres Bild). Differenz-Röntgenspektrum (das Röntgenspektrum durch das Rb-Filter subtrahiert vom Röntgenspektrum durch das Sr-Filter) der gleichen Probe (unteres Bild).

Die Energie der Zr K α - Strahlen (15.75 keV) liegt zwischen den Absorptionskanten-Energien der Elemente Rb (15.2 keV) und Sr (16.1 keV). Beide Kanten definieren daher ein Passband für die Zr K α -Strahlen (oberste Figur in Abb. 7). Die Dicke von zwei Filtern (dünne Folien) aus beiden Materialien wird so aufeinander abgestimmt, daß die Absorption für Röntgenstrahlen mit Energien grösser oder kleiner als die Passband-Grenzen ungefähr gleich ist. Die Differenz-Intensität (erst das Sr- und dann das Rb-Filter benutzt), stammt fast ausschliesslich von der Zr K α -Strahlung (unterste Figur in Abb. 7).

Zu Analysenzwecken schaltet man den Filtersatz zwischen Quelle und Detektor (s. Abb. 3A).

2.2 Verwendete Geräte

Folgende Instrumente wurden benutzt:

- 1) eine einfache Labor-Anordnung mit Xe-gefüllten Proportionalzähler als Strahlungsdetektor,
- 2) eine IRFA Sonde (NE Sonde, Nuclear Enterprises Ltd., Schottland), gekoppelt zu einem Gamma-Spektrometer (LØVBORG, 1967) und
- 3) ein kommerzielles, tragbares IRFA Gerät (Mineral Analyser, Ekco Electronics Ltd., England).

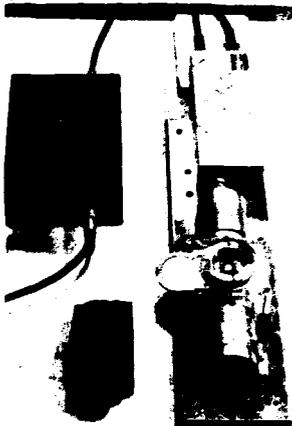


Abb. 8 IRFA Anordnung mit Xe-gefülltem Proportionalzähler, Quelle und Röntgenfilter-Satz.

(1) Die Anordnung mit Proportionalzähler (Abb. 8) enthält eine kombinierte Quellen- und Probenhalterung aus Plexiglas. Sie ist direkt über dem Be-Fenster des Proportionalzählers montiert. Zwischen Quelle und Detektorfenster kann der Röntgenfilter-Satz in 2, für eine Einzelanalyse notwendige, Stellungen gebracht werden. Die Energie-Auflösung des Proportionalzählers beträgt ca. 18% für Cu K α -Strahlen. Die hier beschriebene Anordnung diente als Prototyp für geochemische Untersuchungen von Gesteinsoberflächen und wurde nur im Labor verwendet. Deshalb wurde zum Betrieb Standard-Elektronik für kernphysikalische Messungen benutzt: ein Verstärker mit Möglichkeiten der Pulsformung, ein Einkanal-Analysator und eine Zähl-Einheit. Typische Analysezeiten waren 200 sek.

(2) Das IRFA Gerät, aus NE Sonde und transportablem Gamma-Spektrometer bestehend (Abb. 9), enthält im Sondenteil die radioaktive Quelle, Röntgen-



Abb. 9 IRFA-Sonde, zu einem tragbaren Gamma-Spektrometer gekoppelt, beim Einsatz in Grönland (Photo H. Bohse).

filter-Satz und einen 2 mm dicken NaJ(Tl)Szintillationsdetektor. Ein transportabler Einkanal-Analysator, in der Regel bei der U-Prospektion benutzt, wurde zur Sonde gekoppelt. Zählraten durch beide Röntgenfilter wurden durch ein Ratemeter registriert und über ein mechanisches Zählwerk im Analysator ausgelesen. Typische Analysezeiten waren 60 sek. Auf Grund des grossen Gewichtes des Einkanal-Analysators (ca. 25 kg) ist die Anwendung dieser Gerätekombination auf mehr zugängliche Gebiete Grönlands begrenzt.

(3) Der Mineral Analyser der Firma Ekco (Abb. 10) besteht aus zwei Teilen: der Sonde und dem Analysator. Die Sonden-Einheit ist ähnlich wie die NE-Sonde aufgebaut. Der Analysator ist mit einem elektronischen digitalen Zählwerk ausgestattet, das Direkt-Ablesung der Differenz Zählrate (DCR) durch beide Filter ermöglicht. Eine aufladbare Batterie versorgt das Instrument für 5 Stunden (in neueren Geräten 10h) mit den zum Betrieb notwendigen Spannungen. Das Gesamtgewicht des Instruments beträgt ca. 8 kg, die Analysezeit ca. 30 sek.

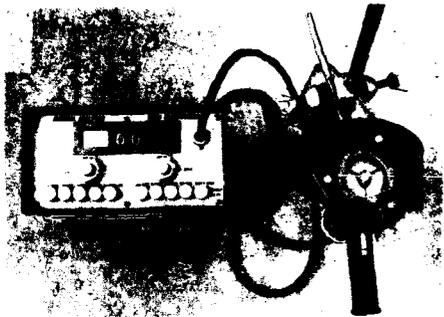


Abb. 10 Mineral Analyser (Ekco) bestehend aus Sonde im Stativ und Analyser.

2.3 Meßtechnik

2.3.1 Einstellen der Meßkanäle

Die Einstellung der Messkanäle ist für die einzelnen IRFA Instrumente mit Röntgenfiltern unterschiedlich. Im Labor wurde für die unter 2.2 beschriebene Labor-Anordnung mit Hilfe eines Vielkanal-Analyseurs das Röntgenfluoreszenzspektrum der zu untersuchenden Probe mit dem zu bestimmenden Element (z. B. Zr) aufgenommen und dann ein Zählkanal aus dem Röntgenspektrum ausgewählt (Abb. 11).

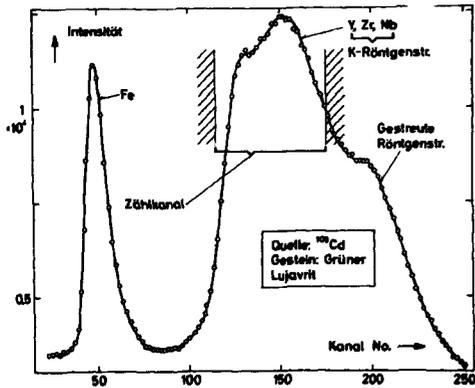


Abb. 11 Röntgenspektrum einer Gesteinsprobe aufgenommen mit der Labor-Anordnung mit Proportionalzähler und einem Vielkanal-Analyser. Der gewählte Zählkanal ist schraffiert angedeutet.

Das Röntgenspektrum des Gerätes mit der NE Sonde (Abb. 12) wird manuell durch Verschieben eines schmalen Diskriminatorfensters erhalten (Erhöhung des Verstärkungsfaktors oder der am Detektor liegenden Hochspannung). Ein Zählkanal wird dann für das zu untersuchende Element (z. B. La+Ce) fixiert:

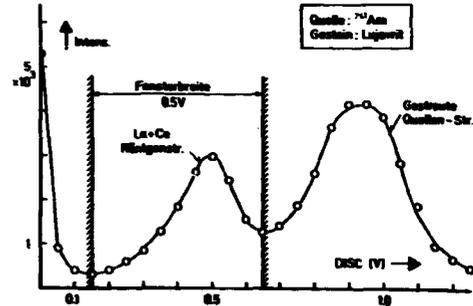


Abb. 12 Bestimmung des optimalen Zählkanales (Fensterbreite) für das Gerät mit NE-Sonde und tragbarem Gamma-Spektrometer.

Der Ekco Mineral Analyser arbeitet nach folgendem Prinzip. Er besitzt keinen "sliding channel"-Analyser, d. h. kein verschiebbares schmales Diskriminatorfenster. Durch Regulierung der am Detektor liegenden Hochspannung wird das Röntgenspektrum schrittweise an einem Zählkanal kon-

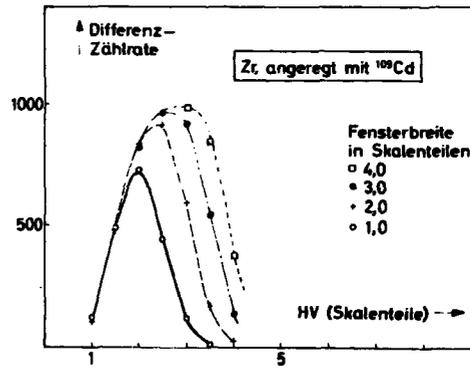


Abb. 13 Einstellung des Zählkanales beim Mineral Analyser.

stanter Breite vorbeibewegt und die Differenz-Zählrate durch den Röntgenfilter-Satz notiert. Kurven mit der Hochspannung (HV) als Abszisse und der Differenz-Zählrate (DCR) als Ordinate für verschiedene Kanalbreiten (DISC) können gezeichnet werden (Abb. 13). Optimale Einstellung ergibt sich aus dem Wert für das erstmals auftretende Maximum der Kurven vor Erreichen des eigentlichen Plateauwertes (z. B. HV = 2.5 Skalenteile (SKT) und DISC = 2.5 SKT für Zr in Abb. 13).

2.3.2 Vorbereitung der Proben und Probenmenge

Generell werden bei der Röntgenfluoreszenz Analyse Elementkonzentrationen in flüssigen, festen oder pulverisierten Proben bestimmt. Die Probenaufbereitung spielt daher eine besondere Rolle (CROKE und KILLY, 1967, VOLBORTH, 1969). Zur Unterdrückung von Interferenz-Effekten (Abschnitt 4) wird bei der RFA von pulverisierten Proben das Probenmaterial mit verdünnenden Stoffen (z. B. Borax) gemischt, geschmolzen oder zu Briquets gepresst.

Mit IRFA Geräten können Gesteinsoberflächen ohne besondere Vorbereitung analysiert werden. Auf Grund der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (bis zu einigen mm) ist es jedoch notwendig, möglichst ebene und nicht verunreinigte Flächen zur Analyse zu verwenden. Verschmutzungen (Flechten, Moos o. a.) können das Meßresultat beträchtlich verfälschen.

Bei der Analyse von Gesteinsoberflächen mit IRFA Geräten im Labor wurden durchgesägte Handstücke direkt auf die Sondenöffnung des Gerätes gelegt. Der Relief-Effekt ist in diesem Falle sehr klein und kann vernachlässigt werden.

Beim tragbaren IRFA Gerät mit Röntgenfilter werden Oberflächen- Ungenauigkeiten (Relief) durch drei Auflagestützen an der Sonde ausgeglichen. Dadurch ändert sich die Differenz-Zählrate im Abstandsbereich Probe-Sonde von 2 bis 5 mm nicht mehr als 10% (Abb. 14).

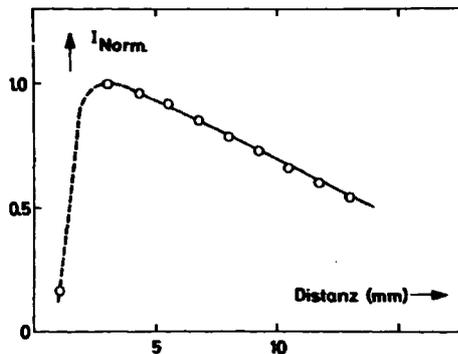


Abb. 14 Abhängigkeit der normierten Differenz-Zählrate I_{Norm} vom Abstand Quelle-Probe beim tragbaren IRFA Gerät (Mineral Analyser).

Messungen von homogenen Gesteinen mit feinem Korngefüge sind besonders repräsentativ, da alle Minerale gleichmäßig zum bestrahlten Messareal beitragen. Die Oberflächenmessung verschiedener Regionen der Gesteinsprobe liefert in diesem Falle ähnliche Analysenergebnisse. Zur Festlegung von Durchschnittsgehalten in diesen Gesteinen sind in der Regel nur wenige Messungen mit dem IRFA Gerät notwendig. Für Gesteine mit inhomogenem Aufbau und grobem Korngefüge erhöht sich die Zahl der notwendigen Messungen. Genaue, allgemein gültige Angaben über die Anzahl der erforderlichen Messungen für unterschiedliche Gesteinsarten, z. B. pegmatitische Gesteine oder Gang-Gesteine, sind nicht möglich. Die mineralogische Beschaffenheit der Gesteinsprobe wurde daher jeweils gesondert berücksichtigt, da für jeden Gesteinstyp ganz bestimmte Eichkurven erforderlich sind (vg. Kapitel 2.3.4).

In die Kategorie der unbearbeiteten, nicht aufbereiteten Proben gehören auch Flusssedimente und Schwermineral-Konzentrate. Beim Analysieren dieser Art von Proben und von pulverisierten Gesteinen wurde darauf geachtet, daß die Korngrößen-Verteilungen der einzelnen Proben ähnlich waren (vgl. Kapitel 4.3). In Flusssedimenten (Abb. 15a) variierten die Korngrößenverteilungen nur geringfügig (Probername mit dem Sieb).

Ähnliches wurde für pulverisierte Gesteinsproben gefunden (Abb. 15b und c).

Das Gesteinspulver oder die Flusssediment-Probe wurde zwecks Untersuchung mit dem IRFA Gerät direkt in einen Probbehälter gefüllt. Kompression des Probematerialies wurde nach Möglichkeit vermieden. Rütteln der Probe im Behälter (leichte Kompression) führte nur zu geringfügigen

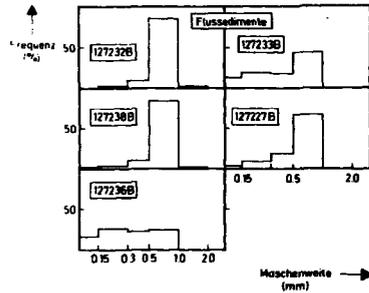


Abb. 15a
Korngrößen-
Verteilung in
einigen Fluss-
sedimenten
von Grönland.

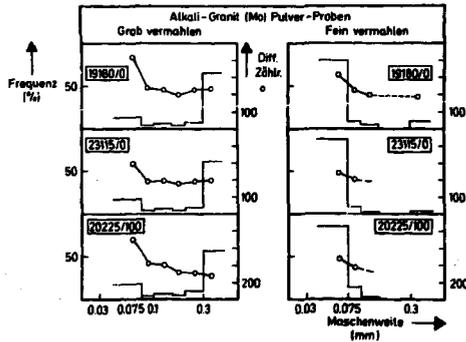


Abb. 15b
Korngrößen-
Verteilung in
grobvermahl-
tem und fein-
vermahltem
Alkali-Granit.
Die Mo Differenz-
Zählrate der einzelnen
Fraktionen ist
als zusätzliche
Vergleichsgröße
angeführt.

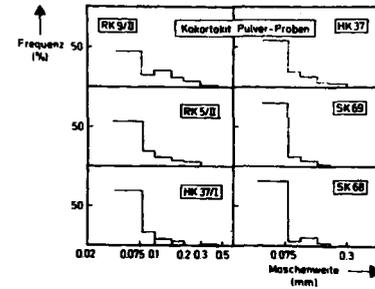


Abb. 15c Korngrößen-Verteilung in feinvermahltem Kakortokit-Proben (s. Abschnitt 5. 2)

Element	μ / ρ (cm^2/g)	$X_{\text{Krit.}}$ (50% Abs.) (mm)	$W_{50\%}$ (g)
Cr	103	0.024	0.25
Ni	57	0.044	0.46
Cu	48	0.053	0.55
Zn	39	0.065	0.67
Zr	6.6	0.387	4.02
Nb	5.8	0.441	4.58
Mo	5.0	0.512	5.30
La + Ce	0.87	2.9	30.0
Pb	0.24	10.7	38.6

Tabelle 2 Dicke der angeregten Probenschicht X_{Krit} und Probenmenge $W_{50\%}$ unter Annahme von 50% Absorption für die Elemente von Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce und Pb in Granit.

Änderungen der Differenz-Zählraten (<2%).

Die notwendige Probenmenge G_n für die Analyse von pulverisierten

Gesteinsproben mit IRFA Geräten ist bei den festen Dimensionen der Probenbehälters (ca. 71 mm Ø) nur vom Gesteinstyp abhängig. In Tabelle 2 sind notwendigen Probenmengen für Granit zusammengestellt.

Bezeichnet man mit x_{krit} (Abs) die Dicke der Probenschicht, die zu einer bestimmten Absorption Abs gehört, so ergibt sich $x_{krit} = -\ln(Abs) / \mu_M \cdot \rho$. Darin bedeuten μ_M der Massenschwächungskoeffizient des Probenmaterials und ρ das spez. Gewicht (z. B. 2.6 g/cm³ für Granit). Die notwendige Probenmenge G_n ergibt sich aus $G_n = F \cdot \rho \cdot x_{krit}^2$ mit F als der Fläche des Probenbehälters (ca. 38.5 cm²).

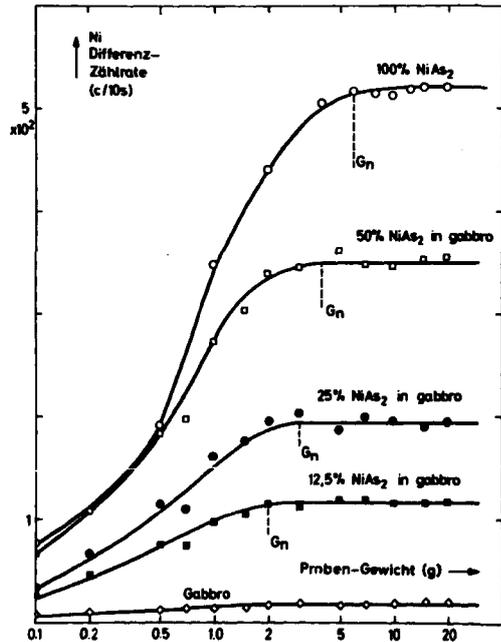


Abb. 16 Notwendige Probenmenge G_n für Ni (Rammelsbergit, NiAs₂) in Gabbro bei Benutzung eines Probenbehälters der Dimension 71 mm Ø x 35 mm.

Für Ni in Gabbro liefert das Experiment ähnliche Resultate wie theoretische Überlegungen (Abb. 16).

2.4 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Nachweisgrenzen und Genauigkeit der IRFA wurden mit Hilfe der Regressionsanalyse aus den Eich-Daten berechnet (s. Kapitel 2.5 und Kapitel 3.3), während die Reproduzierbarkeit in bekannter Weise bestimmt wurde. Im folgenden wird eine kurze Definition dieser Größen gegeben.

Nachweisgrenze

Die Steigung der Regressionslinie ist mit einer Ungenauigkeit behaftet (z. B. 95% Vertrauensgrenze in Abb. 23). Jede gemessene Differenz-Zählrate y führt nach der Regressionsanalyse zu einem Element-Gehalt $x = (y-a)/b$, mit b der Steigung der Regressionslinie und a als $y(0)$ - Wert. Die so bestimmten Gehalte sind wiederum mit einer Ungenauigkeit dx behaftet. Den DCR-Wert, für den gilt $y(x) = dx$, bezeichnen wir als Nachweisgrenze x_d . Die aus der Regressionsanalyse folgenden $\Delta x(y)$ - Werte ($\approx dx$) werden im Diagramm für die Eichung aufgetragen (Abb. 23) und die Kurve durch diese Punkte liefert als Schnittpunkt mit der Regressionslinie den Wert für die Nachweisgrenze x_d . Die 95% Vertrauensgrenze ist bei diesen Überlegungen eine willkürlich gewählte Grösse.

Generell sind die nach diesem Verfahren berechneten Nachweisgrenzen vom Konzentrationsbereich der Elemente in den einzelnen Standards abhängig (s. HUBAUX und VOS, 1970). Ist der Konzentrationsbereich der Elemente in den Standard-Proben sehr groß (größer als eine Zehnerpotenz), so ergeben die aus der Regressionsanalyse berechneten Nachweisgrenzen in der Regel recht pessimistische Werte.

Genauigkeit

Die Genauigkeit g der IRFA Analysen kann aus der Regressionsanalyse berechnet werden. Es gilt

$$g = t_{(n-2)} \cdot \sqrt{\sum (C_{chem,i} - C_{regress,i})^2 / (n-2)}$$

Darin bedeuten n die Gesamtanzahl der Messungen (Anzahl der Standards), t der entsprechende Student's t Verteilungswert, $C_{chem,i}$ der durch chemische Analyse bestimmte Element-Gehalt im Standard und $C_{regress,i}$ der aus der Regressionsanalyse berechnete Element-Gehalt im Standard.

Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit (rel. Standard-Abweichung) ergibt sich in der üblichen Weise als

$$r (\%) = 100 \cdot \sqrt{\sum (C_{mitt} - C_i)^2 / (n-1) / C_{mitt}}$$

mit C_{mitt} als dem Durchschnittsgehalt von n wiederholten Messungen der Gehalte C_i in der Probe.

2.5 Eichen der tragbaren IRFA Geräte

Die mit den tragbaren IRFA Geräten erhaltene Differenz-Zählrate (DCR) ist ein Mass für den Gehalt eines Elementes in der Probe. Um Metallgehalte aus den DCR zu berechnen, sind Eichkurven notwendig. Zur Aufstellung von Eichkurven wurden Standard-Proben mit bekannten Element-Gehalten verwendet.

Pulverisierte Gesteinsproben

Für die Elemente Cr, Cu, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce und Pb wurden die Eichkurven erhalten, indem die Erzminerale Chromit, Bornit, Rammelsbergit,

Zinkblende (Sphalerit), Eudialyt, Molybdenit, Monazit und Bleiglanz (Galena) sukzessiv mit Granit oder Gabbro vermischt und mit dem tragbaren IRFA Gerät (Mineral Analyser) analysiert wurden (Abb. 17 bis 25). Die Anregung der Röntgenspektren erfolgte für die Elemente Cr, Ni, Cu und Zn mit einer 10 mCi ^{238}Pu -Quelle, für Zr, Nb und Mo mit einer 1 mCi ^{109}Cd -Quelle, für La+Ce mit 10 mCi ^{241}Am und für Pb mit 1 mCi ^{57}Co .

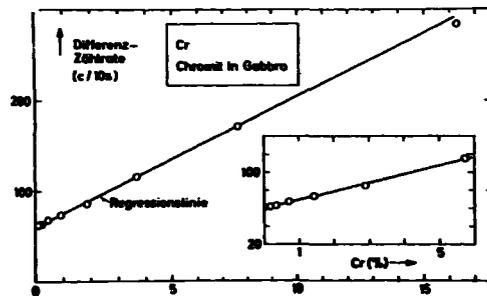


Abb. 17 Eichkurve für Cr in Gabbro.

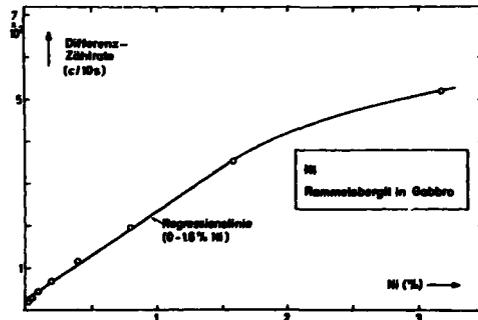


Abb. 18 Eichkurve für Ni in Gabbro.

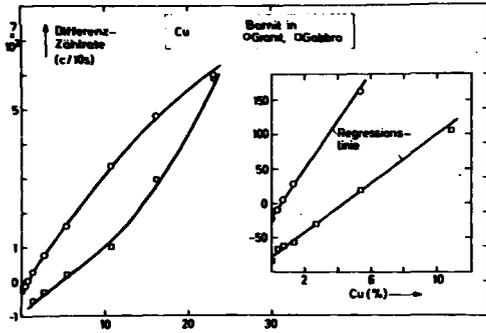


Abb. 19 Eichkurve für Cu in Granit und Gabbro.

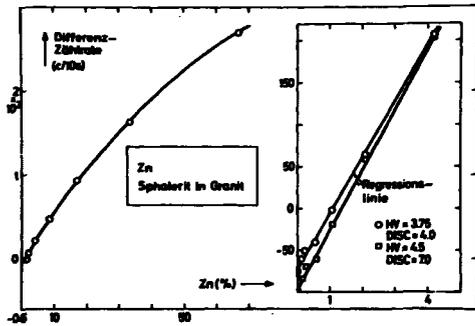


Abb. 20 Eichkurve für Zn in Granit.

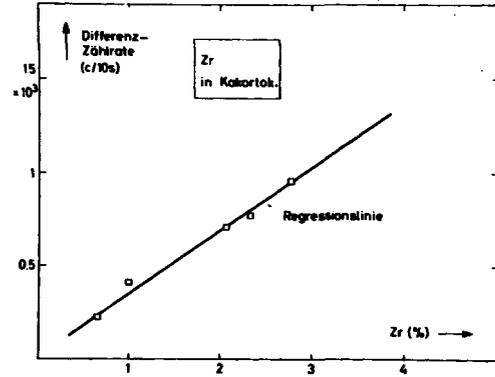


Abb. 21 Eichkurve für Zr in Kakortokit.

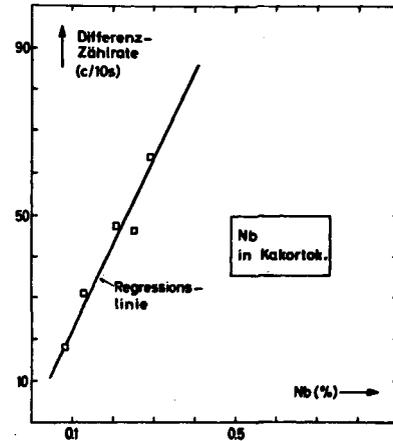


Abb. 22 Eichkurve für Nb in Kakortokit.

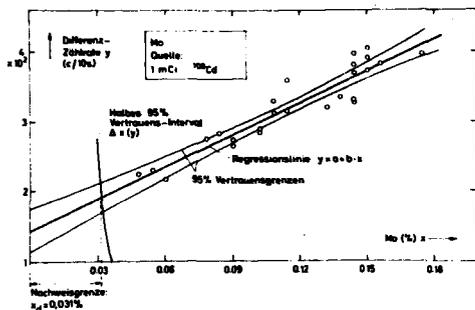


Abb. 23 Eichkurve für Mo in Alkali-Granit. Die Definition der Nachweisgrenze x_d ist angedeutet.

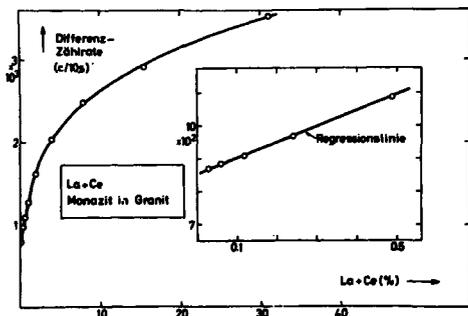


Abb. 24 Eichkurve für La+Ce in Granit. ...

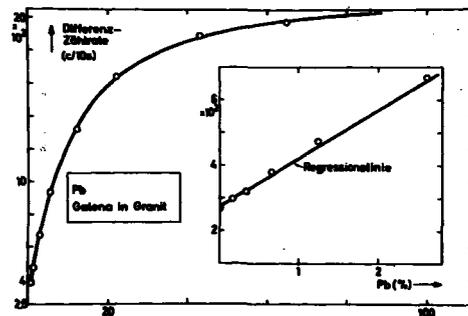


Abb. 25 Eichkurve für Pb in Granit.

Auf Grund der Absorption charakteristischer Röntgenstrahlen im Probenmaterial (vgl. Abschnitt 4.2) weisen die meisten Eichkurven einen konvexen Verlauf auf. Es lassen sich jedoch Abschnitte aus den Eichkurven auswählen, die durch Geraden angenähert werden können. Durch Anwendung der Regressionsanalyse erhält man einfache Ausdrücke für die lineare Abhängigkeit von DCR und Element-Gehalt. Die daraus folgenden Werte für Nachweisgrenzen, Genauigkeiten und Reproduzierbarkeit für IRFA Bestimmungen der aufgeführten Elemente in pulverisierten Gesteinsproben sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Empfindlichkeit der IRFA Messungen, ausgedrückt als counts/% Metallgehalt, wurde zusätzlich in der Tabelle aufgeführt.

Gesteinsoberflächen

Nach Entfernen der ca. 2 mm dicken Oberflächenschicht von durchgesägten Gesteinsproben die mit der Labor-Anordnung mit Xe-gefülltem Proportionalzähler analysiert wurden und darauffolgender chemischer Analyse dieses Materiales wurden Eichkurven bestimmt. Für Tl, Zr und Nb in Kalkortokit (s. Kapitel 5.2) ergeben sich Geraden (Abb. 26 bis 28).

Material	Element	Koncentrationsbereich (%)	Durchschnittsgehalt (%)	Nachweisgrenze (%)	Zählrate a. d. Nachwgr. (c/10s)	Genauigkeit (%)	Empfindlichkeit (c/%)
Chromit (29%Cr) verillmet mit Cobalt	Cr	0-23	5,00	0,31	64	0,60	13,4
Nb ₂ O ₅ - 49%Zr ₂ 39%Ni) verd. mit Cobalt	Ni	0-5,6	1,50	0,19	23	0,70	45,3
Bismutstobergt (28,1%Bi) verd. m. Cobalt	Bi	0-1,4	0,65	0,06	23	0,93	473,2
Borzit (21,5%Cu) verd. m. Gressit	Cu	0-5,4	1,51	0,14	18	0,17	26,6
Spinelzit (87%Zn) verd. mit Gressit	Zn	0-4,2	1,10	0,14	50	0,25	67,0
Kakortokit	Zr	0-7,2, 6	1,70	0,21	103	0,19	330,9
Kakortokit verd. m. Gressit	Zr	0-1	0,22	0,06	43	0,92	473,2
Kakortokit	Nb	0-0,3	0,10	0,07	19	0,62	180,4
Albitgressit	Mo	0-0,2	0,12	0,03	196	0,63	818,4
Monsit (26,9%La + Ce) verd. m. Gressit	La + Ce	0-0,5	0,19	0,02	305	0,91	473,5
Bismutian (26,6%Pb) verd. m. Gressit	Pb	0-2,7	0,80	0,10	230	0,14	147,5

Tabelle 3 Nachweisgrenze, Genauigkeit und Empfindlichkeit für die Analyse von Cr, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, La+ Ce und Pb in pulverisierten Gesteinsproben, analysiert mit dem EKCO Mineral Analyser.

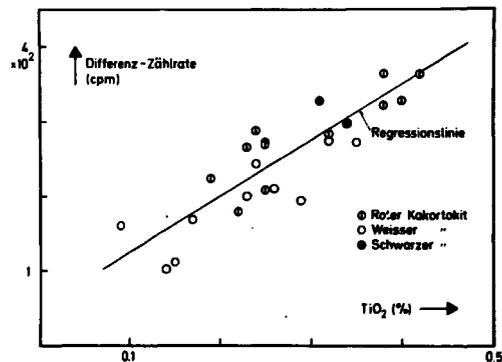


Abb. 26 Eichkurve für TiO₂ in ebenen Kakortokit-Oberflächen. Als Strahlungsquelle wurden 2 mCi ⁵⁵Fe benutzt.

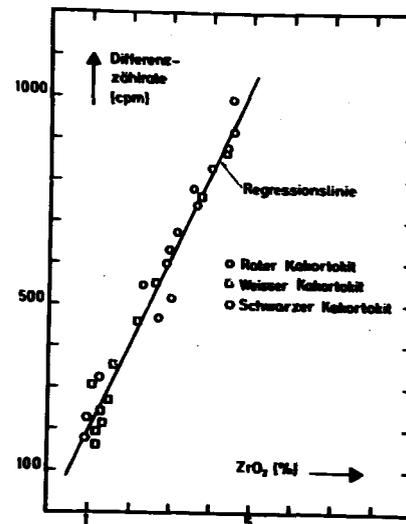


Abb. 27 Eichkurve für ZrO₂ in ebenen Kakortokit-Oberflächen. Sowohl für Zr als auch für Nb (Abb. 28) wurde ein 1 mCi ¹⁰⁹Cd-Quelle zur Anregung der Röntgenspektren benutzt.

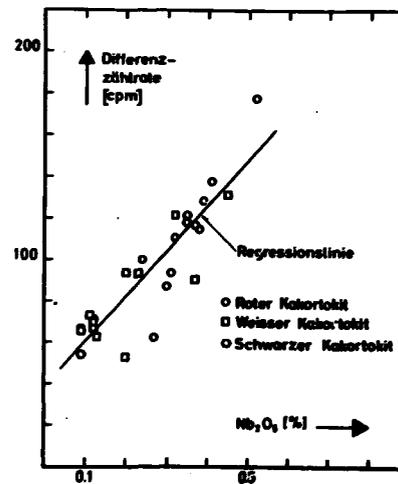


Abb. 28 Eichkurve für Nb₂O₅ in ebenen Kakortokit-Oberflächen.

Infoolge der geringen Ti- und Nb-Gehalte in den Kakortokit-Proben (nahe der Nachweisgrenze für das IRFA Gerät) weichen die Resultate der chemischen Analyse (Zr, Nb naß-chemisch, Ti mit RFA bestimmt) oft stark voneinander ab. Die Regressionslinien für beide Elemente sind daher recht ungenau bestimmt. Die Nachweisgrenzen für die Messungen an den Kakortokit-Proben wurden in Tabelle 4 zusammengestellt.

Element	Bereich (%)	Nachweisgrenze (%)
Ti	0 - 0.24	0.07
Zr	0.4- 3.7	0.4
Nb	0 - 0.21	0.1

Tabelle 4 Nachweisgrenzen für Ti-, Zr- und Nb-Analysen von Kakortokit aus der Ilímaussaq Intrusion, Südgrönland, erhalten mit tragbaren IRFA Geräten.

Wiederholte Messungen (ca. 2 cm Abstand zwischen den Messpunkten) an Naujait und Grüner Lujavrit (s. Kapitel 5.2) führten zu Leitwerten für die Reproduzierbarkeit r von IRFA Messungen durchgesägter Handstücke (Tabelle 5). Sie ist schlechter für Messungen an Naujait (grobes, polkilitisches Korngefüge) als für Messungen an Grünem Lujavrit (feines- bis mittleres Korngefüge).

Bei der Herstellung von Eichkurven für Messungen an Ausbissen und zutage streichenden Gesteinen mit tragbaren IRFA Geräten mit Röntgenfiltern direkt im Gelände wurde nach folgendem Verfahren vorgegangen:

- a) Messung einer grossen, dem Gesteinsgefüge angepassten, Anzahl von Ausbissen,
- b) Auswahl von Messpunkten mit variierender DCR,
- c) Vorsichtiges Entfernen der gemessenen Oberflächenschicht (ca. 2 mm dick) mit Hammer und Meissel und
- d) Analyse der Stichproben mit Analysemethoden unabhängig von der IRFA.

Proben No.	Gestein	Meßpkt. No.	Anzahl d. Messung	Mittl. DCR (Imp/100s)	r (%)
E68RN27	Naujait	1	7	3835	8.96
		2	7	1844	8.79
		3	4	1695	8.73
		4	3	1853	4.89
		5	3	1690	3.30
					Mittel : 5.53
E68GL11	Grüner Lujavrit	1	4	1825	2.43
		2	4	1747	1.08
		3	4	1762	1.17
		4	4	1655	1.05
		5	4	1535	2.88
		6	3	1563	5.80
					Mittel : 2.42

Tabelle 5 Die Reproduzierbarkeit r von Zr-Messungen an durchgesägten Naujait- und Grüner Lujavrit-Handstücken. Grüner Lujavrit der Ilímaussaq Intrusion, Südgrönland, besitzt ein feineres Korngefüge als Naujait.

Für Zr-, Nb- und La+Ce-Messungen an Kakortokit-, Analcim- und Lujavrit-Ausbissen der Ilímaussaq Intrusion (s. Kapitel 5.2) ergeben sich wieder Geraden als Eichkurven (Abb. 29 bis 31). Nachweisgrenzen, Genauigkeiten und relative Fehler für diese Analysen sind in Tabelle 6 angeführt.

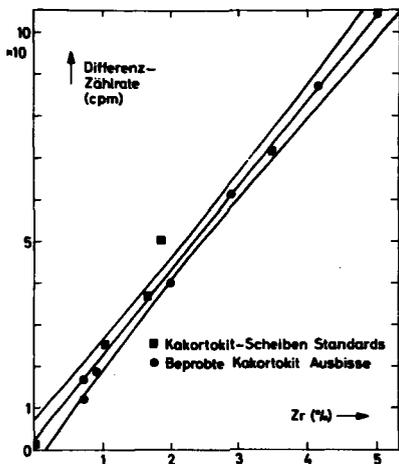


Abb. 29 Eichkurve für Zr in Kakortokit-Ausbissen (Quelle: $1\text{mCi } ^{109}\text{Cd}$).

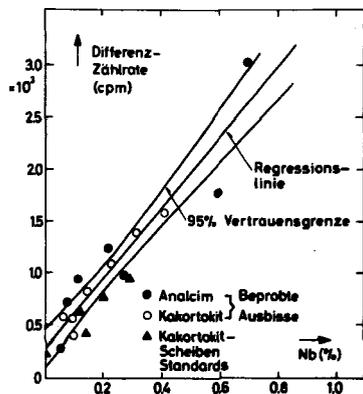


Abb. 30 Eichkurve für Nb in Analcim- und Kakortokit-Ausbissen (Quelle: $1\text{mCi } ^{109}\text{Cd}$).

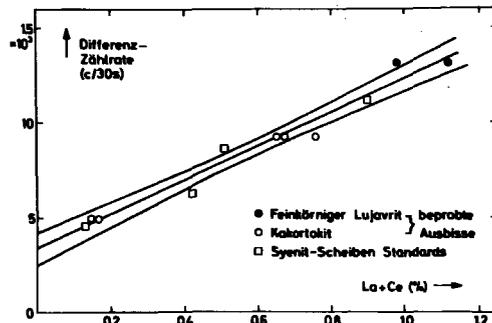


Abb. 31 Eichkurven für La+Ce in Ausbissen von Kakortokit und Feinkörniger Lujavrit (Quelle: $10\text{mCi } ^{241}\text{Am}$).

Element	Nachweisgrenze (%)	Genauigkeit (%)	Reproduzierbarkeit ¹ (rel %)
Zr	0.44	0.14	14
Nb	0.15	0.15	14
La+Ce	0.17	0.16	30

¹ Relativer Fehler, berechnet aus

$$\text{rel (\%)} = (N_1 - N_2) / \sqrt{(N_1 + N_2)} / t$$

mit N_1 u. N_2 den Zählraten durch die einzelnen Röntgenfilter und t der Messzeit.

Tabelle 6 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Zr-, Nb- und La+Ce-In-situ-Analysen von Gesteinen der Ilfmaussaag Intrusion, Südgrönland, erhalten mit tragbaren IRFA Geräten mit Röntgenfiltern.

3. IRFA unter Verwendung von Halbleiterdetektoren

Lithium-Drift Si- und Ge-Halbleiterdetektoren für das Gebiet der Röntgenstrahlen (0-100 keV) wurden erst in den letzten Jahren entwickelt.

Der Halbleiterdetektor (GIBSON et al., 1965, ANDERSON LINDSTRÖM, 1966) arbeitet im Prinzip wie eine Ionisationskammer. Beim Durchgang durch einen Festkörperkristall (Halbleiter) werden Elektronen und Elektronenlöcher gebildet. Die Ladungsträger werden an Elektroden gesammelt und liefern dort einen messbaren Spannungsimpuls. Im Si(Li) Detektor werden nur 3,6 eV zur Erzeugung eines Elektron-Elektronloch Paares benötigt. Um das elektronische Rauschen im Verhältnis zu den kleinen Detektorsignalen zu unterdrücken, kühlt man die Detektoren mit flüssigen N_2 .

Das Energie-Auflösungsvermögen der Halbleiterdetektoren ist bei mittleren Röntgenenergien (20 bis 50 keV) mit Kristallspektrometern vergleichbar und bei höheren Energien besser als diese. Halbleiterdetektoren für die Röntgenspektrometrie besitzen in der Regel ein Volumen von etwa 200 mm^3 und sind damit rund 3 mal kleiner als die NaJ(Tl) Szintillationskristalle, die man üblicherweise in der Röntgenspektrometrie einsetzt.

3.1 Halbleiter-Röntgenspektrometer

Bei den Untersuchungen in Rissø werden folgende Röntgenspektrometer mit Halbleiterdetektoren benutzt:

- (1) ein in Rissø konstruiertes Ge(Li) Röntgenspektrometer (Abb. 32),
- (2) ein Si(Li) Röntgenspektrometer der Firma Ortec, USA (Abb. 33).

- (1) Der Ge(Li) Detektor mit einer aktiven Fläche von 90 mm^2 und einer Dicke von 3,5 mm hat ein Energie-Auflösungsvermögen von ca. 1 keV. Der Detektor befindet sich in einem Kryostath-System unter Vakuum. Auch die erste Stufe des Vorverstärkers befindet sich im Kryostath-System. Durch Kühlung dieser Einheit wird das elektronische Rauschen des Vorverstärkers herabgesetzt und eine Verbesserung des Energie-Auflösungsvermögens erreicht. Die Detektor-Impulse gelangen über einen Vorverstärker und Hauptverstärker zum Vielkanalanalysator. Auf dem Oszillographen-Schirm wird das gesamte, von der Probe stammende Röntgenspektrum abgebildet. Der Behälter zur Kühlung des Kryostath-Systemes wird jeden dritten Tag mit flüssigem N_2 gefüllt.

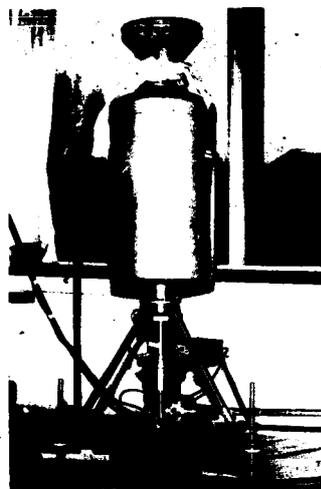


Abb. 32 Das in Rissø konstruierte Ge(Li) Röntgenspektrometer.



Abb. 33 Das Si(Li) Röntgenspektrometer der Fa. Ortec (USA) mit zugehöriger kernphysikalischer Elektronik und Vielkanalanalysator.

(2) Der Si(Li) Detektor des Röntgenspektrometers der Firma Ortec, USA, hat eine aktive Fläche von 30 mm², eine Dicke von 3 mm und eine Energie-Auflösung von 195 eV für Fe K α -Strahlung. Die Detektor-Impulse wurden elektronisch in der gleichen Weise wie diejenigen des Ge(Li) Röntgenspektrometers behandelt. Der Kryostath-Behälter braucht nur jede 3. Woche mit flüssigem N₂ gefüllt zu werden.

Während das Ge(Li) Röntgenspektrometer besonders für die Analyse von Elementen mit Z > 50 benutzt wird, ist das Einsatzgebiet des Si(Li) Röntgenspektrometers die Analyse von Elementen mit 19 < Z < 65.

Bei beiden Systemen gelangen die Röntgenstrahlen der Probe durch ein dünnes Be-Fenster (0,5 mm bei (1) und 0,125 mm bei (2)). Quelle, Detektor und Probe sind in der Regel in der gleichen Weise angeordnet wie bei den tragbaren IRFA Geräten mit Röntgenfiltern. Im Gegensatz zu den tragbaren Geräten müssen jedoch bei den Halbleiter-Röntgenspektrometern radioaktive Isotope mit grösseren Quellenstärken verwendet werden, da das Detektor-Volumen, wie oben ausgeführt, rund 3 mal kleiner ist als dasjenige der Szintillationsdetektoren. Die Datenausgabe des vom Vielkanalanalysator gemessenen Röntgenspektrums erfolgt entweder über eine Schreibmaschine, einen Drucker, einen Lochstreifen oder auf Magnetband. Bei Verwendung von Lochstreifen-Ausgabe wird der Lochstreifen direkt in den Computer eingegeben und durch ein Rechenmaschinen-Programm ausgewertet.

3.2 Auswertung der Röntgenspektren.

Die Röntgenspektren der mit radioaktiven Isotopen angeregten Gesteinsproben bestehen aus den Röntgenlinien aller in der Probe angeregten Elemente. K α - und K β -Röntgenlinien von Nachbar-elementen erschweren in der Regel die Auswertung der Röntgenspektren. Bei Anwendung der elektronischen Datenverarbeitung können die Röntgenspektren jedoch leicht in die einzelnen Komponenten zerlegt werden. Im folgenden werden 2 Auswertungsmöglichkeiten beschrieben.

3.2.1 Methode der kleinsten Quadrate

Besondere Eigenschaften der charakteristischen Röntgenstrahlen sind diskrete Energiewerte und mit ihnen gekoppelte relative Linienintensitäten. Beide Grössen sind für alle Elemente des Periodischen Systemes bekannt. Ein auf 1 normiertes, aus Gauss-Funktionen aufgebautes, theoretisches Röntgenspektrum kann daher leicht konstruiert und mit dem Röntgenspektrum der Probe verglichen werden. Das Quadrat der Abweichungen des mit der Element-Konzentration C_e multiplizierten theoretischen Spektrums I_T(E) vom gemessenen Röntgenspektrum I_M(E) sollte minimal sein. Dieser als "Methode der kleinsten Quadrate (MKQ)" bezeichnete Formalismus führt zur folgenden Bedingung

$$MKQ = \left\{ I_T(E) - I_M(E) \right\}^2 = \min. \quad (10)$$

Für das theoretische Röntgenspektrum I_T(E) gilt dabei als Summe von Gauss-Funktionen:

$$I_T(E) = \sum_e C_e \sum_j a_{e,j} \cdot \exp \left[- (E - E_{e,j}) / 2\sigma^2 \right] \quad e = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

Darin bedeuten a_{e,j} und E_{e,j} die relativen Intensitäten und Energien der Linie j des Elementes e und σ die Standard-Abweichung (Halbwertsbreite) des Gauss-Röntgenpeaks. Standard-Abweichung und Halbwertsbreite (HWB) hängen in bekannter Weise voneinander ab:

$$HWB = 2,354 \cdot \sigma \quad (12)$$

Die aus Gl. 10 folgende Bedingung

$$\frac{\partial (MKQ)}{\partial C_e} = 0 \quad (13)$$

führt auf ein lineares Gleichungssystem. Aus diesem können mit Hilfe eines

Rechenmaschinen-Programmes die Element-Konzentrationen C_e leicht berechnet werden. Das MKQ-Verfahren wurde bei der IRFA mit dem Ge(Li) Röntgenspektrometer angewendet.

Nach Berechnung der C_e -Werte werden diese in Gl.(11) eingesetzt und ein Röntgenspektrum basierend auf diesen Werten berechnet. Bei Vergleich des berechneten Spektrums der Elemente La, Ce, Pr und Nd in Kakortokit (s. Kapitel 5.2) mit dem gemessenen Röntgenspektrum wurden Abweichungen von geringer als $\pm 3\%$ gefunden (Abb. 34).

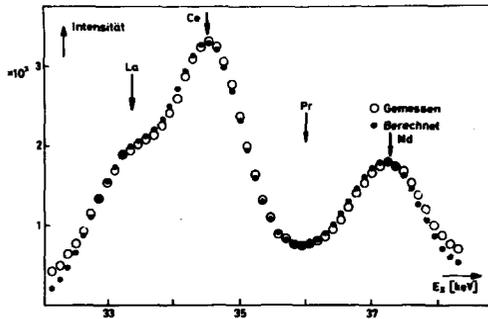


Abb. 34 Gemessenes und aus der MKQ-Methode folgendes Röntgenspektrum einer Probe.

3.2.2 Integration fester Energieintervalle

Mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer lassen sich auf Grund des guten Energie-Auflösungsvermögens K_{α} -Strahlen zweier im Periodischen System benachbarter Elemente voneinander trennen. Das Röntgenspektrum kann daher einfach in Energieintervalle eingeteilt werden, die nur die K_{α} -Strahlung des zu untersuchenden Elementes und den K_{β} -Beitrag des Nachbar-elementes (vgl. Abschnitt 2.5.1) enthalten. Die Netto-Intensität des Integrations-

bereiches ergibt sich dann als Differenz von gemessener Brutto-Zählrate, K_{β} -Beitrag eines Nachbar-elementes und Streustrahlung. Auf Grund dieses Subtraktionsmechanismus sind die Nachweisgrenzen relativ gross (ca. 10 ppm) und nur in günstigen Fällen (z. B. geringer Einfluss von Nachbar K_{β} - und Streustrahlung) können geringere Nachweisgrenzen erwartet werden.

Die Einteilung in Integrationsintervalle für die Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Nb und Mo, angeregt mit dem radioaktiven Isotop ^{108}Cd ist in Abb. 35 angedeutet. Für diesen Energiebereich gilt im Besonderen, daß K_{β} -Röntgenstrahlung des Elementes mit Ordnungszahl Z-2 die K_{α} -Röntgenstrahlung des Elementes Z überlagert.

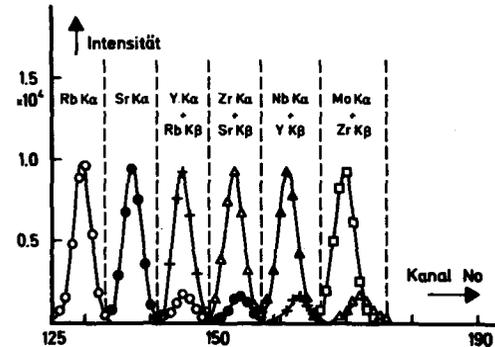


Abb. 35 Die zur Berechnung von Netto-Intensitäten der Elemente Rb bis Mo vorgenommene Einteilung des Röntgenspektrums in Energieintervalle.

3.3 Eichung der Instrumente

Die Aufstellung von Eichkurven für Halbleiter-Röntgenspektrometer ist schwieriger als für tragbare IRFA Geräte mit Röntgenfiltern.

In der Regel werden wie schon ausgeführt eine ganze Reihe von Elementen mit einem radioaktiven Isotop angeregt. Die Konzentrationen aller dieser Elemente in den Standard-Proben müssen daher genau bekannt sein. Oft stehen

jedoch nur wenige, genau analysierte Gesteinsproben für die Eichung zur Verfügung.

Für die Analyse von pulverisierten Gesteinsproben wurde auf die Standards Diabas W-1, Granit G-2, Granodiorit GSP-1, Andesit AGV-1, Peridotit PCC-1, Dunit DTS-1 und Basalt BCR-1 zurückgegriffen (Tabelle 7). Die aufgeführten Konzentrationswerte sind angenähert die geometrischen Mittelwerte der von FLANAGAN (1969) veröffentlichten Analysenergebnisse verschiedener Analysenlaboratorien. Daneben wurden eigene, in der gleichen Tabelle angeführte Gesteinsproben zur Eichung verwendet.

	Z	Fe (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)
W-1	-	7,00	22	180	25	100	10	1,3
G-2	17,4	1,88	170	463	12,2	318	16,1	1,2
GSP-1	11,5	3,03	280	247	36,6	344	28,3	1,6
AGV-1	11,7	6,74	70	657	35,3	227	31,7	3,7
PCC-1	10,8	5,83	0,5	0,3	-	-	1,1	5,5
DTS-1	11,4	6,13	3	-	-	-	4	6,0
BCR-1	12,5	8,30	50	330	66,2	185	34,1	3,9
HK-6	-	8,24	-	-	-	27700	2300	-
HK-43	13,1	9,30	-	-	-	20500	2500	-
HK-6	-	6,93	-	-	-	10000	1300	-
HK-1	12,5	6,30	-	-	-	5600	700	-
SK-10	18,7	15,58	-	-	-	6500	800	-
19100/0	-	-	-	-	-	-	-	900
20225/100	-	-	-	-	-	-	-	1500
23115/0	-	-	-	-	-	-	-	540
23115/70	-	-	-	-	-	-	-	1600

Tabelle 7 Fe-, Rb-, Sr-, Y-, Zr-, Nb- und Mo-Gehalte in pulverisierten Gesteinsproben, die bei der Eichung des Si(L α) Röntgenspektrometers verwendet wurden. Z ist die mittlere Ordnungszahl (s. Kapitel 4. 4) des Standards.

Eichkurven für die Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo und Fe in pulverisierten Gesteinsproben unter Verwendung einer ¹⁰⁹Cd Quelle und des Si(L α) Röntgenspektrometers (Abb. 36 bis 39) führten bei Anwendung der Regressionsanalyse zu den in Tabelle 8 zusammengestellten Werten für Nachweisgrenzen, Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten. Werte für die Elemente La, Ce,

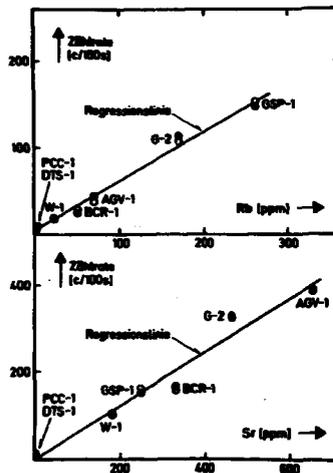


Abb. 36 Eichkurven für Rb (oberes Bild) und Sr (unteres Bild) in pulverisierten Gesteinen.

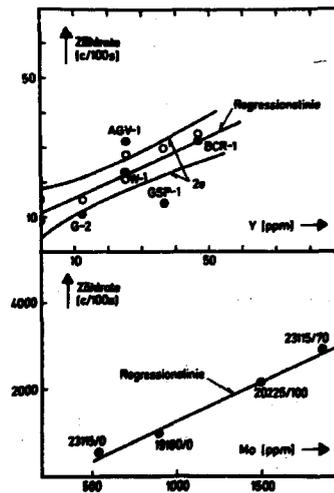


Abb. 37 Eichkurven für Y (oberes Bild) und Mo (unteres Bild) in pulverisierten Gesteinen.

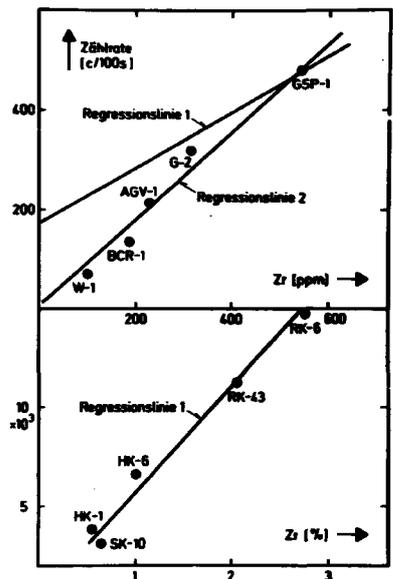


Abb. 38 Eichkurven für geringe Zr-Gehalte (oberes Bild) und mittlere Zr-Gehalte (unteres Bild) in pulverisierten Gesteinen.

Pr und Nd in Kakortokit-Gesteinsoberflächen, erhalten mit ²⁴¹Am Quelle und Ge(Li) Röntgenspektrometer, sind als Vergleich angeführt (KUNZENDORF, 1972).

Die Genauigkeit der Regressionslinie hängt stark davon ab, wie genau die Element-Konzentrationen in den Standard-Proben bestimmt wurden. Wie FLANAGAN (1969) ausführt, können die Analyseresultate verschiedener Analyzelaboratorien um über 100% systematisch voneinander abweichen (z. B. variieren gefundene Zr-Werte in GSP-1 zwischen 323 und 685 ppm).

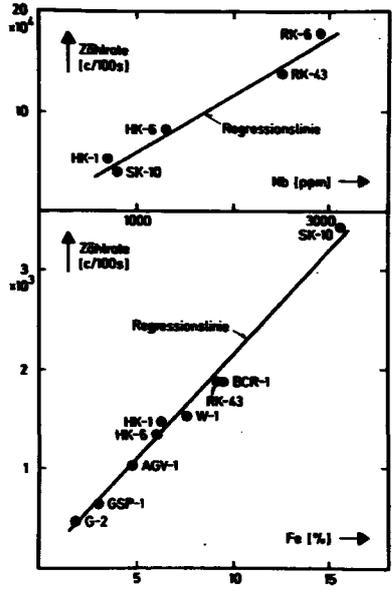


Abb. 39 Eichkurven für Nb (oberes Bild) und Fe (unteres Bild) in pulverisierten Gesteinen.

Probenmaterial	Element	Nachweisgrenze (ppm)	Genauigkeit (ppm)	Reproduzierbarkeit (SD)	Bemerkungen
Ebenes Kakortokit- und Lujawrit-Standardmaterial	Ce	400	60	2	Ge(Li)-Spektrometer und Anwendung der Integration
	Nd	100	170	2	
	Zr	60	60	1,0	
	Nb	200	200	0,3	
Pulverisierte Gesteinsproben	Nb	20	-	4,7	Ge(Li)-Spektrometer und Anwendung von Integration über Energieintervalle
	Pr	110	-	0,2	
	Zr	60	60	1,0	
	Nb	170	150	-	

Tabelle 8 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für Ce- und Nd-Analysen an ebenen Kakortokit- und Lujawrit-Handstücken mit dem Ge(Li) Röntgenspektrometer (oberer Teil der Tabelle) und für Rb-, Sr-, Zr-, Nb- und Mo-Analysen in pulverisierten Gesteinen mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer.

Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit definiert wie in Tabelle 4

4. Interferenzen bei der IRFA

Eine Reihe von Interferenzen treten bei der IRFA auf und führen oft zu Analysenergebnissen, die zu klein sind. Sie sind in physikalischen Grössen, der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials und in petrologisch-mineralogischen Grössen zu suchen. Im Folgenden wird die Bedeutung dreier Interferenzen abgeschätzt.

4.1 Überlappung von Röntgenlinien

In der Regel überlappen sich Röntgenlinien:

- a) für Elemente mit $19 < Z < 28$ gilt $E_{K\alpha}(Z) \approx E_{K\beta}(Z-1)$, für $37 < Z < 42$ ist $E_{K\alpha}(Z) \approx E_{K\beta}(Z-2)$ und für $48 < Z < 55$ gilt $E_{K\alpha}(Z) \approx E_{K\beta}(Z-3)$.
- b) charakteristische L-Röntgenstrahlung von Elementen mit $Z > 50$ trägt generell zur Intensität der K-Strahlung von Elementen mit $Z < 45$ bei.

Der Beitrag der $K\beta$ -Röntgenstrahlung zur Intensität des Zählkanals wird experimentell festgelegt. Die Intensität der L-Röntgenstrahlung schwerer Elemente ($Z > 50$) ist in vielen Fällen auf Grund der geringen Schwermetallgehalte in normalen geologischen Proben zu vernachlässigen.

4.2 Absorption von Röntgenstrahlen in der Probe

Primäre Photonen und charakteristische Röntgenstrahlen werden im Probenmaterial absorbiert und gestreut (s. Kapitel 1.3). Beide Prozesse beeinflussen die Grösse der Netto-Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen, die zur Berechnung von Element-Konzentrationen bestimmt werden muß. Die Reaktionsquerschnitte τ_m (Photoabsorption) und σ_m (Streuung) sind ein Mass für die Grösse beider Reaktionen.

Der totale Massenschwächungskoeffizient μ_m setzt sich im Röntgenge-

biet in bekannter Weise zusammen aus

$$\mu_m = \tau_m + \sigma_m \quad (14)$$

Sowohl τ_m als auch σ_m sind Z- und E-abhängig. Für τ_m gilt:

$$\tau_m \sim Z^4 \cdot E^3 \cdot \sigma_m \text{ lässt sich durch die Klein-Nishina Formel darstellen:}$$

$$\sigma_m = \text{const.} (1 - 2\alpha + 5.2\alpha^2 - 13.3\alpha^3) \text{ für kleine Werte } \alpha = E(\text{keV})/511$$

τ_m und σ_m sind für alle Elemente bekannt (SIEGBAHN, 1965, MC MASTER et al., 1969).

Bezeichnet man mit C_i die Konzentration des i-ten Elementes in der Gesteinsprobe, die aus mehreren Elementen i zusammengesetzt ist, so ergibt sich für den totalen Massenschwächungskoeffizient der Gesteinsprobe

$$\mu_M = \sum_i C_i \cdot \mu_{m,i} \quad (16)$$

mit $\mu_{m,i}$ als dem totalen Massenschwächungskoeffizient des i-ten Elementes. Bei bekannten Element-Gehalten C_i der Hauptbestandteile der Gesteinsprobe kann μ_M leicht berechnet werden.

Für die von CLARK (1968) gegebenen Analysresultate für Granit und Basalt können Massenschwächungskoeffizienten μ_M aus den Werten von MC MASTER et al., (1969) berechnet und als Kurven dargestellt werden (Abb. 40).

Für die Streuung von charakteristischen Röntgenstrahlen und Primärstrahlung in der Gesteinsprobe können ähnliche Ansätze über den Streuquerschnitt σ_m gemacht werden.

Eine weitere Interferenz beruhend auf der Absorption im Probenmaterial ist der Verstärkungseffekt ("enhancement-effect" in der engl. Literatur).

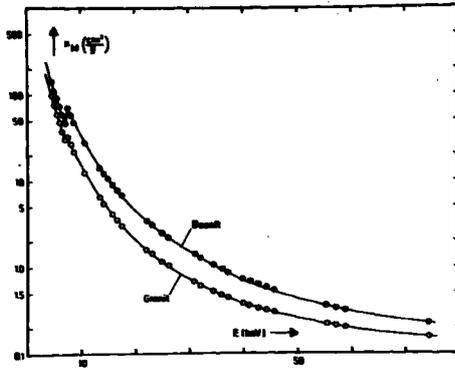


Abb. 40 Massenschwächungskoeffizient μ_M in Abhängigkeit von E in Basalt und Granit (chem. Zusammensetzung der beiden Gesteine nach CLARK, 1966).

Die Grösse des Effektes hängt mit der Lage der charakteristischen Röntgenstrahlen im Verhältnis zu Absorptionskanten anderer Elemente zusammen. Z. B. wird Zr K-Strahlung in einer Probe mit grossem Rb-Gehalt stark absorbiert (s. Abb. 7, oberste Figur). Andererseits reicht die Energie der Zr K-Röntgenstrahlen aus, um Rb in der Probe zur Röntgenfluoreszenz anzuregen. Die Intensität der Rb K-Röntgenstrahlung ist somit gegenüber der Zr K-Röntgenintensität überhöht.

Der Verstärkungseffekt ist besonders für die Elementkombinationen Cr/Ti, Ni/Fe, Cu/Co, Zn/Ni, Zr/Rb, Nb/Sr, Mo/Y, La+Ce/I und Pb/Re, Os zu beachten.

4.3 Einfluß der Korngrösse

Bei der Analyse mit IRFA Geräten spielt auch die Grösse und Verteilung der Pulverteilchen von pulverisierten Gesteinsproben eine Rolle (vgl. Kapitel 2.3.2). Auf Grund der relativ dünnen Probenschicht, die bei der IRFA zur Röntgenfluoreszenz angeregt wird (vgl. Kapitel 2.3.2), sollte die Korngrösse der pulverisierten Teilchen der Probe im Mittel klein und die Verteilung der Teilchen in der Probe recht homogen sein. Optimale Korngrößen

für die Analyse mit IRFA Geräten und Abhängigkeit der Netto-Intensitäten charakteristischer Röntgenstrahlen von der Korngrößen-Verteilung in pulverisierten Gesteinsproben können experimentell bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden die in Tabelle 9 zusammengestellten Gesteinsproben sowohl mit dem Ekco Mineral Analyser wie auch mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer untersucht.

Proben Nr.	Gestein	Erzkonzentration	Metall	Bemerkungen
1000	Porphyre der Krongruppe (Granodiorit)	Mineralit	Nb	Ähnliche Mineralzusammensetzung und Korngröße v. untr. Vorder- u. abstr. Rückseite der Probe
4000	Albit-Anatit Gang (Granodiorit)	Pyrochlor u. Leucit	Nb	Verschiedene Mineralzusammensetzung und Korngröße von Vorder- und Rückseite der Probe
5000	Bas. Mineralit Basalt - 3 (Gangschmelze)	Mineralit	Zr, Nb, Hf	Mineralit, u. Korngröße sind ähnlich der Vorder- und Rückseite der Probe
5000	Basalt (Gangschmelze)	Mineralit	Zr, Nb, Hf	Mineralit, u. Vorder- u. Rückseite verschiedene Korngröße ähnlich grobkörnige Gestein

Tabelle 9 Probenmaterial für Untersuchungen über die Abhängigkeit der Intensität charakteristischer Röntgenstrahlung von der Korngrösse (Mineral- und Gesteinsbezeichnungen siehe Kapitel 5.2).

Aus der Analyse von Zr, Nb und La+Ce in diesen Proben lässt sich folgendes ableiten:

- 1) Auf Grund der verschiedenartigen Mineralszusammensetzung der Gesteinsproben ergeben die Messungen an Gesteinsoberflächen mit Relief (bis zu 5 mm in Probe 4000), mit Ausnahme der Probe 5000, gegenüber den Messungen an ebenen Gesteinsoberflächen (Rückseite der Probe) abweichende Resultate (Tabelle 10 und 11). Bei der relativ homogenen, fein- bis mittelkörnigen Gesteinsprobe 5000 werden nur geringe Unterschiede in

Proben No.	1000			4000			5000			6000		
	Zr	Nb	La+Ce									
Gesteinsoberfl. mit Relief	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ebene Gesteinsoberfl.	1.31	1.33	1.20	0.72	0.42	1.15	1.06	1.33	0.98	0.67	0.67	1.18
> 2 mm	1.00	1.00	1.00	-	-	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.06	1.00
< 2 mm	1.18	1.33	0.98	-	-	-	1.32	1.19	1.15	1.96	2.14	1.10
> 0.5 mm	1.21	1.36	0.62	-	-	-	-	-	-	1.88	2.00	0.95
< 0.5 mm	1.00	1.39	0.80	-	-	-	-	-	-	2.32	2.43	0.96

Tabelle 10 Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß des Korngefüges und der Korngrößen-Verteilung auf die Intensität der Röntgenstrahlung (I_{norm}) von Zr, Nb und La+Ce mit dem tragbaren IRFA Gerät (Ekco Mineral Analyser).

Proben No.	1000			4000			5000			6000		
	Zr	Nb	La+Ce									
Gesteinsoberfl. mit Relief	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ebene Gesteinsoberfl.	1.88	0.96	1.03	0.39	0.36	0.97	1.00	1.06	1.03	0.65	0.66	0.95
> 2 mm	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
< 2 mm	1.40	1.36	1.00	0.60	0.79	1.12	1.16	1.21	1.27	1.73	1.76	1.65
> 0.5 mm	1.80	1.39	0.92	-	-	-	-	-	-	1.66	1.68	1.58
< 0.5 mm	2.40	1.46	0.80	-	-	-	-	-	-	1.96	2.02	1.72

Tabelle 11 Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß des Korngefüges und der Korngrößen-Verteilung auf die Intensität der Röntgenstrahlung (I_{Norm}) von Zr, Nb und La+Ce mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer.

den Zählraten von Vorder-(mit Relief) und Rückseite der Probe registriert.

- 2) Nach Grobvermahlen der Proben ergibt die feine Fraktion (< 2 mm) generell grössere Zählraten als die grobe Fraktion (s. Tabelle 10 und 11).
- 3) Nach weiterem Vermahlen der Fraktionen ist die gleiche Tendenz zu beobachten; die feinere Fraktion (< 0.5 mm) ergibt sowohl für die Analyse mit dem Mineral Analyser als auch für die Analyse mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer grössere Zählraten als für die groben Fraktionen (s. Tabelle 9 und 10).

Da die Resultate 2) und 3) nicht nur durch Korngrößen-Effekte erklärt werden können sondern auch durch Mineralfractionierung (das Erzmineral wandert schneller in die feine Fraktion) wurden nach weiterem Feinvermahlen der Proben die einzelnen Feinfraktionen getrennt untersucht. Für Nb-Analysen (Abb. 41 bis 44) ergibt sich, daß die auf den Nb-Gehalt normierten Zählraten von Messungen mit dem Mineral Analyser (T-IRFA) von der Korngrösse der pulverisierten Proben abhängen und mit fallender Korngrösse ansteigen (Ausnahme: Probe 1000).

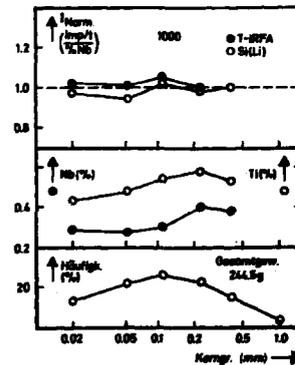


Abb. 41 Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Feinfraktionen der Probe 1000 auf das Analysenergebnis für Nb. Neben dem Nb-Gehalt wurden außerdem der für die naß-chemische Analyse wichtige Tl-Gehalt und die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Feinfraktionen eingezeichnet. T-IRFA bedeutet Analyse mit dem EKCO Mineral Analyser, Si(Li) Analyse mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer.

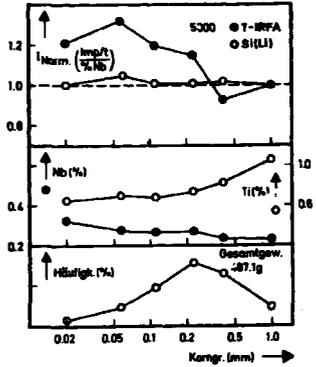


Abb. 42 Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Feinfraktionen der Probe 5000 auf das Analysenergebnis für Nb.

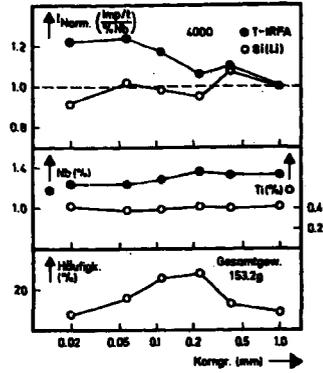


Abb. 43 Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Feinfraktionen der Probe 4000 auf das Analysenergebnis für Nb.

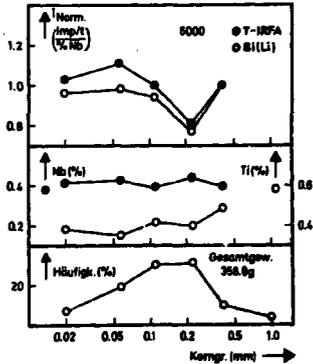


Abb. 44 Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Feinfraktionen der Probe 6000 auf das Analysenergebnis für Nb.

Dadie Analysen mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer (Si(Li)) dagegen nur geringe Abhängigkeit von der Korngröße der pulverisierten Gesteinsprobe aufweisen, können die T-IRFA Resultate nicht auf Absorptionserscheinungen im Probenmaterial zurückgeführt werden. Mögliche Erklärungen der Abhängigkeit von Nb-Analysen mit dem Mineral Analyser von der Korngröße sind:

- a) der Zählkanal des Instrumentes ist zu breit gewählt, sodaß andere Elemente zur Zählrate beitragen,
- b) der Anteil der Streustrahlung steigt mit fallender Korngröße, oder
- c) die beiden Filter des Nb-Röntgenfiltersatzes sind nicht genügend abgestimmt (verschiedene Dicke der Filtermaterialien).

Als Hauptresultat der Untersuchung ergibt sich, daß bei der Analyse von Pulverproben mit Korngrößen < 0.5 mm mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer der Einfluss der Korngröße auf die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen verschwindend gering ist.

4.4 Methoden zur Unterdrückung von Interferenz-Effekten

Während der Einfluss der Korngröße auf das Analyseresultat in den meisten Fällen durch die Benutzung von Probenmaterialien mit bekannter Korngrößenverteilung reduziert werden kann, ist der Einfluss der Absorption von Röntgenstrahlen bei variierender Zusammensetzung des Probenmaterials recht schwierig abzuschätzen. Nur wenige Absorptionskorrekturen können universell angewendet werden.

Korrektur mit Hilfe der Streustrahlung beim Mineral Analyser

Auf Grund des schlechten Energie-Auflösungsvermögens der tragbaren IRFA Geräte existieren geringe Korrekturmöglichkeiten von Intensitäten charakteristischer Röntgenstrahlen. Unter Benutzung der Streustrahlung kann eine solche jedoch durchgeführt werden.

Bei der Zr-Analyse von pulverisiertem Kakortokit (s. Kapitel 5.2) mit dem Mineral Analyser wurde die Zählrate durch das Rb-Röntgenfilter zu Korrekturzwecken benutzt. Division der Differenz-Zählrate (DCR) durch die Zählrate, die vom Rb-Filter allein durchgelassen wird (hauptsächlich Streustrahlung), führt zu einer Korrektur, die den Einfluß der mineralogischen Zusammensetzung der Proben stark vermindert.

Drei Mineralfraktionen (Feldspat, Arfvedsonit und Eudialyt), separiert von einer pulverisierten Kakortokit-Probe, wurden mit dem Mineral Analyser auf Zr analysiert (Abb.45a). Es ist ersichtlich, daß die zu den

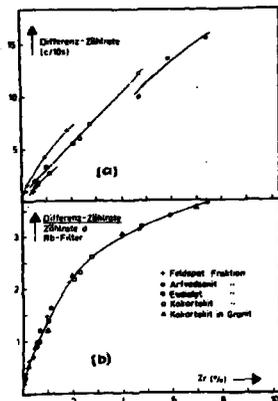


Abb. 45 Streustrahlung-Korrektur beim tragbaren IRFA Instrument.

schweren Mineralen Arfvedsonit (spez. Gew. ca. 3.3 g/cm^3) und Eudialyt (spez. Gewicht ca. 2.9 g/cm^3) gehörenden Differenz-Zählraten für gleiche Konzentrationswerte geringer als für die Feldspatfraktionen und für vergleichsweise eingezeichnete Kakortokit-Proben sind, da die schweren Minerale die Zr K-Röntgenstrahlung mehr absorbieren. Dividiert man die Differenz-Zählraten erhalten von den einzelnen Fraktionen mit den Zählraten der Fraktionen durch das Rb-Filter (hauptsächlich Streustrahlung) allein, so können alle Messpunkte durch eine einzige Kurve dargestellt werden (Abb. 45b). Auch die entsprechenden Werte für Kakortokit/Granit-Gemischen können durch die gleiche Kurve angenähert werden.

Streustrahlung-Korrektur beim Si(Li) Röntgenspektrometer

Das Energie-Auflösungsvermögen des Si(Li) Röntgenspektrometers reicht aus, um sowohl charakteristische Röntgenstrahlung wie auch inkohärente und kohärente Streustrahlung voneinander zu trennen. Aus experimentell bestimmten Streudaten wurde eine mittlere Ordnungszahl \bar{Z} (Durchschnittszahl der dem Streuprozess zur Verfügung stehenden Elektronen) berechnet. Nach Bestimmung der mittleren Ordnungszahl kann ein Massenschwächungskoeffizient μ_M abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 4.2).

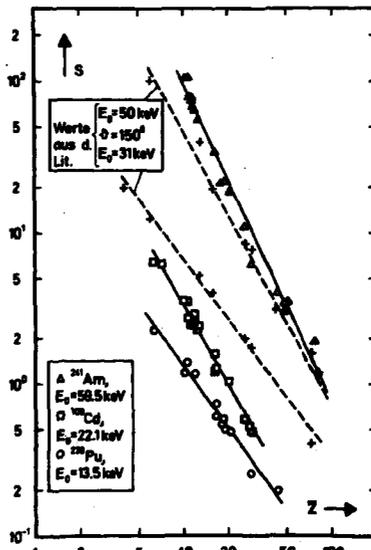


Abb. 46 Abhängigkeit des Verhältnisses von inkohärenter zu kohärenter Streustrahlung in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl \bar{Z} .

Definiert man eine auf das Gewicht des Elementes in der Probe bezogene mittlere Ordnungszahl \bar{Z} eines Element-Gemisches als $\bar{Z} = \sum w_i A_i Z_i / \sum w_i A_i$ mit w_i der Gewichtsfraktion in %, A_i dem Atomgewicht und Z_i der Ordnungszahl des i -ten Elementes in der Probe, so kann die mittlere Ordnungszahl aus dem Verhältnis von inkohärent zu kohärent gestreuten Photonen bestimmt werden. Das Verhältnis S ist durch die Theorie für die Streuung von Röntgenstrahlen (COMPTON und ALLISON, 1935; WOLLAN, 1932; DAVISSON, 1965) gegeben als $S = 1 / (1 + \frac{E_0}{E_0 - F})^2$, mit $R = (1 + 511 \cdot (1 - \cos \nu)) / E_0$. Hierin bedeuten E_0 die Energie der einfallenden Photonen in keV, ν den Streuwinkel und F der Atom-Formfaktor. Aus experimentellen Versuchen der Streuung von Photonen variierender Energie (KUNZENDORF, 1972) an verschiedenen Streumedien mit variierendem \bar{Z} (Abb. 46) folgt, daß S in der Form $S = B \bar{Z}^n$ dargestellt werden kann.

Energie der primären Photonen (keV)	Verwendetes Radioisotop	B ¹	n ¹
13.5	²³⁸ Pu	32.8	-1.395
17.2	"	96.4	-1.530
20.2	"	121.7	-1.561
22.1	¹⁰⁹ Cd	202.3	-1.769
24.9	"	351.9	-1.786
59.5	²⁴¹ Am	10934	-2.075

¹ Berechnet aus der Regressions-Analyse

Tabelle 12 Die Koeffizienten B und n für die Abhängigkeit des Streuverhältnisses S von der mittleren Ordnungszahl \bar{Z} ($S = B \cdot \bar{Z}^n$) in Abhängigkeit von der Energie der primären Strahlung.

Die aus der Regressionsanalyse folgenden Werte für B und n für verschiedene E_0 sind in Tabelle 12 angeführt. Nach Bestimmung eines S-Wertes kann der \bar{Z} -Wert angegeben und der Massenschwächungskoeffizient in der Probe abgeschätzt werden.

Ausblick

Bisher wurden Si(Li) und Ge(Li) Röntgenspektrometer nur in geringem Umfang bei der geochemischen Exploration verwendet, da sowohl die Kühlung der Detektoren wie auch die Auslesung der komplizierten Röntgenspektren nur unter Schwierigkeiten in einem Gelände-Labor durchzuführen sind. Das Problem der Auslesung wurde in den letzten Jahren zum Teil durch die Konstruktion von kompakten Vielkanalanalysatoren mit eingebauten Integrationsmöglichkeiten gelöst. Kleine, tragbare Si(Li) Detektoren werden in Zukunft angeboten werden. Außerdem sei an dieser Stelle auf die mögliche künftige Verwendung von nicht gekühlten Si(Li)-Detektoren und Detektoren bestehend aus neuartigen Halbleiter-Materialien in Röntgenspektrometern für die geochemische Exploration hingewiesen.

Teil II ANWENDUNGSBEISPIELE

5. Anwendung der IRFA bei geochemischen Untersuchungen in ausgewählten Gebieten Grönlands

Auf Grund der geringen Vegetation und des ausgeprägten arktischen Klimas streichen die Gesteine in Grönland im Gegensatz zu vielen Gebieten Kanadas fast überall zutage.

Die geochemischen Untersuchungen mit IRFA Instrumenten in ausgewählten Gebieten Grönlands hatten zwei Hauptziele:

- 1) Direkt-Einsatz der tragbaren IRFA Geräte mit Röntgenfiltern an Ausbissen und Flusssedimenten während der Geländesaison in Grönland und Festlegung von Arbeitsgängen bei der geochemischen Prospektion mit diesen Geräten.
- 2) Generelle Anwendung der IRFA bei geochemischen Untersuchungen und Abgrenzung der möglichen Anwendungsgebiete der Halbleiter-Röntgenspektrometer

5.1 Allgemeiner Überblick

Geographisch-geologische Verhältnisse

Grönland, zwischen dem 60. und 83. Breitengrad und dem 16. und 72. Längengrad gelegen (Abb. 47), gehört seit 1933 politisch zu Dänemark. Die Ausdehnung der Insel beträgt 2175 Mio. km². Das Inlandeis weist im Inneren der Insel eine Mächtigkeit bis zu 3000 m auf und bedeckt etwa 5/8 der Insel. Schmale, in der Regel weniger als 100 km breite, Küstenstreifen sind eisfrei. Diese haben Gebirgscharakter und sind in tiefe und lange Fjorde zerklüftet. Ansiedlungen, Häfen und Leben sind auf diese Gebiete begrenzt. Die Einwohnerzahl beträgt ca. 50000 (Grönländer und Dänen).

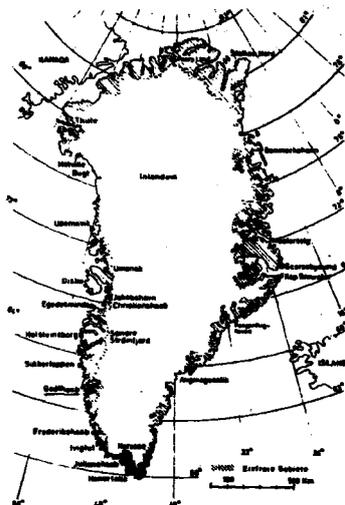


Abb. 47 Geographische Karte von Grönland.

Das Klima (SALOMONSEN, 1971) ist gekennzeichnet durch lange arktische Winter und kurze Sommerperioden. Temperatur und Niederschlagsmenge variieren stark für die verschiedenen Regionen der Insel (Abb. 48). Die Küstenstreifen mit hocharktischen Klima (von der Melville Bugt im Nordwesten über Peary Land im Norden bis zu Kap Brewster im Osten) weisen nur wenig Vegetation auf und sind oft durch Packeis völlig isoliert. Alle übrigen eisfreien Gebiete Grönlands haben niederarktisches Klima, reich an arktischen Tier- und Pflanzenarten. Einzelne Regionen Südgrönlands (südlich von Narsarsuaq und Julianehåb) sind durch subarktisches Klima gekennzeichnet. Unter Einfluß des Polarstromes und der Irmingerströme bewegt sich besonders in den Sommermonaten ein etwa 50 km breiter Eisgürtel, mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 km/h um die Südspitze der Insel und entlang deren Westküste. Dies führt zu Behinderungen in der Schifffahrt,

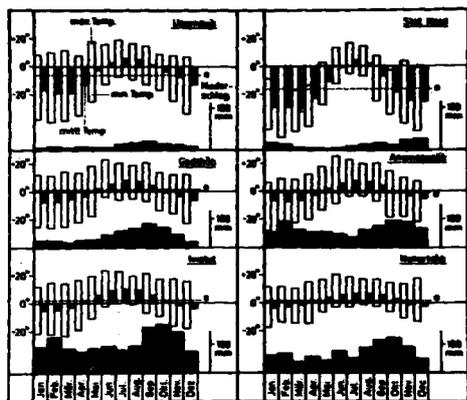


Abb. 48 Maximale-, minimale- und Durchschnittstemperaturen und Niederschlagsmenge ausgewählter Ansiedlungen Grönlands.

auch während der Sommermonate. Permafrost tritt besonders in den nördlichen Gebieten Grönlands auf.

Die geologischen Verhältnisse Grönlands sind in Abb. 49 schematisch dargestellt. Am geologischen Aufbau Grönlands sind folgende Einheiten beteiligt, die auf Grund ihres unterschiedlichen Alters und petrologischer Verschiedenheit unterteilt werden:

- (1) Präkambrisches Grundgebirge
- (2) Kaledonische und paläozoische Faltengebirge
- (3) Paläozoisch bis mesozoische Sedimente
- (4) Tertiäre Basalte

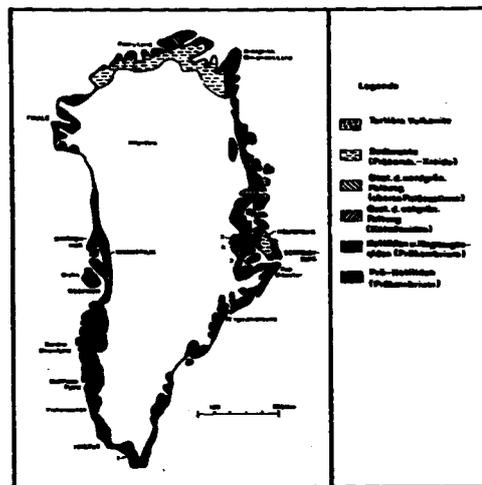


Abb. 49 Schematische geologische Einteilung Grönlands. Die untersuchten Gebiete: 1 Ilmaussaq Intrusion, 2 Mo-Lagerstätte Malmbjerg, 3 Milne Land und 4 Garreholms Dal.

- (1) Der größte Teil der eisfreien Gebiete Grönlands besteht aus präkambrischem Grundgebirge (BERTHELSEN und NOE-NYGAARD, 1965, GGU, 1971). Als Fortsetzung des alten kanadisch-grönländischen Schildes erstreckt es sich von Ivigtut im Südwesten bis zum Søndre Strømfjord in Westgrönland und taucht in Ostgrönland wieder auf. Das Alter der Gesteine des Schildes (hauptsächlich Gneisse) liegt zwischen 3210 und 1800 Mio. Jahren (BONDESEN, 1971). Nördlich des Schildes, vom Søndre Strømfjord bis in das Gebiet nördlich von Disko dominieren Gesteine der nagsugtoqidischen Faltingsära mit

NNO als vorherrschender tektonischer Lineament-Richtung. Sie bestehen aus hauptsächlich aufgearbeitetem Schildmaterial, ihr Alter wird mit 1790 bis 1650 Mio. Jahren angegeben.

Gesteine der ketilidischen Faltungstra (Gneis, Superkrustalgesteine und Granit) südlich vom alten präkambrischen Schild haben ein Alter von 1730 bis 1500 Mio. Jahren. Die ketilidische Periode in Südgrönland wurde durch die Gardar-Periode abgelöst. Diese ist gekennzeichnet durch Bruchtektonik und magmatische Aktivität. Die Gesteine sind 1250 bis 1000 Mio. Jahren alt. Besonders kennzeichnend für die Gardar-Periode sind eine Reihe Intrusionen alkalischer Gesteine (s. Kapitel 5.2).

- (2) Die Ausbildung zweier großer Geosynklinal-Tröge, in Ostgrönland von Scoresbysund bis Kronprins Christian Land und in Nordgrönland führte im Paläozoikum in Ostgrönland zu den Kaledonischen und in Nordgrönland zu den nordgrönländischen Faltengebirgen.
- (3) Die der letzten orogenen Periode (Kaledonische Faltung) folgenden Sedimentationsperioden (Ost- und Nordgrönland) sind durch Sedimente Karbonischen bis kretazischen Alters gekennzeichnet.
- (4) In Westgrönland (von Godhavn bis Svartenhuk) und in Ostgrönland (von Kangerdlugssuaq bis Kap Brewster) wurden größere Areale von tertiären Basalten überlagert. Tertiäre alkalische Intrusionen treten besonders in Ostgrönland (s. B. die Werner Bjerge Intrusion, Kapitel 5.3.3) auf.

Lagerstättenkundlicher Überblick und geochemische Exploration

Die geologische Erforschung Grönlands wird seit 1946 vom Grönlands Geologische Undersøgelse (GGU) durchgeführt. Die geologische Kartierung des Scoresbysund Gebietes, Ostgrönland, wurde 1972 abgeschlossen und wird durch ein geophysikalisches und geochemisches Forschungsprogramm abgelöst.

Die geologisch-lagerstättenkundliche Erforschung wird unabhängig davon von privaten Gesellschaften durchgeführt. Von den wenigen, bisher abgebauten Lagerstätten Grönlands sind zu nennen:

- a) die Kryolith-Lagerstätte bei Ivigtut, das einzige abgebaute Kryolith-Vorkommen der Erde (die Kryolith-Masse wurde in oberen Teil einer Ketilidische Gneisse intrudierende granitischen Schmelze abgesetzt),
- b) die Pb-Zn Ganglagerstätte bei Mestersvig (Ostgrönland, s. Kapitel 5.3),
- c) der Marmorbruch bei Marmorilik, Umanak-Gebiet,
- d) das Steinkohlen-Vorkommen bei Qutdlugssat, Disko-Insel, und
- e) kleinere Vorkommen von Cu wie die Joseva-Mine und die Litfan-Mine in der Nähe von Ivigtut, Südgrönland.

Die in den sechziger Jahren begonnene rege Explorationstätigkeit wird vorwiegend von dänischen, kanadischen und amerikanischen Firmen durchgeführt (HOY, 1972, GGU, 1972). Das GGU hat seit Einführung eines neuen Bergbau-Gesetzes im Jahre 1935 etwa 52 Konzessionen für sowohl Vorerkundungen als auch Exploration und Ausnutzung von Lagerstätten vergeben. Der größte Teil dieser Konzessionen betrifft die Erdölprospektion, besonders im Schelf-Gebiet Westgrönlands. Daneben werden folgende Lagerstätten zur Zeit detailliert von Bergbau-Unternehmen untersucht:

- 1) die Pb-Zn-Ag Ganglagerstätte "Sorte Engel" bei Marmorilik (Vorräte: 2,5 Mio. t Erz mit 18,3% Zn, 4,3% Pb und 0,0027% Ag, WM, 1972),
- 2) die sedimentäre Eisenerzlagerstätte Isua vom Lake Superior-Typus im Inneren des Godthåbfjordes mit Vorräten in der Größenordnung von 2×10^8 t mit 38% Fe,
- 3) die Mo-Lagerstätte Malmbjerg vom Climax-Typus in Ostgrönland (s. Kapitel 5.3),

- 4) das Chromit-Vorkommen vom Bushveld-Typus bei Fiskenes (Westgrönland) mit ungefähr 350 000 t Cr_2O_3 und 3000 t V_2O_5 (GHISLER und WINDLEY, 1964), und
- 5) U, Th, Zr, Nb u. a. Vorkommen in der Ilímaussaq Intrusion, Südgrönland (s. Kapitel 5.2).

Kartierung und geochemisch-explorationsgebundene Aufgaben werden seit 1966 unter der Leitung von Prof. H. Sørensen (Institut für Petrologie, Universität Kopenhagen) in Zusammenarbeit mit dem GGU und Riss im Rahmen der radiometrischen Prospektion der Uranlagerstätte Kvanefjeld (Ilímaussaq Intrusion, s. Kapitel 5.2) durchgeführt (HANSEN, 1968, LØVBORG et al., 1969a, 1969b, SØRENSEN et al., 1969, SØRENSEN, 1970a, ENGELL et al., 1971, BOHSE et al., 1971). In vergleichbaren Arbeiten in Kanada wurde bewiesen, daß auch in Gebieten mit Permafrost die Methoden der geochemischen Exploration (HAWKES und WEBB, 1962, GINSBURG, 1963) anwendbar sind. So zeigten zum Beispiel ALLAN und HORN BROOK (1970), daß im Gebiet des Coppermine River (Northwest Territories) signifikante sekundäre geochemische Dispersionshöfe sowohl in Flusssedimenten und Böden wie auch in Seewasser ausgebildet sind. JONASSON und ALLAN (1972) konnten sogar eine Anreicherung von Haupt - (Cu, Zn) und Indikator-elementen (Hg) in der das Cu-Gangvorkommen Clyde Forks (eastern Ontario) überlagernden Schneedecke feststellen.

Bei jeder größeren Explorationskampagne in Grönland muß berücksichtigt werden, daß für Geländearbeiten maximal 3 Monate zur Verfügung stehen, die zu untersuchenden Gesteinsproben in der Regel erst nach mehreren Monaten analysiert und gefundene Anomalien erst im folgenden Jahr verfolgt werden können. Bei der geochemischen Exploration benutzte Analysen-Methoden und fahrbare Laboratorien (FRIEDRICH und PLÜGER, 1968, FRIEDRICH, 1969) können in Grönland auf Grund des unwegsamen Geländes

nicht eingesetzt werden. Die Errichtung vollausgerüsteter Gelände-Laboratorien ist wegen der kurzen Geländesaison bisher nicht möglich. Es lag daher nahe Analysemethoden und Analysengeräte zu entwickeln, die eine Direktanalyse von geologischen Proben gestatten. Anomale Metallgehalte können dann sofort erkannt und innerhalb der gleichen Geländesaison weiter verfolgt werden. Besonders geeignet sind zerstörungsfreie und einfach zu bedienende Analysemethoden, die außerdem die Simultan-Analyse mehrerer Elemente in der Probe ermöglichen.

IRFA Instrumente können im Gelände (tragbares IRFA Gerät mit Röntgenfilter) und in einem Gelände-Labor (Halbleiter-Röntgenspektrometer) eingesetzt werden. Das mit Hilfe dieser Methoden erhaltene umfangreiche Datenmaterial kann unter Verwendung moderner statistischer Methoden weiter ausgewertet werden (NICHOL et al. 1969, KULMS und SIEMES, 1970, LOWENSTEIN und HOWARTH, 1972) und liefert Angaben über die geochemische Verteilung aller untersuchten Elemente in den beprobten Gebieten.

5.2 Geochemische Untersuchungen im Bereich der Ilímaussaq Intrusion, Südgrönland

5.2.1 Geologisch-petrologischer Abriss

Die Ilímaussaq Intrusion, in der Nähe der Ansiedlung Narssaq gelegen, erstreckt sich über ein Gebiet von etwa 150 km² und gehört zur Gardar Provinz alkalischer Intrusionen im Süden Grönlands (Abb. 50). Bei der Ilímaussaq Intrusion (Abb. 51) handelt es sich um ein klassisches Beispiel einer durch magmatische Differentiation entstandenen Gesteinsabfolge mit sehr unterschiedlichem Chemismus und Mineralbestand. Das Alter der Intrusion wird von BRIDGEWATER (1965) mit 1030 Mio. Jahren angegeben.

Die Intrusion wurde 1806 zum ersten Mal von GIESECKE aufgesucht und von zahlreichen Wissenschaftlern geologisch-petrographisch bearbeitet (STEEN-

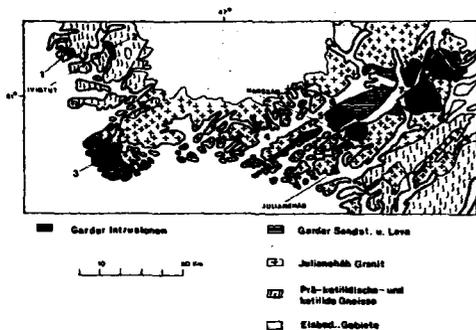


Abb. 50 Geologische Karte der Provinz alkalischer Intrusionen Gardar Alters. Die einzelnen Intrusionen sind: Kungnât (1), Grønvedal-Îka (2), Nunarsuît (3), Tugtutôq (4), Narssaq (5), Ilímaussaqa (6), Igaliko (7).

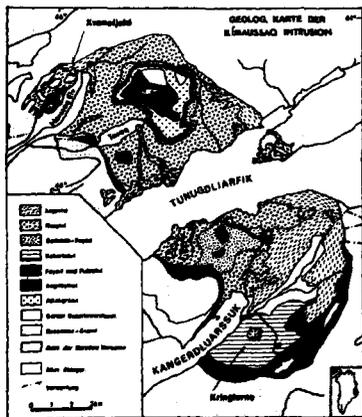


Abb. 51 Vereinfachte geologische Karte der Ilímaussaqa Intrusion, Südgrönland.

STRUP, 1881, USSING, 1912, SØRENSEN, 1958, FERGUSON, 1964, HAMILTON, 1964, SEMENOV, 1965). Seit 1958 wird die Ilímaussaqa Intrusion vom GGU und Riss auch geologisch-lagerstättenkundlich untersucht.

Die Kristallisationsabfolge wurde zuerst von USSING (1912) und später von SØRENSEN (1958), FERGUSON (1964) und HAMILTON (1964) detailliert beschrieben. Danach ist der marginale Augitsyenit das zuerst kristallisierende Gestein der Intrusion. Die weitere Abfolge der Alkaligesteinsintrusion besteht im oberen Teil aus Pulaskit, Foyait und Sodalith-Foyait. Der darunter befindliche, mehrere hundert Meter mächtige Naujait ist nach SØRENSEN (1970) durch Flotation von Sodalith-Kristallen in der Schmelze entstanden und hat bei der Erstarrung poikilitische Struktur angenommen. Etwa gleichzeitig mit dem Naujait wurde der Kakortokit als unterstes Gestein der Abfolge gebildet. Er besteht aus verschiedenen, durch Gravitationsdifferentiation gebildeten horizontalen Bändern verschiedener Mächtigkeit (s. Kapitel 5.2.4.2). Naujait und Kakortokit sind durch Naujait-Xenolith reiche Lujavrit voneinander getrennt. Nach SØRENSEN (1958, 1970) entstanden die verschiedenen Lujavrit-Gesteine entweder aus einem Restmagma oder sind aus einem selbständigen Magma entstanden. Auf die besondere Rolle der leichtflüchtigen Elemente Cl, F, H₂O und S sei schon hier hingewiesen. USSING (1912) und SØRENSEN (1960) verweisen außerdem auf die besondere Bedeutung des agpaitischen Koeffizienten a_p ($a_p = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Molek %) für die stratigraphische Serie der Gesteine der Ilímaussaqa Intrusion gilt $a_p > 1,2$.

Die häufigsten Gesteine der Intrusion sind Naujait, Kakortokit und Lujavrit.

5.2.2 Mineralinhalt und Chemismus

Der Mineralinhalt der Gesteine der Ilímaussaqa Intrusion ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

Gesteinstyp	Hauptgemengeteil	Akzessorien
Augitaugit	Alkalifeldspat, Titanaugit	Fayalit, Nephelin, Biotit, Apatit, Anorthit
Albitgranit	Alkalifeldspat, Quarz, Arfvedsonit, Aegidialyt	Aegirin, Zirkon, Epidot, Pyrochlor, Fluorit, Harnauersdit, Epidialyt
Pulsakitt	Alkalifeldspat, Nephelin, Na-Pyroxen	Na-Amphibol, Aegirinsomit, Fayalit, Biotit, Apatit, Fluorit
Foyait	Alkalifeldspat, Nephelin, Na-Pyroxen, Na-Amphibol, Fayalit	Aegirinsomit, Apatit, Fluorit, Biotit, Sodalith, Eudialyt
Sodalith-Foyait	Alkalifeldspat, Nephelin, Sodalith, Na-Pyroxen, Na-Amphibol	Eudialyt, Fayalit, Fluorit, Rinkit, Biotit, Astrophyllit
Naujait	Sodalith, Alkalifeldspat, Nephelin, Aegirin, Arfvedsonit, Eudialyt	Aegirinsomit, Rinkit, Biotit, Fluorit, Pyrochlor, Sessit, Li-Glimmer
Kakortokitt	Alkalifeldspat, Nephelin, Aegirin, Arfvedsonit, Eudialyt	Aegirinsomit, Biotit, Fluorit, Rinkit, Sodalith
Lujavrit	Mikrolin, Albit, Nephelin, Aegirin, Arfvedsonit, Eudialyt, Analcim, Nektarit, Naujasomit	Sodalith, Sereustrupit, Nphalerit, Sessit, Bithalit, Lovangit, Omagit, Li-Glimmer, Pyrochlor, Villiamit

Tabelle 13 Hauptgemengeteile und Akzessorien der wichtigsten Gesteine der Ilmaussaq Intrusion, Südgrönland (nach SØRENSEN, 1970b)

Über 130 verschiedene Minerale wurden bisher in der Ilmaussaq Intrusion nachgewiesen (BØGGILD, 1953, CONTRIB, SEMENOV, 1969). Mit der Auf- findung weiterer, noch unbekannter Minerale wird gerechnet. Hauptgemenge- teile der Gesteine der Ilmaussaq Intrusion sind Alkalifeldspäte, Nephelin, Sodalith, Aegirin, Arfvedsonit und Eudialyt. Als Akzessorien treten auch recht seltene Minerale wie Naujakasit (PETERSEN, 1967), Ilmaussit (SE- MENOV et al., 1967), Sorensenit (SEMENOV et al., 1965), Villiamit (BONDAM und FERGUSON, 1962) oder Tugtupit (SØRENSEN et al., 1971) auf. Einige charakteristische Minerale der Ilmaussaq Intrusion sind in Ta- belle 14 zusammengestellt.

EUDIALYT tritt hauptsächlich in Kakortokitt, Naujait und Lujavrit auf. Im subhedralen Eudialyt des Naujaites sind kleine Sodalith-Kristalle poiki- litisch eingeschlossen, während Eudialyt im Lujavrit in der Form von kleinen, flachen Kristallen ausgebildet ist. Im Kakortokitt tritt Eudialyt in Form von hexagonalen, bis zu 1.5 mm im Durchmesser großen Plättchen in Einschlüs- sen von Aegirin-Aggregaten und Arfvedsonit (Weisser- und Roter Kakorto- kitt) auf (FERGUSON, 1964). Nur selten wird er in Einschlüssen in

Mineral	Formel	Metalle von wicht. Isotopen
Aegirin	NaFeSi ₂ O ₆	
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	
Analcim	Na ₄ Al ₃ Cl ₃ · 2H ₂ O	
Arfvedsonit	NaK ₂ (Na ₂ Fe ²⁺ Fe ³⁺) ₂ Ph ³⁺ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂ F ₂	
Astrophyllit	(K ₂ Na ₂ Ca)(Mg ²⁺ Mn ²⁺) ₂ (Ti, Zr)(NbWBi) ₂ O ₁₁	
Chloasit	Na ₂ BeSi ₂ O ₆	Be
Eggselit	(Na, Ca)(Nb, Ti, Mg, Fe, Mn)(OH)Si ₂ O ₆	Nb, Ti
Eudialyt	(Na, Ca, Fe) ₂ Zr(Nb, Cl) ₂ (Si ₂ O ₇) ₂	Zr, SE, Nb
Hessit	CePO ₄	SE, Th, U
Murmannit	Na(Ti, Nb)(OH)SiO ₄	Nb, Ti
Murghausit	(H ₂ FeIO) ₂ (Al ₂ C ₂) ₂ (SiO ₃) ₂	
Nephelin	KNa ₂ (AlSi ₃ O ₈) ₂	
Nephektit	Na ₂ FeTiSi ₄ O ₁₂	Ti
Pyrochlor	(Na, Ca)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₇ (OH, F, Cl)	Nb, Ta, Ti
Rinkit	(Ca, Mn, Cr) ₂ (Ti, Zr) ₂ Si ₂ O ₇ · H ₂ F ₂	SE, Zr
Sodalith	Na ₄ Cl ₃ (AlSi ₃ O ₈) ₂	
Sorensenit	Na ₂ Si ₂ (H ₂ Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₂	Se
Sereustrupit	Na ₂ Ca(Nb, Ta, Fe ³⁺) ₂ (Si, P) ₂ O ₁₁	Ta, U, SE
Tugtupit	Na ₂ Be ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₇) ₂ (Cl, F, Si)	Be
Ussingit	Na ₂ Al ₂ (OH) ₂	
Villiamit	NaF	F

Tabelle 14 Typische Minerale der Ilmaussaq Intrusion, Südgrönland.

diesen Mineralen im Schwarzen Kakortokitt beobachtet. Wie FERGUSON (1964) weiter ausführt, liegt der Eudialyt-Gehalt in Naujait bei etwa 4%, während er für Kakortokitt-Gesteine in der Regel grösser als 10% ist (s. Ta- belle 18). Eudialyt enthält nach VLASOV (1968) bis zu 10% Zr, bis zu 1.1% Nb und ca. 2.5% SE₂O₃ (Seltene Erden). Eudialyt ist in Säuren leicht löslich.

PYROCHLOR tritt nach HANSEN (1968) besonders in hydrothermalen Albit-Analcim Gängen auf und hat dort einen Mineralanteil am Ganggestein bis zu 10 Vol. %. Pyrochlor kann in massigen Aggregaten und in Poren auf- treten und wird oft vom Nb-Mineral Lueshit und vom Ti-Mineral Neptunit begleitet. SEMENOV et al. (1968) geben 44.7% als Nb Durchschnitts-Gehalt in Pyrochlor an, HANSEN (1968) ca. 60% Nb für Lueshit.

Murmanit gehört zur Lomonosovit-Murmanit Gruppe (VLASOV, 1968).

In der Ilmaussaq Intrusion tritt Murmanit als plattig, parallel orientiertes Mineral in Porphyry und Gabbro auf und bildet nach HANSEN (1968) die Bewegungsdeformation des Kvanefeld ab (s. Kapitel 5.2.4). Der Nb-Gehalt beträgt bis zu 10%.

Steenstrupin, von VLASOV (1968) als ein Mineral mit variierender chemischer Zusammensetzung beschrieben, kommt in Lujavrit, in rekristallisierten Einschlüssen von Naujaît in Lujavrit und in hydrothermalen Gängen vor (SØRENSEN, 1962). Nach SØRENSEN (1962) tritt Steenstrupin in einer rotbraunen, optisch gut definierten, und einer weniger genau definierten Form auf. Häufig ist er auf Eudialyt angewachsen oder verdrängt diesen pseudomorph. Steenstrupin ist zusammen mit Monazit das Hauptmineral der Uran-Mineralisierung des Kvanefeld und enthält nach BØGGILD (1953) ca. 30% Se_2O_3 und bis zu 3.8% ThO_2 , nach WOLLENBERG (1972) bis zu 0.15% U.

Monazit ist nach SØRENSEN (1962) in den Gesteinen der Ilmaussaq Intrusion durch verhältnismäßig geringe Radioaktivitätswerte gekennzeichnet. Höchstwerte von 1.28% U und 5.73% Th wurden im Monazit der Ilmaussaq Intrusion gefunden (SØRENSEN, 1970).

Rinkit, eine Variante des Mineralen Rinkolit (VLASOV, 1968) wird von FERGUSON (1964) als Poren ausfüllendes, bräunlich bis gelbes Mineral beschrieben, das vorwiegend in Kakortokit und in Pegmatiten vorkommt. BØGGILD (1953) berichtet über einen Se_2O_3 -Gehalt von ca. 21%.

Sorensenit wurde in hydrothermalen Gängen in Naujaît, Lujavrit und Dachgesteinen gefunden (SEMENOV et al., 1965). Die chemische Analyse des Minerals ergibt bis zu 20% SnO_2 und bis zu 1.4% Nb.

In Tabelle 15 sind geochemische Daten für die Ilmaussaq Intrusion zusammengestellt.

Element	Mittl. Gehalt in sauren Gest. (Vinogradov, 1962)	Mittl. Gehalt in Gest. d. Ilmaussaq Intr. (Gerasimovskiy, 1968)	Ilm. Gest. Saur. Gest.
Li	40	310	7.7
Be	6.5	30	4.6
F	800	3100	-2.6
Na	2.77%	8.60%	3.1
Mg	5600	2200	0.3
Al	7.70%	9.31%	1.2
Si	23.00%	23.84%	1.0
P	700	214	0.3
S	400	910	2.2
Cl	240	8800	36.6
K	3.34%	3.35%	1.0
Ca	1.58%	7780	0.4
Ti	2300	2070	0.9
V	40	100	2.5
Cr	25	39	1.1
Mn	500	1900	3.8
Fe	2.70%	1.03%	2.6
Ni	8	41	5.0
Zn	60	870	14.5
Ga	20	110	5.5
Rb	200	590	2.9
Sr	300	47	0.1
SE	295	3680	12.4
Zr	200	4735	23.6
Nb	20	525	26.2
Mo	1	14	14.0
Sn	3	110	36.6
Cs	3	8.5	1.7
Ba	830	100	0.1
Hf	1	97	97.0
Ta	3.5	52	5.1
Tl	1.5	3.0	2.0
Pb	30	225	11.2
Th	18	39	2.1
U	3.5	82	17.7

Tabelle 15 Mittlere Gehalte von ausgewählten Elementen in Gesteinen der Ilmaussaq Intrusion, Südgrönland, in ppm, verglichen mit den mittleren Gehalten entsprechender Elemente in sauren Gesteinen.

Bei einem Vergleich der Daten von GERASIMOVSKY (1968) mit denen von VINOGRADOV (1962), fällt auf, daß die Elemente Cl, Zn, SE, Zr, Nb, Mo, Sn, Af, Tl und U in Gesteinen der Ilmaussaq Intrusion um mehr als einen Faktor 10 gegenüber sauren Gesteinen angereichert sind. Dagegen scheinen die Gesteine besonders verarmt an Mg, F, Sr und Ba zu sein. Li, Be, F, Na, S, V, Mn, Fe, Ga, Rb, Ta und Th weisen einen Anreicherungs-faktor von mehr als 2 auf.

5. 2. 3 Lagerstätten

Die folgenden 3 Gebiete sind von lagerstättenkundlich-wirtschaftlichen Gesichtspunkten aus besonders interessant:

- (1) Das Kvanefeld (nordwestlich des Narssaq Elv) mit Vorkommen von U, Th, SE, Be, Nb und Zn,
 - (2) Der Taseq Abhang (südöstlich von Narssaq Elv) mit Be-Mineralisierung und,
 - (3) Das Kakortokit-Gebiet Kringlerne südöstlich vom Kangerdluarssuk Fjord mit Zr, Nb und SE Vorkommen.
- (1) Eine Beschreibung des U-Vorkommens Kvanefeld geben SØRENSEN et al. (1969) und SØRENSEN (1970). U und Th in den Mineralen Steenstrupin und Monazit sind besonders im Lujavrit, in angrenzenden metasomatischen Dachgesteinen und in hydrothermalen Gängen anzutreffen. Nur wenige Gebiete der Lagerstätte weisen jedoch U-Konzentrationen von mehr als 400 ppm auf. Nach ELLITSGAARD-RASMUSSEN (1971) ist die Grösse der Lagerstätte mit ca. 10000 t U mit einem durchschnittlichen Erzgehalt von 0.03% U zu bewerten. Eine kommerzielle Ausnutzung des Vorkommens erscheint vorläufig wenig realistisch und nur zusammen mit dem Abbau anderer Metalle (z. B. Be und Nb) aussichtsreich.
- (2) ENGELL et al. (1971) berichten über die Be-Mineralisation in hydrothermalen Gängen und metasomatischen Gesteinen im Gebiet des Taseq Abhanges. Das dominierende Be-Mineral der Lagerstätte ist Chkalovit. Das Vorkommen hat nur eine geringe Ausdehnung und ist mit ca. 180000 t Erz mit 0.1% Be zu bewerten.

- (3) BORSE et al. (1971) geben eine erste Abschätzung der Grösse des Zr-, Nb- und SE-Vorkommens in Kakortokit im Gebiete des Kangerdluarssuk Fjordes. Dominierendes Erzmineral im Kakortokit ist Eudialyt. Für einen der höchsten Horizonte des gebänderten Kakortokit (Band + 16, Rot, s. Kapitel 5.2.4.2) ergeben Schätzungen ca. 50000 t Zr (Zr-Gehalt ca. 2.8%) und ca. 5000 t Nb (Nb-Gehalt ca. 0.3%).

5. 2. 4 Die Verteilung von Zr, Nb und La+Ce in den Gesteinen der Ilímaussaq Intrusion

Während in den Nb-Vorkommen pegmatitischer bis hydrothermaler Entstehung keine bauwürdige Anreicherung von SE-Metallen vorkommt, enthalten die bekannten Zr-Lagerstätten (Magmatische Vorkommen und Schwermineralseifen) immer auch SE-Mineralien. Schwermineralseifen mit Zirkon und Monazit als den dominierenden Zr und SE-Mineralen enthalten Nb dagegen nur in Spuren.

VLASOV (1968) teilt die endogenen Vorkommen von Zr, Nb und SE-Elementen in Nephelinsyeniten in 4 Gruppen ein:

- 1) Zr-Vorkommen in Eudialyt Lujavrit und Eudialytit (Lovozero Alkali Massiv, UdSSR) und Kakortokit (Ilímaussaq Intrusion) mit den Erzmineralen Eudialyt, Lovozerit und Katapleit,
- 2) SE-Nb-Ta-Vorkommen mit Loparit und Nb-Ta-Vorkommen mit Lomonosovit und Murmanit in den unter 1) genannten Gesteinen,
- 3) SE-Sr-Vorkommen im Apatit der Nephelin-Syenite von Khibina, Rasvumchorr und Poachvumchorr (UdSSR), und
- 4) Ga-Vorkommen in Sodalith, besonders poikilitischer Gesteine, z. B. im Lovozero Alkali Massiv und der Ilímaussaq Intrusion.

Diese Vorkommen sind stets an bestimmte Zonen der alkalischen

Intrusionen mit komplexem Mineralbestand gebunden.

Die von VLASOV (1968) gegebenen Zr-, und SE-Gehalte in einigen typischen Gesteinen alkalischer Intrusionen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Intrusion	Gestein	Zr (%)	Nb (%)	SE ₂ O ₇ (%)
Lufverra, Udän	Endoklyt	0,42	0,55	1,40
	Endoklyt-Lujavrit	2,55	0,30	0,30
	Porphyrischer Lammert-Lujavrit	1,70	0,23	0,30
Ilmaussaq, Grönland	Roter Kohortit	0,03	0,31	-
	Wäpfer " } Schwarzer " }	1,45	-	-
Norra Kärr, Schweden	Kristallin Mafik-Granit	7,10	-	-

Tabelle 16 Zr-, Nb- und SE-Gehalte in typischen Gesteinen alkalischer Intrusionen.

5.2.4.1 Gesteine des Kvanefjelds

SØRENSEN et al. (1969) unterteilen die Gesteine des Kvanefjeld in

- (a) Dachgesteine (hauptsächlich Vulkanite und Gabbro),
- (b) Anorthosit und
- (c) Gesteine der Ilmaussaq Intrusion.

Dominierende Lujavritgesteine sind Feinkörniger Lujavrit (FL) und Mittel- bis Grobkörniger Lujavrit (MGL).

Nb in den Dachgesteinen

Der Nb-Gehalt in Dachgesteinen des Kvanefjeld ist in der Regel geringer als 50 ppm, HANSEN (1968) erwähnt die Ausbildung von Murmanit mit Nb-Gehalten bis zu 0,4% in den stark deformierten Dachgesteinen (Porphyry und

Gabbro) im Hangenden der Lujavrite im Gebiet des Kvanefjeld. Er weist besonders darauf hin, daß die Nb-Mineralisation etwa 5 cm über der Kontaktfläche einsetzt. Die Entstehung der Murmanit-Mineralisierung wird von HANSEN als das Resultat von kontaktmetasomatischen Vorgängen zwischen der erstarrenden Lujavrit-Schmelze und den Dachgesteinen, die zu mechanischen Deformationen führte, erklärt. Der Mitwirkung von leichtflüchtigen Gasen wird eine besondere Bedeutung zugesprochen.

1970 durchgeführte Messungen mit IRFA Geräten zeigen, dass Nb-Gehalte in Porphyren ohne Bewegungsdeformation unterhalb der Nachweisgrenze der IRFA Geräte liegen (Abb. 52). In unmittelbarer Nähe der Kontaktzone Porphyry

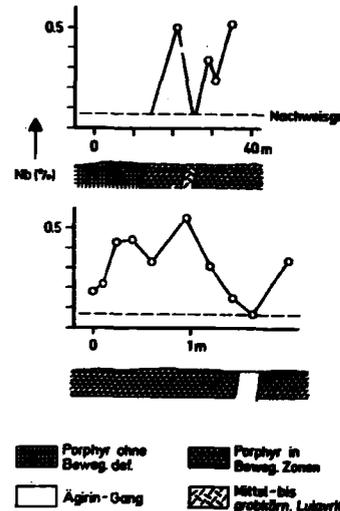


Abb. 52 Nb-Gehalte in Porphyry ohne- und Porphyry mit Bewegungsdeformation des Kvanefjeld.

ohne/ Porphyr mit Bewegungsdeformation steigt der Nb-Gehalt bis auf 0,7% an. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Angaben von HANSEN (1968) überein. Der Durchschnittsgehalt von 33 Analysen liegt bei 0,28% Nb (Abb.57 und Tabelle 17).

Zr, Nb und La + Ce in Naujait-Einschlüssen

Einschlüsse von Naujait treten im Lujavrit des Kvanefjeld auf (SØRENSEN et al., 1969). Sie sind wahrscheinlich mit der lujavritischen Schmelze in die oberen Zonen gelangt. In den Einschlüssen wurden Aegirin und Arvedsonit zu Akmit sowie Eudialyt zu Katapleit umgewandelt. Daneben wurden Pyrochlor- und Lueshit-haltige Gänge im Naujait des Kvanefjelds festgestellt (HANSEN, 1968, SEMENOV et al., 1968).

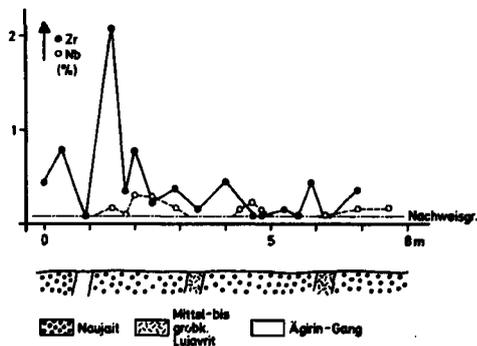


Abb. 53 Zr- und Nb-Gehalte in Naujait-Einschlüssen des Kvanefjeld.

Die im Gelände gefundenen Zr- und Nb-Gehalte in den Einschlüssen variieren stark (Abb.53). Aus 27 Zr-, 43 Nb- und 19 La+Ce-Messungen ergibt sich ein Zr-Durchschnittsgehalt von 0,38%, ein Nb-Durchschnittsgehalt von 0,1% und ein La+Ce-Durchschnittsgehalt von 0,64% (Abb.57 und Tabelle 17).

Die hohen La+Ce-Gehalte können nicht allein durch Vorhandensein von Eudialyt im Naujait erklärt werden. Möglicherweise treten noch andere SE-Mineralen in den Einschlüssen auf.

Zr, Nb und La+Ce im Feinkörnigen Lujavrit (FL)

SØRENSEN et al., (1969) unterteilen den feinkörnigen Lujavrit des Kvanefjeld in Arvedsonit-Lujavrit, Aegirin-Lujavrit, Naujakasit-Lujavrit und Braunen Lujavrit. In den drei ersten Lujavrit-Typen erscheinen die charakteristischen Minerale schon im Namen des Gesteines. Akmit ist das Hauptmineral im Braunen Lujavrit.

Im Feinkörnigen Lujavrit kann das Zr-Mineral Eudialyt durch die SE-Mineralen Steenstrupin und Monazit ersetzt sein (s. SØRENSEN, 1962). Der mit dem IRFA Gerät festgestellte SE-Gehalt im FL ist grösser als im Naujait (Abb.54). Aus je 24 Analysen ergeben sich folgende Durchschnittsgehalte: 0,38% Zr, 0,1% Nb und 1,11% La+Ce (Abb.57).

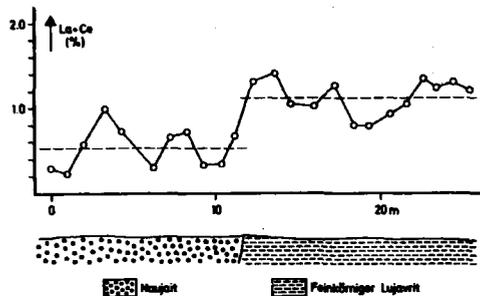


Abb. 54 La+Ce-Gehalte in Naujait und Feinkörnigem Lujavrit des Kvanefeld.

Zr, Nb und La+Ce im Mittel- bis Grobkörnigen Lujavrit (MGL)

Nach SØRENSEN et al., (1969) ist der Mittel- bis Grobkörnige Lujavrit das jüngste Lujavrit-Gestein der Ilímaussaq Intrusion. Von diesen Autoren wird außerdem darauf hingewiesen, daß neben Arfvedsonit ca. 60% leukokrate Minerale im MGL auftreten. Das Gestein ist durch eine doleritische Struktur gekennzeichnet und enthält bis zu 2 cm grosse, in Arfvedsonit eingebettete Mikroklin-Kristalle.

Aus 56 Zr-, 53 Nb- und 10 La+Ce Analysen ergibt sich ein Zr- Durchschnittsgehalt von 0.24%, 0.65% La+Ce und Nb unterhalb der Nachweisgrenze (Abb. 55, 57 und Tabelle 17). Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit HANSEN (1968), der einen Durchschnitts-Gehalt von 0.07% Nb für den Mittel- bis Grobkörnigen Lujavrit angibt. Der La + Ce- Gehalt des Mittel- bis Grobkörnigen Lujavrit ist um einen Faktor 2 geringer als im Feinkörnigen Lujavrit. Der Hauptteil der SE-Elemente ist daher vermutlich schon im erstkristallisierten Feinkörnigen Lujavrit ausgeschieden worden.

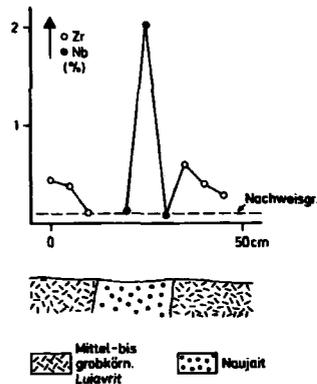


Abb. 55 Zr-Gehalt im Mittel- bis Grobkörnigen Lujavrit und Nb-Gehalt in einem Naujait-Gang.

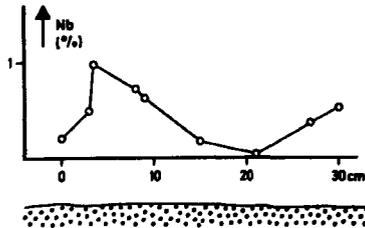
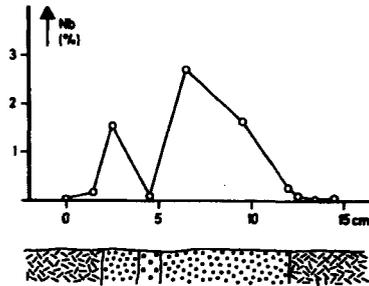
Zr und Nb in Albit-Analcim Gängen

HANSEN (1968) verweist auf späte hydrothermale Gänge mit Nb Mineralisation in Naujait und Mittel- bis Grobkörnigen Lujavrit des Kvanefeld. Die Gänge bestehen zum grössten Teil aus Albit, Analcim und Natrolith. Sie enthalten als Nb Minerale Pyrochlor, Lueshit (oft auch als Igdlot bezeichnet) und Epistolit.

Pyrochlor (SEMENOV et al., 1968), als gelbe, Si-reiche Variante, füllt bis zu 10% der Gänge aus und ist in vielen Fällen vom Ti-Mineral Neptunit begleitet. Nach VLASOV (1968) ist Pyrochlor in Alkalisyeniten durch hohe CaO- (bis zu 19%) und TiO₂-Gehalte (bis zu 10%) gekennzeichnet. Pyrochlor der Albit-Analcim Gänge des Kvanefeld weist nach SEMENOV et al. (1968) nur geringe Gehalte dieser Elemente auf: bis zu 7% CaO und bis zu 4% TiO₂.

In den hydrothermalen Gängen des Kvanefeld scheint daher ein Teil des Ti selbständig als Neptunit auskristallisiert zu sein. Der Kontakt der Albit-Analcim Gänge zum MGL ist in den meisten Fällen deutlich ausgeprägt, der Pyrochlor-, Laeshit- und Neptunit-Gehalt in den wenigsten Fällen mit dem bloßen Auge abzuschätzen.

Messungen mehrerer Traversen über und entlang der Gänge zeigen, daß der Nb-Gehalt in den Gängen sehr stark variieren kann (Abb. 56).



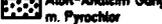
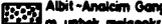
 Mittel- bis grobkörn. Lujavrit
 Albit-Analcim Gang m. Pyrochlor
 Albit-Analcim Gang m. unbek. metamokr. Mineral

Abb. 56 Nb-Gehalte in Traversen über (oberes Bild) und entlang (unteres Bild) von Albit-Analcim Gängen.

Gehalte bis 6% Nb wurden festgestellt. Aus 136 Analysen ergibt sich ein Durchschnitts-Gehalt von 0.51% Nb (Abb. 57 und Tabelle 17).

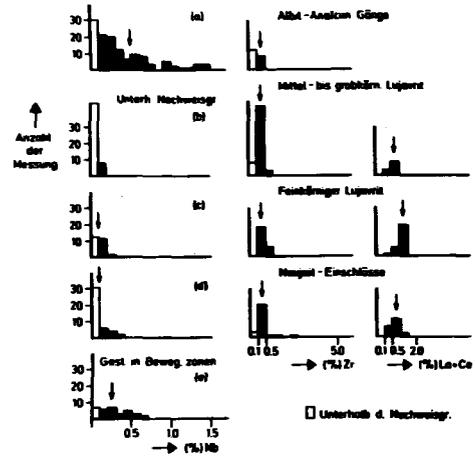


Abb. 57 Verteilung von Zr, Nb und La+Ce in Gesteinen des Kvanefeld.

Dies sind die höchsten Nb-Konzentrationen in Gesteinen der Ilfmausaq Intrusion. Zr Durchschnitts-Gehalte von 0.13% sind wahrscheinlich bedingt durch das Auftreten von Eudialyt oder Katapleit.

Gesteinstyp	Zr (%)	Nb (%)	La + Ce (%)	Zr/Nb	Zr/La+Ce
Albit-Analcim Cänge	0,13 (20)	0,51 (198)	-	0,25	-
Mittel- bis Grobk. Lujavrit (MGL)	0,24 (54)	w. Ngr. (53)	0,65 (10)	-	0,37
Feinkörniger Lujavrit (FL)	0,30 (54)	0,10 (34)	1,11 (25)	3,20	0,34
Naujait-Foynait Eisenkitoseen	0,38 (27)	0,10 (43)	0,64 (19)	3,80	0,59
Alte Gest. in Beweg. zonen	-	0,28 (32)	-	-	-

Tabelle 17 Mittlere Zr-, Nb- und La+Ce-Gehalte in Gesteinen des Kvanebjerg, bestimmt mit tragbaren IRFA Geräten.

5.2.4.2 Gesteine im südlichen Teil der Intrusion

SØRENSEN (1958), FERGUSON (1964 und 1970) geben eine Beschreibung der Gesteine des südlichen Teiles der Ilímaussaq Intrusion. Die Hauptgesteine des Gebietes sind Naujait, Lujavrit und Kakortokit. Lujavrit tritt in einer grünen Variante mit Aegirin und einer schwarzen Variante mit Arfvedsonit auf. FERGUSON (1970) verweist auf die besondere Bedeutung des südlich des Kangerdluarssuk Fjordes gelegenen Kakortokit-Komplexes und diskutiert seine Entstehung neben der Bildung von Naujait, Lujavrit und anderen Gesteinen. Ausgehend von einer detaillierten Kartierung des Kakortokit-Komplexes Kringlerene deuten BOHSE et al. (1971) die Bänderung des Kakortokits als rhythmische Bildung im Gefolge von Konvektionsströmen im Magma. Eine eindeutige Erklärung der markanten Bänderung des Kakortokits ist jedoch bisher nicht gefunden worden (s. SØRENSEN, 1989b).

29 Bänder, die in der Regel aus einer Weissen Kakortokit-Schicht, einer Roten Kakortokit-Schicht und einer Schwarzen Kakortokit-Schicht bestehen, wurden im Kringlerne-Gebiet festgestellt. Sie werden im folgenden mit Band-11 bis Band + 17 bezeichnet. Die Mineralzusammensetzung dieser drei Schichten ist in Tabelle 18 gegeben (FERGUSON, 1964).

Kakortokit-Typ	Alkalifeldspat (vol%)	Hephelein (vol%)	(a) Eudialyt (vol%)	(b) Aegirin (vol%)	(c) Arfvedsonit (vol%)	Za, b, c
Weisser Kakortokit	50	18	10	9	13	32
Roter Kakortokit	36	17	39	6	12	47
Schwarzer Kakortokit	18	18	11	13	40	64

Tabelle 18 Hauptgemengteile (in Vol %) der Kakortokit-Gesteine des Kringlerne-Gebietes der Ilímaussaq Intrusion, Südgrönland.

Nach BOHSE et al., (1971) ergibt sich aus den gefundenen Werten für die Mächtigkeit der Weissen Kakortokit-Schichten im Kringlerne-Gebiet (die Schicht -4, Weiss hat eine Mächtigkeit von über 20 m) eine Durchschnittsmächtigkeit von etwa 5,5 m. Die Durchschnittsmächtigkeit für Roten Kakortokit beträgt 0,8 m und für Schwarzen Kakortokit 0,85 m.

Neben Eudialyt tritt oft auch Rinkit/Rinkolit in den Kakortokit-Gesteinen auf. GERASIMOVSKY und BALASHOV (1968) verweisen darauf, daß der Eudialyt des Kangerdluarssuk-Gebietes besonders reich an schweren SE-Elementen ist.

Zr, Nb und La+Ce im Kakortokit-Band 0

Nach BOHSE et al. (1971) wurde eine Kakortokit-Schicht als Leitachicht für die Kartierung der übrigen Kakortokit-Bänder ausgewählt. Diese Schicht, O Rot, erhält ihre Rotfärbung durch einen sehr hohen Eudialyt-Gehalt. Sie kann aus einer Entfernung von mehreren km deutlich erkannt und über das gesamte Kringlerne-Gebiet leicht verfolgt werden. Die Schicht O Rot ist Teil des Kakortokit-Bandes O.

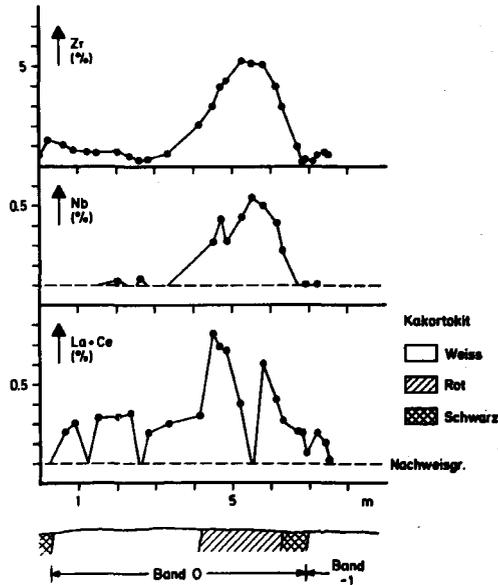


Abb. 58 Zr-, Nb- und La+Ce-Verteilung in einer Traverse über das Kakortokit-Band 0.

IRFA Untersuchungen zeigen, daß sowohl Zr, Nb als auch La+Ce in der Roten Kakortokit-Schicht konzentriert sind. Es ergeben sich für die Schicht O Rot Zr-Gehalte bis zu 5,3% (Abb. 58). Der relativ hohe La+Ce-Gehalt der Kakortokit-Schicht O Weiß ist auf das Vorhandensein von Rinkit/Rinkolit zurückzuführen (Rinkit kann bis zu 20% SE-Elemente enthalten).

Zr und Nb in anderen Kakortokit-Bändern

Oberhalb des Leitbandes O der Kakortokit-Serie werden, wie schon ausgeführt, 17 und unterhalb des Leitbandes 11 weitere Kakortokit-Bänder gefunden (BOHSE et al., 1971). FERGUSON (1970) erwähnt, daß jedes Band aus einer Weißen-, einer Roten- und einer Schwarzen Kakortokit-Schicht besteht. Demgegenüber berichten BOHSE et al., (1971), dass sowohl Rote wie auch Weiße Kakortokit-Schichten innerhalb der Bänder fehlen können oder sehr schlecht ausgebildet sind. In der Regel ist der Übergang Weißer zu Schwarzem Kakortokit scharf ausgeprägt. Der Übergang Roter/Weißer Kakortokit erfolgt allmählich, sodaß bei der Probenahme eine eindeutige Zuordnung zu der einen oder der anderen Gesteinsart oft nicht möglich ist. Zum Beispiel deuten die Verteilungsdiagramme für Zr und Nb in den 3 Kakortokit-Schichten des Bandes -8 darauf hin, daß einige Proben von Weißem Kakortokit dem Probenmaterial des Roten Kakortokit bei der Probenahme beigelegt und umgekehrt einige Rote Kakortokit Proben dem Weißem Kakortokit zugeordnet wurden (Abb. 59).

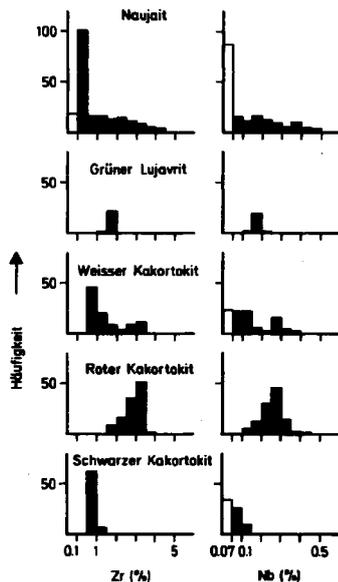


Abb. 59 Verteilung von Zr und Nb in Naujait, Grüner Lujavrit und in Kakortokit des Kakortokit-Bandes -8.

Zur näheren Untersuchung dieses Tatbestandes wurden die Verteilungen von Zr in Weißem Kakortokit und in Rotem Kakortokit im Summenhäufigkeitsdiagramm dargestellt (Abb. 60). Die Aufspaltung der Zr-Verteilung im Weißen Kakortokit in 2 Verteilungen (1 und 2) ist deutlich ersichtlich. Eine ähnliche Aufteilung der Verteilungen ist auch für Nb möglich.

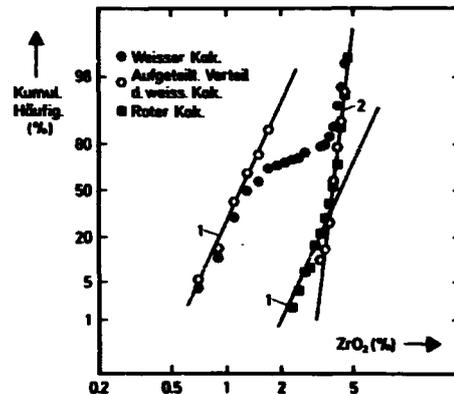


Abb. 60 Kumulativ-Häufigkeitsverteilung von ZrO_2 in Weißem Kakortokit und Rotem Kakortokit des Kakortokit Bandes -8. Die Verteilung von ZrO_2 im Weißem Kakortokit ist in 2 Verteilungen, 1 und 2 aufgespalten worden.

Folgende Durchschnittsgehalte für Band -8 wurden festgestellt: 1.0% Zr (109 Messungen) und 0.09% Nb in Weißem-, 2.95% Zr und 0.27% Nb in Rotem-(111 Messungen) und 0.8% Zr und 0.07% Nb in Schwarzem Kakortokit. Daraus ergibt sich ein Zr/Nb Verhältnis von 10.4 für Band -8. Dieser Wert stimmt gut mit dem von VLASOV (1966) gegebenen Zr/Nb Verhältnis (9.3) für das Mineral Eudialyt der Ilmaussaq Intrusion überein. Geht man von einem konstanten Zr/Nb Verhältnis in Eudialyt aus, so scheinen

die von FERGUSON (1970) gegebenen Zr/Nb-Werte für Kakortokit-Proben generell zu hoch (bis zu 40 %) zu sein.

Messungen mit tragbaren IRFA Geräten an anderen Kakortokit-Ausbissen des Kringlerne-Gebietes ergeben Durchschnitts-Gehalte von 1.4 % Zr für Weißen Kakortokit (86 Messungen), 3.6 % Zr für Roten Kakortokit (29 Messungen) und 1.2 % Zr für Schwarzen Kakortokit (36 Messungen). Der Zr-Mittelwert liegt bei 1.33 % Zr (Abb. 61) und

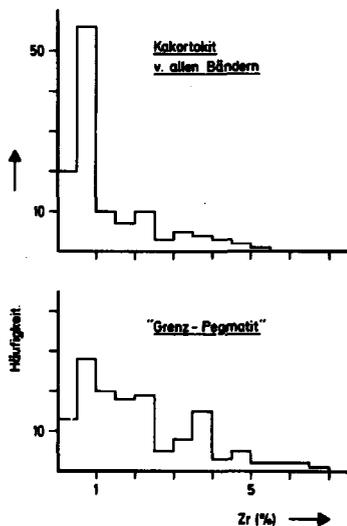


Abb. 61 Zr-Verteilung im Kakortokit von allen Kakortokit-Bändern (oberes Bild) und im "Grenz-Pegmatit" (unteres Bild).

der Mittelwert unter Berücksichtigung der Mächtigkeit der Kakortokit-Schichten ergibt sich zu 1.6 % Zr. Der gefundene Zr-Mittelwert für Kakortokit ist etwa 50% höher als diejenigen Werte von FERGUSON (1970). Dieser Unterschied kann entweder bedingt sein durch die von FERGUSON verwendeten Analysenmethode (Spektrophotometrie) oder durch die unter verschiedene Probenahme. Es wird daher vorgeschlagen, die Kakortokit-Bänder nochmals detailliert unter Berücksichtigung der Mächtigkeit der einzelnen Schichten zu beproben.

Zr und La + Ce im Bereich einer Schuppenförmigen Abrutschungszone

BOHSE et al., (1971) berichten außerdem über eine schuppenförmige Abrutschung der Kakortokit-Schicht - 4 Weiß. Diese Zone besteht nach BOHSE et al., aus Material mehrerer Kakortokit-Bänder, die während der Auskristallisation des Magmas abrutschten, homogenisiert wurden und danach erstarrt sein sollen.

Der Mittelwert aus 49 Messungen (tragbares IRFA Gerät) beträgt 1.0 % für Zr und 0.52 % für La + Ce.

Zr im "Grenz-Pegmatit"

Im südlichen Teil des Kakortokit-Gebietes ist zwischen marginalem Augitsyenit und Kakortokit ein pegmatitisches Kakortokit-Band ("Grenz-Pegmatit") ausgebildet (FERGUSON, 1964).

Geländemessungen im Abstand von 0.5 m zwischen den Messtellen (insgesamt 131 Messungen) ergaben einen Mittelwert von 2.2 % Zr (Abb. 61). Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch wie derjenige im "Durchschnitts"-Kakortokit. Der Grenz-Pegmatit steht in der Nähe des Kangerdluarssuk Fjordes in einer etwa 50 m breiten Zone an und könnte daher im Tagebau leicht

abgebaut werden.

Zr und La+Ce in Gesteinen außerhalb des Kringlerne-Gebietes

Die Zr und La+Ce Analysen in Gesteinen außerhalb des Kringlerne-Gebietes sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Gestein	Zr (%)	Ans. d. Analys.	La + Ce (%)	Ans. d. Analys.
Kakortokit westl. Lakseelv	1.75	25	-	-
Kakortokit-ähnli. Gestein (Lille elv)	0.89	33	-	-
Grüner Lujavrit, Lok. Westl. Lakseelv	1.06	31	-	-
Naujait	U. N. g.	35	-	-
Grüner Lujavrit	-	-	0.68	76
Schwarz. Lujavr.	-	-	0.63	84

Tabelle 19 Zr- und La+Ce-Gehalte verschiedener Gesteine des südlichen Teiles der Ilfmaussaag Intrusion, erhalten aus Messungen mit tragbaren IRFA Geräten (U. N. g. = unterhalb der Nachweisgrenze des tragbaren IRFA Gerätes).

Auffallend sind die geringen Zr-Gehalte im Naujait (s. Abb. 59) und die relativ hohen Zr-Gehalte im Kakortokit nördlich vom Kringlerne-Gebiet (westlich vom Lakseelv). Grüner Lujavrit und Schwarzer Lujavrit weisen ähnliche La+ Ce-Gehalte auf.

5.2.5 Die sekundäre Dispersion von Zr und Nb in Flusssedimenten

Entlang des Narssaq Elv im nordwestlichen Teil der Intrusion (s. Abb. 48) wurden Flusssediment-Proben entnommen.

Der Abstand zwischen den Sammelpunkten betrug in der Regel etwa 100 Meter. Die Fraktion < 0.5 mm wurde nach Beendigung der Geländesaison in Riss mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer analysiert. Die Analysendaten sind in Abb. 62 dargestellt. Es ist daraus zu erkennen, da sowohl der Zr- wie auch der Nb-Gehalt in den Flusssedimenten flussaufwärts bei Annäherung an die Intrusion

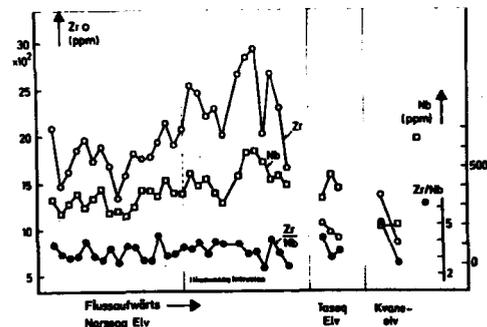


Abb. 62 Die Verteilung von Zr und Nb und das Verhältnis Zr/nb in den Flusssedimenten des Narssaq Elvs und der beiden Nebenflüsse Taseq Elv und Kvaneelv. Die Meßpunkte sind im gleichen Abstand voneinander eingezeichnet worden.

ansteigt. Das Zr/Nb Verhältnis in den Sedimenten des Narssaq Elv liegt zwischen 2 und 4. Falls auch in den Flusssedimenten das Zr-Mineral Eudialyt dominierend ist, muß angenommen werden, daß Zr zum Teil aus Eudialyt gelöst wurde oder eine Anreicherung durch Nb-Minerale des Kvaneelfelds erfolgte.

Die beiden Zuflüsse Taseq Elv und Kvaneeelv, deren Einzugsgebiet größtenteils außerhalb der Ilfmaussaag Intrusion liegt, weisen geringere Zr- und Nb-gehalte auf. Das Analysenmaterial ist jedoch zu gering, um generelle Aussagen machen zu können.

5.2.6 Die Verteilung von Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr und Nd in Bohrkernen

Der Gehalt an Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr und Nd in längsgeteilten Bohrkernen wurde mit Hilfe des Si(Li) Röntgenspektrometers bestimmt.

Ohne Verwendung einer Absoluteichung des Spektrometers lassen sich Metallgehalte (basierend auf Röntgenlinien-Intensitäten) und Lithologie der Bohrkernkerne gut korrelieren. Während Rb und Sr entlang eines ausgewählten Bohrkernabschnittes nur geringfügig variieren, sind die Zonen mit SE-Mineralisierung deutlich erkennbar (Abb. 63). Die gleichen Abschnitte weisen auch erhöhte U- und Th-Gehalte auf⁺.

Im oberen Teil des Bohrkernes treten erhöhte Sn-Gehalte auf. Zr lässt sich nur in wenigen Fällen mit der SE-Mineralisation korrelieren. Die Ba-Gehalte sind niedrig. Ausserdem existieren Zonen, in denen das Ce/La Verhältnis und das La/Nd Verhältnis mit dem von einer Probe aus überwiegend Steenstrupin (ST) übereinstimmt (Abb. 64). Zum Vergleich wurden außerdem Element-Verhältnisse in Aegrin (AE) als gestrichelte Linien eingezeichnet.

⁺ Persönliche Mitteilung von Civ. ing. L. Løvborg

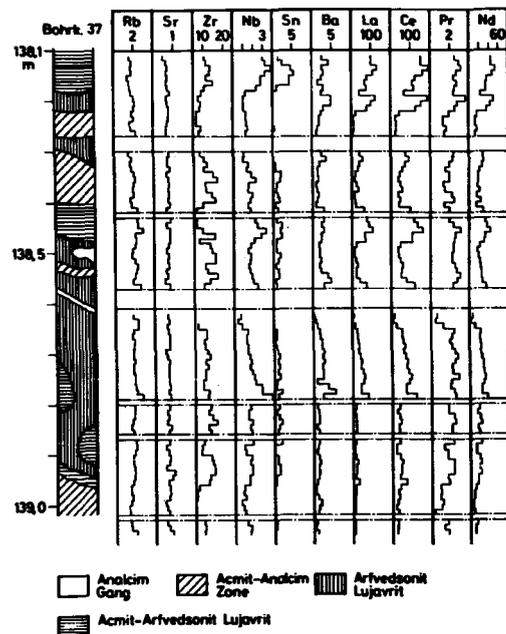


Abb. 63 Die Verteilung von Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr und Nd entlang einer Bohrer-Sektion des Bohrkernes No. 37 (Kvanefjeld). Die Lithologie wurde freundlicherweise von Herrn magister J. Rosch Hansen zur Verfügung gestellt. Die Intensitäten sind in Imp/s gegeben.

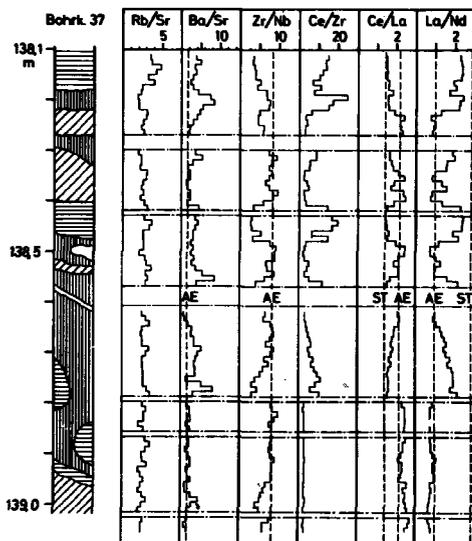


Abb. 64 Die Verhältnisse von Rb/Sr, Ba/Sr, Zr/Nb, Ce/Zr, Ce/La und La/Nd entlang der Bohrkern-Sektion des Bohrkernes No. 37. Als Vergleich sind diese Verhältnisse in den Mineralen Steenstrupin (ST) und Aegirin (AE) gestrichelt eingezeichnet.

5.3 Geochemische Untersuchungen in Ostgrönland

5.3.1 Geologischer Abriss

Zentral-Ostgrönland wird geologisch in folgende 3 Einheiten gegliedert (Abb. 65):

- 1) Tertiäre Basalte und Intrusiva.
- 2) Prä- und Postkaledonische Sedimente
- 3) Kaledonisches Kristallin

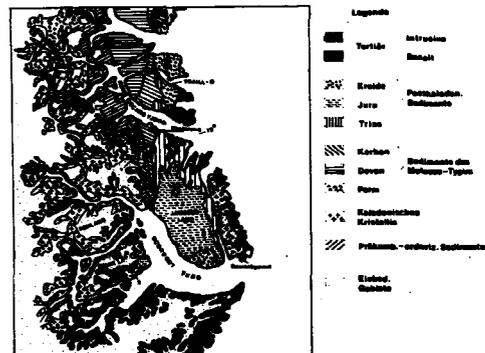


Abb. 65 Vereinfachte geologische Karte von Zentral-Ostgrönland. Die Lage der Mo-Lagerstätte Malmbjerg ist mit 1 und das Schwermineral-Vorkommen auf Milne Land mit 2 bezeichnet.

Das ostgrönländische Gebiet ist während zahlreicher Expeditionen vor dem 2. Weltkrieg geologisch untersucht worden (s. beispielsweise ROSENKRANTZ, 1934, BUTLER, 1935, MAYNC et al., 1938, BIERTHER, 1941). Die kaledonischen Kristallin-Gebiete und die Gebiete mit postkaledonischen Sedimenten südlich des Kong Oscars Fjord werden im Rahmen des GGU-Kartierungsprogrammes neu aufgenommen (HENRIKSEN und HIGGINS, 1969, 1970 und 1971).

Das kaledonische Kristallin-Gebiet besteht überwiegend aus Migmatiten, granitisierten Gneissen und Graniten (KEMPTER, 1961). Diese wiederum wurden aus aufgearbeitetem Material einer 14 km mächtigen Sedimentationsabfolge gebildet (BERTHELSEN und NOE-NYGAARD, 1965, HALLER, 1955). Das als Lieferant für die ostgrönländische Geosynklinale in Frage kommende Grundgebirge ist nicht aufgeschlossen.

5.3.2 Bekannte Lagerstätten

Die Bergbauaktivität in Zentral-Ostgrönland hat sich bisher auf 2 Lagerstätten konzentriert:

- (1) die Pb-Zn Lagerstätte bei Mestersvig
- (2) die Mo-Lagerstätte Malmbjerg

(1) Die Pb-Zn Lagerstätte Mestersvig tritt innerhalb von Sandsteinen des oberen Karbon auf. BONDAM und BROWN (1955) verweisen auf den Zusammenhang zwischen mineralisierten Bereichen und Zonen tektonischer Aktivität. Die Vorräte der Lagerstätte betragen etwa $5 \cdot 10^5$ t Erz mit einem Erzgehalt von etwa 10% Zn und ca. 10% Pb (BRINCK, 1969). Nach zehnjähriger Tätigkeit wurde der Betrieb im Jahre 1963 eingestellt.

(2) Das Mo-Vorkommen Malmbjerg gilt als eines der größten der Erde. Es ist zur Zeit noch nicht bauwürdig, da die erforderlichen Kapitalinvestitionen bei den geltenden Mo-Preisen zu hoch sind, um einen rentablen Bergbau in Ostgrönland zu betreiben.

Die Nordisk Mineselskab A/S, Kopenhagen, besitzt zur Zeit die einzige Konzession in Zentral-Ostgrönland und prospektiert im Gebiete zwischen Scoresby Sund und Kong Oscars Fjord.

5.3.3 Die Verteilung von Mo im Bereich der Mo-Lagerstätte Malmbjerg

Schon 1953 fand BEARTH an der NW Grenze der Werner Bjerge Intrusion (Abb. 66) Molybdän im Moränenmaterial. 1954 entdeckte er die Mo-

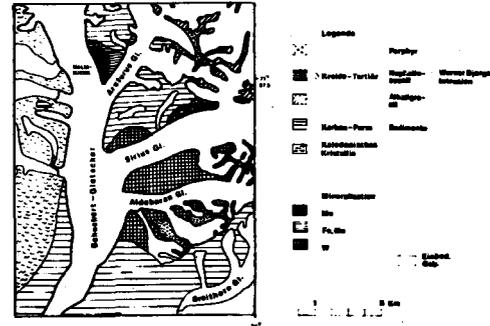


Abb. 66 Vereinfachte geologische Karte der Werner Bjerge Intrusion, Ostgrönland (nach BEARTH, 1959).

Lagerstätte Malmbjerg, die genetisch mit dem Mo-Vorkommen Climax, Colorado, USA, vergleichbar ist (BATEMAN, 1984). Die Lagerstätte wird von einem linsenförmigen Körper innerhalb eines Alkaligranites gebildet, der in karbonische Sedimente intrudierte. Im Hangenden der Mo-Lagerstätte wurde Mn-, W- und Li-Mineralisation gefunden.

Auf Grund des Auftretens von Bleiglanz-, Zinkblende- und Pyrit-Gängen im Malmbjerg-Vorkommen sieht BEARTH (1959) genetische Ähnlichkeiten zwischen der Malmbjerg-Lagerstätte und dem Pb-Zn Vorkommen bei Mestersvig.

IRFA Messungen entlang einer Traverse im westlichen Teiles des zutage streichenden Erzkörpers lieferten folgende Ergebnisse (Abb. 67):

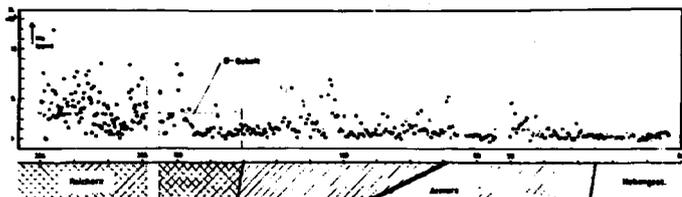


Abb. 67 Traverse entlang des Mo-Erzkörpers mit der Verteilung von Mo in den untersuchten Gesteinen.

die Mo-Gehalte im Nebengestein (Karbonische Sedimente) liegen nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze von 0.07% Mo für das IRFA Gerät; in der Armerzzone steigt der Mo-Gehalt oft sprunghaft an, bedingt durch die plötzliche Zunahme von Molybdenit-Gängchen im Maßareal; in der Reichertz-Zone liegen die Mo-Gehalte deutlich höher und erreichen Werte von 0.8% Mo. Die Durchschnittsgehalte für Mo liegen bei 0.13% in der Armerz-Zone und bei 0.33% in der Reichertz-Zone (Abb. 68).

Diese Werte stimmen gut mit den beim Aufschluß der Lagerstätte erhaltenen Werten (Analyse von Kernbohrungen und Stollengang-Proben) überein⁺.

⁺ Persönliche Mitteilung von Dipl. Berging. E. Hintsteiner, A/S Nordisk Mineselskab.

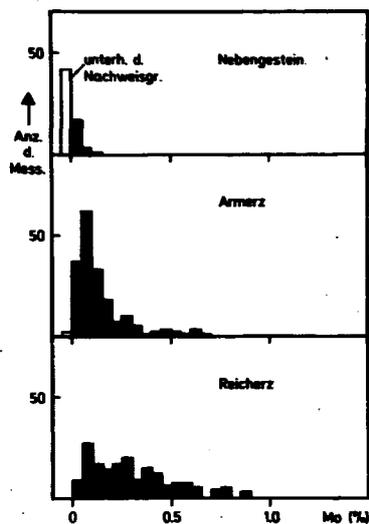


Abb. 68 Verteilung von Mo im Nebengestein, der Armerz- und Reichertz-Zone des Mo-Vorkommens Malmbjerg.

5.3.4 Geochemische Untersuchungen auf Milne Land

Milne Land (Lokalität 2 in Abb. 65) besteht zum überwiegenden Teil aus metamorphisierten Gesteinen der kaledonischen Faltungsära (ALDINGER, 1936, HENRIKSEN und HIGGINS, 1971). Bänder- und Schlierenmigmatite mit Granat sowie einfache Granite sind die vorherrschenden Gesteinstypen in südlichen und östlichen Milne Land (SCHÖLLNERBERGER und HEYROWSKI, 1970). Tertiäre Basalte überdecken sowohl die metamorphen Gesteine als auch mesozoische Sedimente (WATT, 1971). Sie sind heute besonders gut in Höhen zwischen 1000 und 1500 m aufgeschlossen.

Nach ALDINGER transgredierte das Meer im Oberen Jura von SO her unter Ablagerung von Sanden. HÅKANSSON et al., (1971) unterscheiden bei den Jura-Sedimenten Hartz Fjeld Sandstein, eine Schiefer- und Glaukonit-Serie und den Charcot Bugt Sandstein im östlichen Teil von Milne Land. Während der Hartz Fjeld Sandstein eine Mächtigkeit bis zu 300 m erreicht, ist der Charcot Bugt Sandstein nur selten mächtiger als 150 m; Schiefer- und Glaukonit-Serie weisen einen grossen Fossil-Reichtum auf, u. a. eine Vielfalt von Ammoniten.

Zr und La+Ce im Charcot Bugt Sandstein von "Kote 800"

In "Kote 800" (Gebiet A in Abb. 70) tritt der Charcot Bugt Sandstein als Rest im Migmatit-Gebiet auf. Radioaktivitätsmessungen aus der Luft (Aeroradiometrie) ergaben in diesem Gebiet eine deutliche Anomalie (SCHÖLLNBERGER und HEYROWSKI, 1970, NIELSEN, 1971). Die unmittelbar auf dem Bändermigmatit aufliegenden dunkelbraunen Sandsteine führen Zirkon und Monazit. SCHÖLLNBERGER (1970) folgert, daß "Kote 800" vor der Transgression im Oberen Jura eine gegen Osten offene Bucht darstellte, in deren Küstenbereich Zirkon- und Monazit-haltige brune Sande abgelagert wurden.

Hohe Zr- und La+Ce-Gehalte wurden besonders in den braunen verwitternden Sandsteinen der oberen Zonen gefunden. Gelegentlich enthalten auch tiefer liegende Bereiche hohe Zr- und La+Ce-Gehalte (Abb. 69). Aus 80 Messungen ergibt sich ein Zr-Durchschnitts-Gehalt von 5.4%.

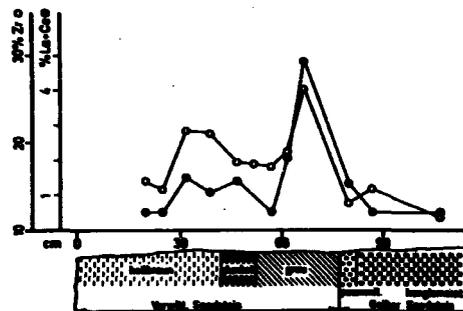


Abb. 69 Verteilung von Zr und La+Ce in Sandsteinen einer Traverse von "Kote 800".

Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb und La+Ce in den Flusssedimenten des Røde Elv und der Flüsse zur Mudderbugt

Wenige km südlich vom Gebiet A ("Kote 800") wurden Flusssedimente im Røde Elv und mehreren namenlosen Flüssen, die in die Mudderbugt münden, gesammelt (Abb. 70). Die Analyse auf Zr, Nb und La+Ce erfolgte direkt im Gelände. Die Elemente Cr, Ni, Cu, Pb, Mo und La+Ce konnten nicht im Gelände mit den tragbaren IRFA Geräten analysiert werden, da die Metallgehalte in den Flusssedimenten weit unterhalb deren Nachweisgrenze (ca. 500 ppm) lagen. Die Ergebnisse der übrigen IRFA Messungen im Gelände wurden mit den Analysedaten der Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS) und der Halbleiter-Röntgenspektrometrie verglichen (Abb. 70).

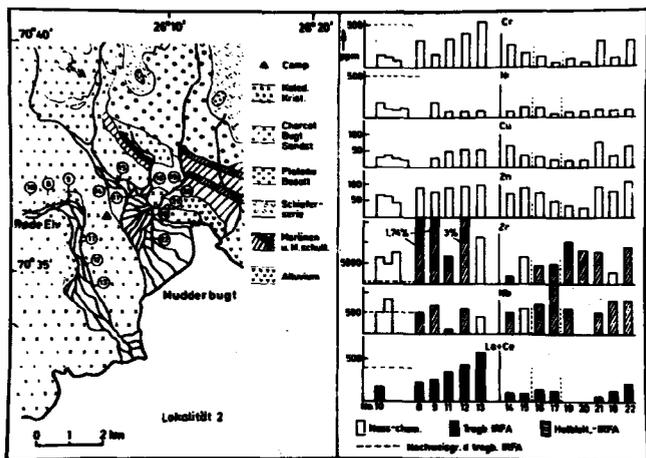


Abb. 70 Vereinfachte geologische Karte des Einzugsgebietes des Røde Elv und der Flüsse zur Mudderbugt mit Angabe der Probenahme-punkten (linke Seite der Abb.). Die Resultate der Analyse mit naßchemischen Analysemethoden (naß-chem) und AAS, tragbaren IRFA Geräten (tragb. IRFA) und Halbleiter-Röntgenspektrometrie (Halbleit.-IRFA) sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt.

Mo und Pb wurden nicht in den Vergleich eingeschlossen, da die Analysenresultate der AAS systematisch zu gross erschienen. Cr-, Cu-, Ni- und Zn-Gehalte variierten nur geringfügig in den Flusssedimenten. Die Zr- und La+Ce-Gehalte in den Flusssedimenten des Røde Elv sind deutlich höher als in den Sedimenten der Flüsse zur Mudderbugt.

Der Røde Elv fließt durch ein Gebiet mit Migmatiten, die vermutlich Zirkon, Monazit oder andere Zr- und SE-Mineralie enthalten.⁺

Wie zu erwarten war, sind die Zr- und La+Ce-Gehalte der Flusssedimente in den Flüssen zur Mudderbugt gering, da der Charcot Bugt Sandstein generell nur dort höhere Zr- und La+Ce-Gehalte aufweist, wo er in direktem Kontakt zu den Migmatiten steht. Daraus wird außerdem gefolgert, daß die Schwerminerale in den Flusssedimenten von Milne Land keine besonders langen Transportwege aufweisen.

Beim Vergleich der Röntgenspektren zweier Flusssediment-Proben der beiden Flusssysteme Røde Elv und Flüsse zur Mudderbugt ergibt sich folgender Befund (siehe Abb. 71):

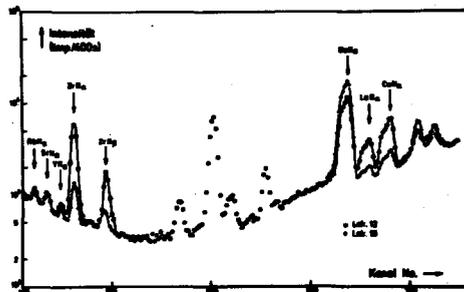


Abb. 71 Röntgenspektren zweier Flusssediment-Proben des Røde Elv (Lok. 12) und des Mudderbugt Systemes (Lok. 16).

⁺ Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn cand. scient. E. L. Nielsen wurden während der Geländesaison 1972 Monazit-haltige Biotitgranite, angrenzend an Charcot Bugt Sandstein, gefunden.

- 1) Die Sedimente der Flüsse zur Mudderbugt enthalten höhere Ba-Konzentrationen als die des Røde Elv.
- 2) Die Zr-, La- und Ce-Gehalte in den Flusssedimenten des Røde Elv sind eindeutig höher als in den Sedimenten der Flüsse zur Mudderbugt.
- 3) Die Gehalte von Sr in den Flusssedimenten des Røde Elv sind höher als in den Flüssen zur Mudderbugt.
- 4) Die Rb-Gehalte in den Flusssedimenten beider Flusssysteme sind ungefähr gleich gross.

Das Gebiet "Kote. 800" mit Charcot Bugt Sandstein läßt sich durch seinen sekundären Ba - Dispersionshof in den Flusssedimenten eindeutig erkennen, während das Flusssystem des Røde Elv durch hohe Zr- und La+Ce-Gehalte gekennzeichnet ist.

5.3.5 Cu, Ni und Zn in Flusssedimenten des Gurreholms Dal

Der westliche Teil des beprobten Gebietes besteht nach KEMPTER (1981) aus kaledonischem Kristallin, der Gurreholmsdal-Formation (unteres Perm) und im Osten aus Sedimenten der Karstryggen-Gruppe (oberes Perm, Abb. 72).

Die gesammelten 30 Flusssedimente wurden in Rissø mit dem Si(Li) Röntgenspektrometer untersucht. Aus den Analysendaten geht deutlich hervor, daß die beiden Proben 18 und 19 überhöhte Cu- bzw. Zn-Gehalte aufweisen (Abb. 73). KEMPTER (1981) hatte über eine Cu-Mineralisierung in diesem Gebiet berichtet, die aber bisher nicht wiedergefunden werden konnte.

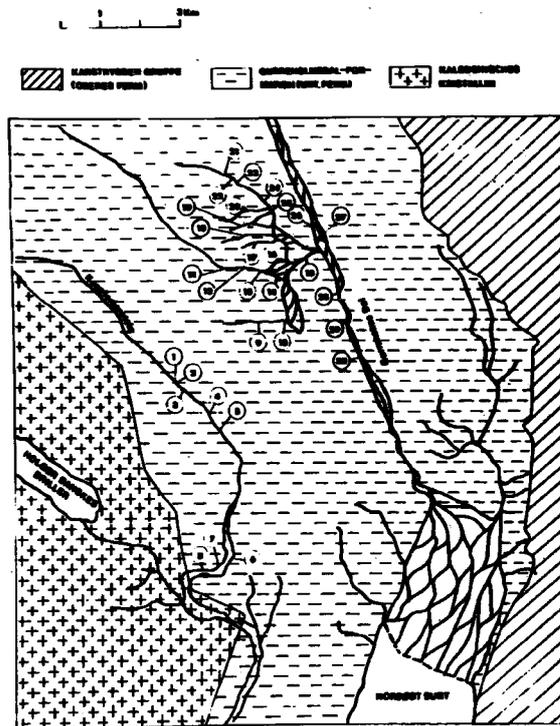


Abb. 72 Probennahmepunkte und vereinfachte Darstellung der geologischen Situation des untersuchten Gebietes im Gurreholms Dal.

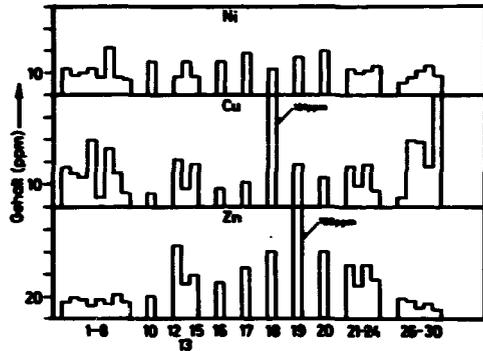


Abb. 73 Die Verteilung von Ni, Cu und Zn in den Flusssedimenten des Gurreholms Dal.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungsverfahren der Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse und ihre Anwendung bei der geochemischen Exploration diskutiert.

Der Einfluß der wichtigsten Interferenzen bei der Analyse wie Überlappung von Röntgenlinien, Absorption von Röntgenstrahlen in der Probe und Korngefüge-Einfluß auf den Analysegang werden diskutiert und Korrekturmöglichkeiten vorgeschlagen. Nachweisgrenzen, Genauigkeiten und Reproduzierbarkeit für die Analyse von Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce und Pb in anstehenden Gesteinen, in feilvermahlten Gesteinsproben, in Flusssedimenten und in Bohrkernen mit tragbaren IRFA Geräten und Halbleiter-Röntgenspektrometern werden mitgeteilt.

Mit den tragbaren IRFA Geräten wurden Nachweisgrenzen von ca. 0.1% für die Elemente Ti, Zr, Nb, Mo und La+Ce bei Geländemessungen von Ausblissen und Handstücken erreicht. Bei der Analyse von Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce und Pb in feilvermahlten Gesteinsproben ergaben sich Nachweisgrenzen von etwa 0.05%. Die Genauigkeiten der Analysen liegen nahe den Nachweisgrenzen. Die Reproduzierbarkeit der Analysen mit tragbaren IRFA Geräten ist eine gefügebabhängige Größe und beträgt etwa 5% für grobkörnigen Naujait und etwa 3% für fein- bis mittelkörnigen Grünen Lajavrit.

Tragbare IRFA Geräte wurden in der Håmsassaq Intrusion, Südgroenland, eingesetzt, um Zr-, Nb- und La+Ce-Gehalte in anstehenden Gesteinen zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe von systematischen Messungen Durchschnitts-Gehalte der untersuchten Elemente in den Gesteinen schon im Gelände angegeben werden können und somit ein Teil der üblichen Probennahme überflüssig wird.

Geochemische Untersuchungen einer Abfolge alkalischer Gesteine der Ilímaussaq Intrusion wurden mit Hilfe tragbarer IRFA Geräte durchgeführt. Im Gebiete des Kvanesfeld wurden in hydrothermalen Albit-Analcken Gängen Nb Durchschnitts-Gehalte von 0.51% gefunden, für Porphyry und Gabbro der Bewegungszonen ergab sich ein Durchschnittsgehalt von 0.28% Nb. Für Feinkörnigen Lujavrit betrug der La+Ce Durchschnitts-Gehalt 1.11%. Für Kakortokit des Kringlerne-Gebietes im südlichen Teil der Intrusion ergibt sich ein mittlerer Zr-Gehalt von 1.33%. Insbesondere ergeben sich für die Kakortokit-Schicht O Rot Zr-Gehalte bis zu 5.3%. Im "Grenz-Pegmatit" an der Kangerdluarssuk Fjordküste wurde ein Zr Durchschnitts-Gehalt von 2.2% gefunden.

Tragbare Geräte wurden außerdem erfolgreich bei Untersuchungen an der Mo-Lagerstätte Malmbjerg und dem Schwermineral-Vorkommen "Kote 800" in Ostgrönland verwendet.

Der Einsatz der tragbaren IRFA Geräten ist besonders geeignet bei folgenden Arbeiten der geochemischen Exploration:

- 1) Analyse von anstehenden Gesteinen
- 2) Analyse von lockeren Gesteinsproben, besonders von Moränenmaterial in arktischen Gebieten
- 3) Semiquantitative Analyse von Schwermineral-Konzentraten
- 4) Analyse von Bohrkernen während des Bohrprogrammes
- 5) Analyse von feinvermahlenden Gesteinsproben.

Die Untersuchung von Abraum -Material alter, stillgelegter Zechen ist ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet.

Bei der Halbleiter-Röntgenspektrometrie unter Verwendung von Si(Li) und Ge(Li) Detektoren werden Nachweisgrenzen von etwa 10 ppm bei der Analyse von feinvermahlenden Gesteinsproben und Genauigkeiten in der gleichen Größenordnung gefunden. Die Reproduzierbarkeit der Analysen liegt bei 5%.

Si(Li) und Ge(Li) Röntgenspektrometer wurden bei der Analyse von Flusssedimenten und Bohrkernen verwendet. In den Flusssedimenten einiger Flüsse aus dem Einzugsgebiet der Ilímaussaq Intrusion wurden anomal hohe Gehalte von Zr und Nb festgestellt. In einigen Flusssediment-Proben des Gurreholmsdal-Gebietes, Ostgrönland, wurden erhöhte Cu- und Zn-Gehalte gefunden.

Auf Grund der Möglichkeit von Simultan-Analysen mehrerer Elemente in einer Probe ist die Halbleiter-Röntgenspektrometrie ganz besonders für geochemische Untersuchungen, wie beispielsweise die Analyse von feinvermahlenden Gesteinsproben, Flusssedimenten und Bodenproben, geeignet.

Literaturverzeichnis

1. Ahrens, L. H. The lognormal distribution of the elements
Geochim. Cosmochim. Acta, 5(1954)49-73
2. Aldinger, H. Geologische Beobachtungen im Oberen Jura
des Scoresbysundes (Ostgrønland)
Meddr Grønland 99, 1(1935) 128 s.
3. Allan, R. J. Exploration geochemistry evaluation study
Hornbrook, E. H. W. in a region of continuous permafrost, North-
west Territories, Canada
Can. Inst. Min. Metall., Special Vol.
11(1971)
4. Andersson-Lindström, G. Halbleiterzähler, in: Kernphysikalische
Messverfahren (ed. H. Neuert)
Verlag K. Braun, Karlsruhe, 1966
5. Bateman, A. M. Economic mineral deposits
John Wiley & Sons, Inc., 1966
6. Bearth, P. On the alkali massif of the Werner Bjerje
in East Greenland
Meddr Grønland 153, 4(1959) 62 s.
7. Berthelsen, A. The Precambrium of Greenland, in:
Noe-Nygaard, A. The Precambrium (ed., K. Rankama)
Interscience Publishers, 1965
8. Bierther, W. Vorläufige Mitteilungen über die Geologie
des östlichen Scoresbylandes in Nordost-
grønland
Meddr. Grønland, 114, 6(1941)
9. Blochin, M. A. Physik der Röntgenstrahlen
Berlin, 1957

10. Blochin, M. A. Methoden der Röntgenspektalanalyse
Leipzig, 1963
11. Bohse, H. Field observations on the kakortokites of
Brooks, C. K. the Ilfmausaq intrusion, South Green-
Kunzendorf, H. land
Rept. Grønlands geol. Unders. No. 38(1971)
12. Bondam, J. An occurrence of villiamite in the Ilfmaus-
saq intrusion, South Greenland
Meddr Grønland, 172, 2(1962)
13. Bondam, J. The geology and mineralisation of the
Brown, H. Mesters Vig area, East Greenland
Meddr Grønland, 135, 7(1955)
14. Bondesen, E. Prækambrium, in: Danmarks Natur, Bd. 10
Politikens forlag, 1971
15. Bowie, S. H. U. Portable Radioisotope X-ray fluorescence
Darnley, A. G. analyser
Rhodes, J. R. Trans. Inst. Mining Metall., 74(1965) 361
16. Bowman, H. R. Application of high-resolution semi-
et al. conductor detectors in X-ray emission
spectrography
UCRL-16485(1965)
17. Bridgewater, D. Isotopic age determinations from South
Greenland and their geological setting
Meddr Grønland, 179, 4(1965) 1-56
18. Brinck, V. Er der økonomisk grundlag for minedrift
i Østgrønland?
Tidskr. Grønland, Juni 1966

19. Brunner, G. Röntgenfluoreszenzanalyse mit Radionuklid
Isotopenpraxis, 3, 5(1967) 165-174
20. Böttler, H. Some new investigations of the Devonian
stratigraphy and tectonics of East Green-
land
Meddr Grønland, 103, 2(1935)
21. Bøggild, O. B. The Mineralogy of Greenland
Meddr Grønland, 149, 3(1953) 422 S.
22. Clark, S. P., jr. Handbook of Physical Constants
The Geol. Society of America, 1966
23. Clayton, C. G. A review of the design and application of
radioisotope instruments in industry
IAEA Symp. Radioisotope Instruments in
Industry and Geophysics, Wien 1967
24. Clayton, C. G. Applications of radioisotope X-ray
fluorescence analysers in metalliferous
mineral exploration and in mining
IAEA Proc. Panel Nuclear Techniques for
Mineral Exploration and Exploitation,
Wien 1971
25. Compton, A. H. X-rays in theory and experiment
Van Nostrand, N. Y., 1935
26. Contr. Contributions to the mineralogy of
Ilímaussaq
bisher 27 Veröffentlichungen, Inst. f.
Petrologie, Univ. Kopenhagen
27. Cox, J. A. Latest developments and draw control in
sub-level caving
Trans. Inst. Min. Metall., Sect. A,
76(1967) 149

28. Croke, J. F. Specimen preparation techniques, in E. F.
Kaelble (ed.), Handbook of X-rays
Kiley, W. R. McGraw-Hill, 1967
29. Davisson, C. M. Interaction of γ -radiation with matter, in:
Alpha-, beta- and gamma-ray spectrometry
(ed.: K. Siegbahn)
North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965
30. Ellitsgaard-Rasmussen, K. Den geologiske udforsknings historie i
Grønland, in: Danmarks Natur, Bd. 10
Politikens forlag, 1971
31. Engell, J. Beryllium mineralisation in the Ilímaussaq
et al. intrusion, South Greenland
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 33
(1971)
32. Ferguson, J. Geology of the Ilímaussaq alkaline intrusion,
South Greenland
Meddr Grønland, 172, 4(1964)
33. Ferguson, J. The significance of the kakortokite in the
evolution of the Ilímaussaq intrusion,
South Greenland
Bull. Grønlands geol. Unders., No. 89
(1970)
34. Flanagan, F. J. U. S. Geological Survey standards - II.
First compilation of data for the new
U. S. G. S. rocks
Geochim. Cosmochim. Acta, 33(1969)
81-120
35. Friedrich, G. Die Bestimmung von Zn, Pb und Cu in
Flüger, W. L. Böden und Flusssedimenten mit Hilfe der
Atom-Absorptions-Spektrophotometrie bei der
geochemischen Prospektion von
Erzlagerstätten
Vortrag DMG-Tagung Bensheim 1968,
unveröff.

36. Friedrich, G. Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten
Schriftenreihe der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Claus-
thal-Zellerfeld, Heft 21, 1969
37. Gallagher, M. J. Portable X-ray spectrometers for rapid
ore analysis
Ninth Commonwealth Mining and Metall.
Congress, London 1969, paper 22
38. Gerasimovsky, V. I. Geochemistry of apgaitic nepheline syenites
XXIII Int. Geol. Congr., Prag 1968, 259
39. Gerasimovsky, V. I. Geochemistry of rare-earth elements in
Balashov, Y. A. the Ilfmausaaq Alkaline massif of S. W.
Greenland
Geokhim. 5(1968) 523 (Geochemistry
International v. 5, 453)
40. GGU Tectonic/geological map of Greenland
The Geological Survey of Greenland, 1971
41. GGU Specifications of concessions and prospect-
ing licenses granted by the Ministry for
Greenland
GGU, 1972
42. Ghisler, M. The chromite deposits of the Fiskensæset
Windley, B. F. region, West Greenland
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 12
(1967)
43. Gibson, W. M. Semiconductor particle spectrometers,
et. al. in: Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy
(ed., K. Siegbahn)
North Holland Publish. Co., Amsterdam
1965

44. Ginsburg, I. I. Grundlagen und Verfahren geochemischer
Sucharbeiten auf Lagerstätten der Bunt-
metalle und seltenen Metalle
Akademie-Verlag, Berlin, 1963
45. Goraki, L. Röntgenfluoreszenzanalyse mit radio-
aktiven Röntgenquellen und γ -Szintilla-
tionsspektrometern
Kernenergie, 6(1963) 710
46. Haller, J. Tectonic map of East Greenland
Meddr Grønland, 171, 5(1970) 286 s.
47. Hamilton, E. I. The geochemistry of the northern part
of the Ilfmausaaq intrusion, S. W. Green-
land
Meddr Grønland, 162, 10(1964)
48. Hansen, J. Niobium mineralisation in the Ilfmausaaq
alkaline complex, South-West Greenland
XXIII Intern. Geol. Congr. 7(1968) 283
49. Hawkes, H. E., Geochemistry in mineral exploration
Webb, J. S. Harper & Row, Tokyo 1965
50. Henriksen, N. Preliminary results of mapping in the
Higgins, A. K. crystalline complex around Nordvestfjord,
Scoresby Sund, East Greenland
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 21
(1969)
51. Henriksen, N. Preliminary results of mapping in the
Higgins, A. K. crystalline complex of Renland, the southern
Stauning Alper and South-West Liverpool
Land, Scoresby Sund, East Greenland
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 30
(1970)

52. Henriksen, N.
Higgins, A.K. Preliminary results of mapping in the
crystalline complex around Rypefjord
and Rødefjord, and on northern Milne Land,
Scoresby Sund, East Greenland
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 37(1971)
53. Hoy, R.B. Exploration trends for ore minerals-scientists
not prospectors
World Mining, 24, 8(1971) 26 u. 9(1971) 42
54. Hubaux, A.
Vos, G. Decision and detection limits for linear
calibration curves
Anal. Chem., 42, 8(1970) 849-855
55. Håkansson, E. Preliminary results of mapping the upper
Jurassic and lower Cretaceous sediments
of Milne Land
Rept. Grønlands geol. Unders., No. 37
(1971)
56. Jaklevic, J.M.
et al. Small X-ray tubes for energy dispersive
analysis using semiconductor spectrometers
LBL-10(1971)
57. Jenkins, R.
De Vries, J.L. Practical X-ray spectrometry
Centrex, Eindhoven, 1967
58. Jonasson, I.R.
Allan, R.J. Snow - a sampling medium in hydrogeo-
chemical prospecting
Proc. Fourth International Geochemical
Exploration Symposium, London, 1972,
P. 161-176.
59. Kempter, E. Die jungplaozoischen Sedimente von Süd
Scoresby Land
Meddr Grønland, 164, 1(1961)
60. Kühn, W. Röntgenfluoreszenzanalyse mit radioak-
tiven Isotopen
Nukleonik, 4(1962) 30

61. Kulms, M.
Siemes, H. Die Anwendung der "Trend-Surface Analy-
sis" im Rahmen geochemischer Untersuch-
ungsarbeiten
Erzmetall, Bd. 23, Heft 8(1970), 371-78
62. Kunzendorf, H. Quick determination of the average atomic
number Z bei X-ray scattering
Nucl. Instr. Meth., 99(1971) 611
63. Kunzendorf, H. Non-destructive determination of metals
in rocks by radioisotope X-ray fluores-
cence instrumentation
Proc. 4th Int. Geochem. Exploration Symp.,
London 1972, p. 401-414
64. Lederer, C.M.
Hollander, J.M.
Perlman, I. Table of isotopes
J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1967
65. Lowenstein, P.L.
Howarth, R.J. Automated colour-mapping of three-
component systems and its application
to regional geochemical reconnaissance
Proc. Fourth International Geochemical
Exploration Symp., London, 1972, 297-304.
66. Løvborg, L.
et al. Use of field gamma-spectrometry in the
exploration of uranium and thorium deposits
in south Greenland
IAEA Symp. Nuclear Techniques and
Mineral Resources, Wien, 1969 a
67. Løvborg, L.
et al. Portable beryllium prospecting instrument
with large sensitive area
IAEA Symp. Nuclear Techniques and
Mineral Resources, Wien, 1969 b
68. Maync, W.
et al. Geologische Untersuchungen in der post-
devonischen Zone Nordostgrønlands
Meddr Grønland, 144, 1(1938)

69. McMaster, W.H.
et al. Compilation of X-rays cross-sections
UCRL-50174(1969)
70. Mellish, C.E.
Payne, J.A. Application of fluorescent X-ray production
by electron capture isotopes
A/CONF. 15/P/285 (1960)
71. Nichol, I.
Webb, J.S. The application of computerized mathe-
matical and statistical procedures to the
interpretation of geochemical data
Proc. geol. Soc. Lond., 1642(1967),
186-99
72. Petersen, O.V. The mineralogy of naujakasite
Meddr Grønland, 181, 6(1967)
73. Reiffel, L. Beta-ray-excited low-energy X-ray sources
Nucleonics, 13, 3(1955)22
74. Rosenkrantz, A. The lower Jurassic rocks of East Greenland
Meddr Grønland, 110, 1(1934)
75. Ross, P.A. Polarization of X-rays
Phys. Rev., 28(1926) 425
76. Salomonsen, F. Det nordatlantiske område, in: Danmarks
Natur, Bd. 10
Politikens Forlag, 1971
77. Semenov, E.I.
Kazakova, E.M.
Bukin, B. Ilmaussit, a new rare earth-niobium-
barium silicate from Ilmaussaq, South
Greenland
Meddr Grønland, 181
78. Semenov, E.I.
et al. Sorensenite, a new sodium-beryllium-tin
silicate from the Ilmaussaq intrusion,
South Greenland
Meddr Grønland, 181, 1(1965)

79. Semenov, E.I.
Sørensen, H.
Katajeva, Z. T. On the mineralogy of pyrochlor from the
Ilmaussaq alkaline intrusion, South
Greenland
Meddr Grønland, 181, 6(1967)
80. Semenov, E.I. Die Mineralogie des Alkali-Massifs
Ilmaussaq (auf Russisch)
Isdatelstvo Nauka, Moskau, 1969
81. Schöllberger, W.
Heyrowski, W. Prospektion im nördlichen Gaaesland
und im östlichen Milne Land
Unveröff. Bericht, A/S Nordisk Minesel-
skab, 1970
82. Seibel
Letraon Analysis of Fe and lime in drill core samples
of Lorraine iron ores, using X-ray fluores-
cence excited by means of radioactive
source.
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 14(1963)
259-71
83. Siegbahn, K. Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy
North-Holland Publ. Comp., Amsterdam,
1965
84. Sommerfeld Atomic structure and spectral lines
Methuen, 1930
85. Steenstrup, K. J. V. Bemærkninger til et geognostisk overblik-
kort over en del af Julianshåbs distrikt
Meddr Grønland, 162(1958)
86. Sørensen, H. The Ilmaussaq batholit, a review and
discussion
Grønlands Geol. Unders. Bull. No. 19 (1958)
87. Sørensen, H. On the agpaite rocks
XXI Intern. Geol. Congr. Norden
13(1960)319

88. Sørensen, H. On the history of exploration of the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland
Meddr Grønland, 181, 3(1967)
89. Sørensen, H. Preliminary account of the geology of the Kvanefjeld area of the Ilímaussaq intrusion, South Greenland
Hansen, J.
Bondesen, E.
Rept. Grønlands geol Unders., No. 18(1969)
90. Sørensen, H. Low-grade uranium deposits in apgaitic nepheline syenites, South Greenland
IAEA panel on uranium exploration geology, Wien 1970a, PL-391/22
91. Sørensen, H. Internal structures and geological setting of three apgaitic intrusions-Khibina and Lovozero of the Kola peninsula and Ilímaussaq, South Greenland
The Can. Mineral., 10, 3(1970b)
92. Sørensen, H. On the mineralogy and paragenesis of tugtupite $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S})_2$
Dang, M.
Petersen, O. V.
Meddr. Grønland, 181, 3(1971)
93. Ussing, N. V. Geology of the country around Julianehåb, Greenland
Meddr. Grønland 38(1912)
94. Uchida, K. Light-element simultaneous analyser by the x-ray emission method using alpha- and X-ray sources, for cement raw mix control
Tominaga, H.
Imamura, H.
Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, IAEA (Wien) 1966, 113-126.
95. Vinogradov, A. P. Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks in the Earth's crust
Geokhimiya 7 (1962)

96. Vlasov, K. A. Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits
Israel Progr. f. Scient. Translations, Jerusalem, 1968
97. Volborth, A. Elemental analysis in geochemistry, Teil A: Major elements
Elsevier Publishing Comp., 1969
98. Watt, J. S. Current and potential applications of radioisotope X-ray and neutron techniques of analysis in the mineral industry
Proc. Austr. Min. Metall., 233(1970)769
99. Watt, W. S. Preliminary report of the mapping of the basalts of parts of Milne Land and Gåseland
Watt, M.
Rept. Grønlands geol. unders. 37 (1971)42-50
100. Wollan, E. O. X-ray scattering and atomic structure
Rev. Mod. Phys., 4, 2 (1932) 205
101. Wollenberg, H. Fission Track Radiography of Uranium and Thorium in Radioactive Minerals
Risø Report No. 228 (1971)
102. WM World Mining, 25, 4 (1972) 43

LEBENS LAUF

Geboren am 13. Oktober 1938 als dritter Sohn des Reichsbahnsekretärs Alfred Kunzendorf und seiner Ehefrau Frieda, geb. Pilz, in Reischicht, Krs. Goldberg-Haynau, Schlesien.

Nach einjährigem Schulbesuch 1946 Übersiedlung nach Halle/Saale. Bis 1952 Besuch der Volksschule und danach bis zum Abitur 1957 die Friedrich-Engels Oberschule in Halle/S.

Ende 1957 Übersiedlung nach Wülfrath/Rheinland. Nach einjähriger Praktikantenzeit Abitur der BRD als Externer an einem Kölner Gymnasium Ende 1958.

Vom WS 1958/59 an Studium an der RWTH Aachen, erst Maschinenbau, dann Physik. Abschluß des Physik-Studiums mit der Diplom-Hauptprüfung im WS 1965/66.

Seit Mai 1966 Angestellter der Kernforschungsanlage der dänischen Atomenergie-Kommission in Risø.

Seit Dezember 1967 verheiratet mit Karin Jellum.
Wir haben eine Tochter.