

Anwendung und Bedeutung der spektrochemischen Analyse in den Geowissenschaften

E. Plško

Komensky-Universität, Geologisches Institut, Zadunajská 15, CS-85101 Bratislava, ČSSR

Application and role of spectrochemical analysis in geological sciences

Summary. From the historical point of view the first decisive role of spectral analysis was played in the discovery and identification of chemical elements in natural materials. The creation of a flourishing branch of geological sciences – the geochemistry – cannot be imagined without a high level of spectrochemical methods. Features and objectives of analytical geochemistry are presented. The contribution of outstanding spectroscopists to the analysis of geological materials and some special spectroscopic techniques developed for this field are remembered.

The reliability of spectrochemical results and efficiency of appropriate methods is shown. The treatment of spectrochemical results for some geochemical informations (type of distribution, mean values, dispersion, influence of the analytical error) is discussed and examples of conclusions obtained on the basis of spectrochemical results are presented.

Zusammenfassung. Historisch gesehen ist die erste entscheidende Rolle der spektrochemischen Analyse bei der Entdeckung und Identifizierung chemischer Elemente, d.h. in geochemischen Untersuchungen zu suchen. Die Gründung und Entwicklung der Geochemie ist ohne spektroskopische Angaben kaum denkbar. Die Problematik und die Ziele des neuen, zwischen der analytischen Chemie und der Geochemie entstandenen interdisziplinären wissenschaftlichen Zweiges, der analytischen Geochemie, werden dargestellt. Die Leistungsfähigkeit der halbquantitativen und quantitativen Methoden wird gezeigt. Die Behandlung spektrochemischer Ergebnisse zur Gewinnung von geochemischen Informationen (Verteilungsart, Mittelwertbildung, Dispersion, Einfluß des analytischen Fehlers) wird diskutiert und Beispiele gezogener Rückschlüsse werden angeführt.

Heute befinden wir uns in einer weltweiten, nicht nur Energie-, sondern auch Rohstoffkrise. Die Suche nach neuen Rohstoffquellen oder die Nutzung bekannter, in der Vergangenheit aber als unrentabel angesehener Vorkommen, sowie die mit Hilfe neuer, leistungsfähigerer Technologien mögliche Bearbeitung geeigneter Halden und Abfälle erfordern eine umfassende Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der in Frage kommenden geologischen Materialien. Auf Grund der angeführten Situation entstand in der geo-

chemischen Forschung sogar ein neuer selbständiger interdisziplinärer Zweig – die analytische Geochemie [22, 81, 87, 108]. Der Inhalt dieser neuen wissenschaftlichen Disziplin besteht nicht nur in der Formulierung geochemischer Erkenntnisse auf Grund der analytischen Resultate, sondern auch in einem ausführlichen methodischen Studium der Leistungsfähigkeit [80, 83] verschiedener, zur chemischen Analyse geologischer Objekte geeigneter Prinzipien und der auf ihnen aufgebauten analytischen Verfahren.

Spektroskopie entdeckt Elemente

Unter den Methoden der analytischen Geochemie spielten die spektroskopischen Verfahren eine führende Rolle. Historisch gesehen sind viele in der Natur vorkommende chemische Elemente durch spektroskopische Methoden entdeckt und identifiziert worden. Eine Zusammenstellung der spektroskopisch entdeckten natürlichen Elemente [35, 37] zeigt Tabelle 1.

Auch bei der Identifizierung von Cd und Ir und hauptsächlich der Lanthanoide hat die Spektroskopie eine wich-

Tabelle 1. Spektroskopisch entdeckte natürliche Elemente

Element	Entdecker	Material
Cs	Kirchhoff, Bunsen 1860	Kreuznacher und Dürkheimer Mineralwasser
Ga	Lecoq de Boisbaudran 1875	Zinkblende von Pierrefitte
Hf	Coster, Hevesy, 1922	Zirkoniumhaltige Minerale
He	Janssen, Lockyer, 1868 Ramsay, 1895	Sonne Cleveit, Uraninit
Ho	Soret, Delafontaine, 1878	Yttererden
In	Reich, Richter, 1863	Freiberger Zinkblende
Kr	Ramsay, Travers, 1898	Flüssige Luft
Rn	Debiere, 1900	Radiumverbindungen
Re	Noddack, Tacke, Berg, 1925	Platinerze
Rb	Bunsen, Kirchhoff, 1861	Lepidolit von Sachsen
Tl	Crookes 1861	Überreste nach Schwefelsäureproduktion
Xe	Ramsay, Travers, 1898	Flüssige Luft

tige Rolle gespielt. Viele Elemente wie Cr, Cs, In, Ir, Rh, Tl verdanken ihren Namen den farbigen, d.h. spektralen Eigenschaften ihres Spektrums oder ihrer Verbindungen.

Die unersetzbare Rolle der spektroskopischen Methoden bei der Identifizierung der künstlich hergestellten Elemente liegt außerhalb dieser Arbeit und wird nicht betrachtet.

Spektroskopie bedingt die Bildung der Geochemie

Die Entstehung der gesamten Geochemie als Wissenschaft beruht auf der Bildung der klassischen geochemischen Schule in Norwegen (J. H. Vogt, V. M. Goldschmidt), der amerikanischen (F. W. Clarke, H. S. Washington) und der sowjetischen (V. J. Vernadskij, A. E. Fersman) geochemischen Schule durch eine intensive Erforschung der chemischen Zusammensetzung irdischer geologischer Materialien und Meteorite [12]. Die Spektralanalyse hat dabei eine wesentliche Rolle gespielt wegen ihrer Möglichkeit zur Multi-elementanalyse, des hohen Nachweisvermögens und der Selektivität bei verhältnismäßig einfacher Technik und hoher Geschwindigkeit zur Gewinnung der notwendigen Information. Dasselbe gilt auch für die vom geochemischen Standpunkt grundlegende Beschreibung der durch die Clarkwerte ausgedrückten Häufigkeit der chemischen Elemente.

Die ersten spektrochemischen Analysen von Gesteinen, Erzen und Mineralien wurden wahrscheinlich von Geochemikern selbst, oder von ihren Mitarbeitern, deren Namen oft verschwiegen oder vergessen worden sind, unter oft sehr einfachen Bedingungen durchgeführt. Erst später spezialisierten sich einige Fachleute auf die Entwicklung und Durchführung spektrochemischer Analysen von geologischen Materialien, überwiegend unter Anwendung einer Bogenanregung mit Verdampfung aus einer Kohlelektrodenbohrung. Dieses Verfahren hat sich wegen seiner Einfachheit und seines Leistungsvermögens als sehr gut erwiesen und leistet praktisch unverändert in vielen Laboratorien bis heute seine Dienste.

Geochemie fordert die Weiterentwicklung der Spektroskopie

Viele hervorragende Wissenschaftler haben, den Forderungen der Geochemie folgend, wesentlich zu einer weiteren Entwicklung der Analyse von geologischen Materialien und dadurch auch der eigenen spektroskopischen Technik beigetragen. An dieser Stelle kann ich nur einige Wissenschaftler erwähnen und ihre Beiträge zur Entwicklung der Spektralanalyse diskutieren, wobei ich mich nur auf die optische atomare Emissionsspektralanalyse beschränke. Die zu lösenden Probleme lagen hauptsächlich in der Zufuhr der Probe in die Entladung, sowie an dem Einfluß der bei geologischen Materialien sich stark ändernden Zusammensetzung der Matrix, was zu einer verhältnismäßig niedrigen Zuverlässigkeit der Resultate führen kann.

Den Einfluß der fraktionierten Verdampfung konnte Slavin [111] durch das völlige Verdampfen der Probe unterdrücken. Dies wurde weiter bearbeitet, und Addink [1] hat auf dieser Basis ein verallgemeinerungsfähiges Verfahren entwickelt. Sogenannte universelle, von der Zusammensetzung der Matrix fast unabhängige Verfahren wurden weiter von Harvey [36], Kler [46], Kroonen u. Vader [48] und für Lösungen von Fred et al. [29] vorgeschlagen. Rusanov [100] stellte die Verdampfungsreihe der Elemente auf. Von ihm

stammt auch die analytisch anwendbare Entwicklung des Einblasverfahrens [104], das in der UdSSR in verschiedener Modifikation zur schnellen Analyse pulverförmiger geologischer Proben eine breite Anwendung fand. In seinen Büchern [102, 103] findet man auch zahlreiche technische Vorschläge, wie Preßformen für das Brikettieren, Elektroden für die Bestimmung von Te, Re, sowie eine Fülle von bewährten Analysenvorschriften, was alles seine hohe Experimentierkunst beweist. Er kann mit Recht als Pionier der spektrochemischen Analyse von Erzen genannt werden.

Für die kontinuierliche Einführung der pulverförmigen Proben in die Entladung wurden später andere Verfahren entwickelt, wie die Schüttelelektroden [25, 78] und die „tape machine“ [19].

Die eigentlichen Grundlagen zur quantitativen spektrochemischen Analyse von Silicatgesteinen hat Ahrens [4, 5] gelegt, und nach seiner Idee [110] wurden die, später von Schroll [107] vergrößerten, Tiegelektroden zur Bestimmung von leichtflüchtigen Elementen vorgeschlagen.

Eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenze von Spurenelementen wurde durch die Messung der Strahlung aus der Kathoden-Glimmschicht nach Mannkopff und Peters [45] erreicht.

Es wurden auch verschiedene weitere Maßnahmen zur Verbesserung des Nachweisvermögens getroffen (siehe [11, 79]), die aber inklusive der Anwendung des Magnetfeldes [51, 114] keine breitere Verwendung fanden.

Dank den erwähnten Pionieren, sowie weiteren unzähligen Wissenschaftlern, die zur Entwicklung der spektrochemischen Analyse von geologischen Materialien mit der Anregung im elektrischen Bogen mehr oder weniger beigetragen haben, hat dieses Verfahren einen solchen wissenschaftlichen und technischen Stand erreicht, daß manche Spezialisten, zu Recht oder Unrecht, zu der Meinung gekommen sind, daß hier hinsichtlich der in vielen Richtungen höheren Leistungsfähigkeit anderer, modernerer Verfahren, wie der Röntgenfluoreszenz, der Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma, der Atomabsorption usw., praktisch keine überraschenden Entwicklungen zu erwarten sind.

Die Wichtigkeit der spektrochemischen Analyse von geologischen Materialien ist am besten auch durch die Tatsache dokumentiert, daß auf jedem CSI viele Beiträge mit dieser Problematik präsentiert wurden und ein oder mehrere Plenarvorträge oder Diskussionsvorträge diesem oder einem ähnlichen Thema gewidmet sind. Nennen wir wenigstens einige Wissenschaftler, die in den letzten 20 Jahren im Rahmen der CSI von der Entwicklung und Anwendung von spektrochemischen Methoden zur Analyse von geologischen und verwandten Materialien in Plenarreferaten berichtet haben: Danielsson [18], Földvári-Vogel u. Zentai [26], Rusanov [101], Mitchell [69], Ramirez-Muñoz [96], Ahrens u. Van Michaelis [6], Gillieson [31], Eichhoff [21], Mandelštam [53], Pliško [78], Rubeška [99], Ehrlich [20], Hamilton [34], Scott [109], Fuwa [30], Govindaraju [32].

Übersichtsanalyse

Nach Broekaert [10] kann die spektrochemische Analyse mit der Bogenanregung Verwendung zur Durchführung von Übersichtsanalysen finden. Solche Spektralanalysen ermöglichen eine schnelle, einfache und preiswerte simultane Bestimmung von 10 – 50 Elementen aus einer Probe. Deswegen sind diese Analysen von geologischen Proben in großer Anzahl, hauptsächlich von Gesteinsproben z. B. für metallome-

trische Zwecke sehr gefragt. So werden in den Laboratorien des Ministeriums für Geologie der UdSSR 90–95% aller Elementbestimmungen mit halbquantitativen, spektroskopischen Methoden durchgeführt [71]. Bei der Übersichtsanalyse wird die Probe nicht gewogen, und der visuell gewerteten Schwärzung der Spektrallinien werden Konzentrationswerte in gewählter Klassenzahl zugeordnet. Die Genauigkeit der Methode ist im allgemeinen schlechter als 30%, und die Resultate werden in diskreter, gruppierter Form angegeben. Die metrologische Bewertung der Methode ist deswegen anders als im Falle einer quantitativen Analyse.

Die Auswahl bzw. die Dichte der Skala für die diskrete Angabe der Resultate wurde von Meschalkin [66] bewertet. Loncich u. Meschalkin [52] haben auch die Gesetzmäßigkeit zur Beschreibung der Genauigkeit halbquantitativer Analysenmethoden von metallometrischen Proben festgelegt. Die Auflösungsmöglichkeiten der Methode und damit verbundene Fehler wurden von Judovič et al. [43] festgelegt. Die Genauigkeit der halbquantitativen Analyse und die Gruppierung ihrer Resultate ermöglichte dann [24] die Formulierung der Grundlagen einer unifizierten Methode zur Bewertung halbquantitativer Analysen von Mineralrohstoffen unabhängig von den Durchführungsbedingungen und der Interpretation.

Neben der schnellen, leistungsfähigen, billigen und für die gewünschten Aufgaben zuverlässigen Übersichtsanalyse finden auch die quantitativen spektrochemischen Analysen mit der Bogenanregung noch immer eine breite Anwendung.

Quantitative Analyse

Nach der Klärung des Einflusses der sich ändernden Matrixzusammensetzung [82], spektrochemischer Zugaben [38], sowie thermochemischer Reaktionen [70, 76, 98] auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse und dem daraus folgenden Scheitern der Anwendung einer der sog. universellen Methoden [36, 46, 48], haben wir uns in unserer Arbeit spezialisiert auf die Ausarbeitung von optimierten Methoden für die quantitative spektrochemische Multielementanalyse zur Spurenbestimmung in einzelnen vom geologischen Standpunkt wichtigen Mineralien und Gesteinsgruppen. Im Rahmen dieses Projektes wurden mit der möglichst besten Nachahmung der chemischen Matrixzusammensetzung der zu analysierenden Proben in den synthetischen Kalibrationsproben folgende wichtige Methoden für die Analyse von Silicatgesteinen (Granitoide [44], basische [65], ultrabasische Gesteine [60], Böden [61], Schiefer [58]), von Carbonaten (Kalzit-Dolomit [56], Magnesit [57], Siderit [59]), sowie von Sulfiden (Pyrit-Pyrrhotin [13], Chalkopyrit [41], Sphalerit, Galenit [91], Antimonit [42]) ausgearbeitet, gewertet und angewandt. Darüber hinaus haben wir spezielle Verfahren zur Bestimmung von seltenen Erden in Mineralien [50], von Spurenelementen in Tonmineralien [27], Mineralwasser [28] usw. ausgearbeitet. Bei den erwähnten quantitativen Methoden handelt es sich um die simultane Bestimmung von 8 bis 20 Elementen mit der Nachweisgrenze zwischen 3–30 ppm mit einer relativen Standardabweichung von 0,1–0,2. Für die Bestimmung von niedrigen Konzentrationen von Elementen wie B [39] (von 1 ppm) und W [49] (von 0,3 ppm) wurden optimierte gesonderte Verfahren ausgearbeitet.

Die Richtigkeit der erzielten Ergebnisse wurde mit Hilfe anderer Methoden wie Spektrophotometrie [57], AAS [27, 41, 42, 47, 57, 59, 85–87], XRF [47, 85–87] und ICP [28,

47, 85–87], sowie auch durch attestierte Vergleichsproben getestet. Darüber hinaus haben wir eine langjährige Überprüfung der Richtigkeit durch Analysieren von 18 silicatischen [62, 63] und 8 carbonatischen [64] attestierten Vergleichsproben durchgeführt. Aus diesen Arbeiten ging hervor, daß die Genauigkeit der durch uns in einer langen Zeitperiode (innerhalb von 10 Jahren) erzielten Resultate besser ist als die Genauigkeit der zur Bestimmung der empfohlenen Werte benutzten Resultate verschiedener Methoden. Nach unseren Erfahrungen [89] spielt der menschliche Faktor eine wesentliche Rolle bei der Verschlechterung der Genauigkeit. Eine Zusammenstellung einiger, durch verschiedene analytische Methoden erzielter Resultate findet sich in Tabelle 2. Wie man sieht, gibt die optische Emissionsspektralanalyse zuverlässige Resultate bei einer einfachen Durchführung ohne zusätzliche chemische Bearbeitung der Probe, wodurch die mögliche Kontaminationsgefahr niedrig gehalten wird. Entsprechend den günstigen ökonomischen Parametern wurden in unserem Institut neben anderen Verfahren die obengenannten Methoden zur Analyse von mehreren zehntausend Proben erfolgreich benutzt und die gewonnenen Resultate wie folgt bearbeitet und zur Lösung hauptsächlich geochemischer Probleme verwendet. Die Anwendung spektrochemischer Methoden mit der Bogenanregung wird auch in Zukunft abhängen von ihrer Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Erfüllung der verlangten Grundbedingungen und ökonomischen Parameter im Vergleich mit anderen vielfach moderneren, aber oft teureren und komplizierteren Verfahren, deren Anwendung häufig zu einer nicht nötigen Redundanz an Information führt.

Bearbeitung der Resultate

Bei der Bewertung der Möglichkeit einer weiteren Ausnutzung der auf dem spektroskopischen Wege, oder auch ganz allgemein durch andere analytische Methoden gewonnenen Resultate zur Charakterisierung geologischer Materialien ist eine volle mathematisch-statistische Bearbeitung notwendig. Dabei ist zu unterscheiden zwischen dem Fehler der angewandten analytischen Methode mit einer gegebenen Verteilung der wiederholten Resultate und der Streuung des Gehaltes der analysierten Komponente mit seiner eigenen Verteilungsart in den zur Charakterisierung des gegebenen, manchmal großen geologischen Objektes (Fundort, Lagerstätte, Formation, Gebirge, Region usw.) genommenen, oft zahlreichen Proben.

Im ersten sowie im zweiten Falle habe wir oft mit Abweichungen von der normalen Gaußschen Verteilung zu tun. Eine mechanische Anwendung der für die normale Verteilung abgeleiteten bekannten Formeln zur Berechnung der Mittelwerte und der Standardabweichungen kann so zu beträchtlichen systematischen Fehlern führen. Bei der Angabe des Elementgehaltes durch die Konzentrationswerte muß noch mit der Tatsache gerechnet werden, daß die Konzentration (ausgedrückt in %) unten mit Null und oben mit 100% begrenzt ist. Kleinere und größere Werte haben keine physikalische Bedeutung. Die Gaußsche Normalverteilung ist dagegen prinzipiell nur auf solche Größen anwendbar, die im ganzen Bereich von $-\infty$ bis ∞ definiert sind und deren Verteilung symmetrisch ist. Im allgemeinen Falle müssen die Eingangsangaben vor der statistischen Bearbeitung einer unsymmetrischen, schiefen Verteilung durch eine geeignete Transformation normalisiert werden. In der Literatur sind viele Transformationsverfahren beschrieben worden.

Tabelle 2
Durch verschiedene Methoden erhaltene
Ergebnisse

Material	Element	Konzentration ppm					
		OES	AAS	ICP	XRF	SPF	MS
Silicat- gestein	Co	15	12	13	7		
	Cu	33	21	23	12		
	Ni	20	19	18	20		
	Pb	46	32	38	37		
	V	106		102	74		
	Y	20		17	26		
Magnesit	Zr	121		98	133		
	Mn	1260	1140				1239
	Sr	10	9,5				
	Ti	52					53
Siderit	Cu	5	6,2				
	Co	26	22				
	Ni	69	68				
Chalkopyrit	Sr	71	65				
	Ag	150	163				
	Mn	140	132				
Mineral- wasser	Zn	630	592				
	Cu	0,005	0,005				0,018
	Mn	0,37	0,40	0,37			0,54
	Sr	2,56	2,75				2,50

Im Falle von positiv schiefen Verteilungen, d. h. der Verteilung mit dem Modus kleiner als der arithmetische Mittelwert, kann oft die Anwendung des logarithmisch-normalen Modells zum Ziel führen. Die logarithmische Transformation hat Rasumovskij [97] schon im Jahre 1940 bei der Beschreibung der Verteilung von Metallgehalten in Erzlagertstätten vorgeschlagen. Später hat Ahrens [2, 3] diese Problematik ausführlich bearbeitet und die lognormale Verteilung sogar zum Grundgesetz der Geochemie deklariert. Dies stieß aber auf heftige Kritik [15, 68], da für die von Ahrens ausgesprochenen Rückschlüsse die notwendigen Tests fehlen und deshalb nicht zum fundamentalen Gesetz der Geochemie verallgemeinert werden können. Neben der logarithmischen Transformation wird manchmal noch ein additiver Parameter verwendet [67]. Aubrey [8] wies darauf hin, daß es die logarithmische Normalverteilung im allgemeinen nicht geben kann. Falls in einem binären System der eine Bestandteil lognormal verteilt ist, muß der zweite Bestandteil wie ein Spiegelbild umgekehrt verteilt sein. Bei dieser negativ schiefen Verteilung mit dem Modus größer als der arithmetische Mittelwert wird auch von einer antilogarithmisch-normalen Verteilung gesprochen [113], obwohl ihr Ursprung ganz anderer Natur sein kann [73]. Eine allgemeinere Transformation kann auf verschiedene Arten erzielt werden [106], oft mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades [16], oder durch Anwendung von einem [9] bzw. mehreren Transformationsparametern [7, 47].

Alle erwähnten Transformationen zur Normalisierung schiefer Verteilung sind rein mathematische Verfahren, unabhängig von der Suche nach den Gründen der Entstehung der untersuchten Verteilung, die zu ihrem exakteren Begreifen und dadurch besserer statistischer Fassung führen könnten.

Wir beschäftigen uns deswegen seit langer Zeit mit dem Problem des Ursprungs der bei der spektrochemischen Analyse vorkommenden Fehler. Im Rahmen dieser Forschung wurden die Gründe für die negativ schiefe Verteilung der

mikrodensitometrischen Messung der Schwärzung von Spektrallinien gefunden und entsprechende Verteilungskurven beschrieben [73]. Die Ursache der schiefen Verteilung der Intensität der Spektrallinien wurde in der radialen Wanderung der Entladung gefunden [74, 75]. Es wurde bestätigt, daß die Gründe für die von Ahrens [45] vorgeschlagene lognormale Beschreibung der Verteilung der spektrochemischen Resultate in der Anwendung der Methode des inneren Vergleichselementes liegen [93].

Bei der Suche nach den Ursachen der Verteilung der Elementkonzentrationen in geologischen Materialien haben wir aus der Analogie zur isobarisch-isothermischen freien Energie des Mischens oder Entmischens der Komponenten in einem binären Modellsystem eine potentielle Funktion untersucht, die den Zustand des Systems hinsichtlich des Gleichgewichtes beschreibt, das einer vollkommen homogenen Mischung entspricht. Diese Funktion wird unter gewissen Bedingungen durch die folgende Gleichung ausgedrückt [90]:

$$x = \log \frac{c}{100 - c} \quad (1)$$

c ist die Konzentration in %.

Mit der abgeleiteten Transformation können die bei hohen Konzentrationswerten vorkommenden negativ schiefen Verteilungen sowie die bei niedrigen Konzentrationen üblichen positiv schiefen Verteilungen normalisiert werden. Bei sehr niedrigen Konzentrationen geht die Funktion x in die logarithmische Funktion über. Diese Tatsache erläutert die bekannte und erwiesene Beschreibung der Verteilung von Gehalten der Spurenelemente durch das logarithmisch normale Modell. Die gute Anwendbarkeit dieser Transformation für den ganzen Konzentrationsbereich wurde durch zahlreiches experimentelles Material bestätigt. Erst nach Transformation der am häufigsten spektroskopisch gewonnenen Resultate in die normale Gaußsche Verteilung durch ein geeignetes Verfahren kann eine weitere statistische Bear-

Tabelle 3
Auswertung der Ergebnisse

N	% <	K	Δ	Li				Rb			
				\bar{x}^*	s^*	\bar{x}	s	\bar{x}^*	s^*	\bar{x}	s
70	0,0	1,000	0,000	1,270	0,373	1,270	0,373	1,230	0,431	1,230	0,431
65	7,1	1,148	0,150	1,326	0,323	1,270	0,371	1,286	0,383	1,220	0,439
60	4,3	1,250	0,265	1,371	0,294	1,273	0,368	1,347	0,354	1,230	0,442
55	21,4	1,330	0,370	1,413	0,268	1,281	0,356	1,377	0,326	1,217	0,433
50	28,6	1,410	0,476	1,477	0,248	1,280	0,350	1,423	0,306	1,218	0,431
45	35,7	1,490	0,585	1,484	0,236	1,278	0,352	1,468	0,289	1,216	0,431
40	42,9	1,580	0,685	1,524	0,230	1,275	0,363	1,515	0,272	1,232	0,430
35	50,0	1,668	0,792	1,562	0,216	1,277	0,360	1,568	0,248	1,240	0,414
30	57,1	1,767	0,905	1,604	0,204	1,278	0,360	1,629	0,212	1,290	0,375
25	64,3	1,873	1,030	1,652	0,189	1,286	0,355	1,686	0,184	1,331	0,345
20	71,4	1,990	1,175	1,711	0,163	1,330	0,324	1,744	0,156	1,379	0,310
15	78,6	2,16	1,356	1,772	0,134	1,362	0,302	1,800	0,141	1,387	0,305
10	85,7	2,35	1,566	1,838	0,118	1,404	0,277	1,877	0,103	1,498	0,242
5	92,9	2,80	1,90	1,932	0,089	1,457	0,250	1,961	0,071	1,583	0,199

Die Werte sind aus den in ppm ausgedrückten Gehaltsangaben berechnet

beitung zur Feststellung zuverlässiger Angaben für den Mittelwert und die Standardabweichung vorgenommen werden. Bei der Verarbeitung eines Probensatzes stößt man oft auf das Problem der unvollkommenen Angaben. Ein Teil der Resultate kann bei der Analyse von Spurengehalten unter der Bestimmungsgrenze der angewandten analytischen Methode liegen. Deswegen werden für sie keine zahlenmäßigen Konzentrationswerte angegeben. Die Ergebnisse werden lediglich mit „weniger als“, oder „nicht bestimmt“ bezeichnet. Aus den Resultaten mit solchen Grenzwertabschätzungen ist durch Anwendung geläufiger Verfahren eine direkte Bestimmung des Mittelwertes sowie der Standardabweichung nicht möglich. In der Literatur findet man mehrere Verfahren [17, 33, 40, 112] für die Bearbeitung solcher abgeschnittenen Verteilungen, wo sich ein Teil der Resultate in einer gemeinsamen, nach unten offenen Klasse befindet.

In unserem Institut bedienen wir uns häufig eines Verfahrens zur Abschätzung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Resultate durch Nachrechnung der abgeschnittenen Verteilung [94]. Dazu wurde eine einfache, schnelle graphische Art zur statistischen Bearbeitung abgeschnittener Verteilungen ausgearbeitet [92]. Das Prinzip dieses Verfahrens wird im folgenden etwas ausführlicher erläutert werden:

Es beruht auf der Untersuchung der Änderung des Mittelwertes und der Standardabweichung der ursprünglichen normierten Gaußschen Normalverteilung ($\mu = 0, \sigma = 1$) bei einem sukzessiven Auslassen einer steigenden Anzahl von niedrigen Angaben. Die für diese Rechnung notwendigen Zahlenunterlagen können statistischen Tabellen [72, 75] entnommen werden. Es ist evident, daß der arithmetische Mittelwert der abgeschnittenen Restverteilung mit der Zunahme des Prozentsatzes der ausgelassenen Angaben (d. h. der sich unter der Bestimmungsgrenze befindlichen analytischen Resultate — % <) um einen Betrag Δ wachsen wird, während die Standardabweichung immer kleiner wird. Aus praktischen Gründen ist es vorteilhaft, anstelle der Standardabweichung der abgeschnittenen Verteilung (σ^*) ihren umgekehrten Wert (K) anzugeben. Die Abhängigkeit der K -Werte und Δ -Werte von % < ist graphisch in Abb. 1 dargestellt.

Aus vorhandenen Zahlenwerten einer geeigneten, zur Normalisierung der Verteilung führenden Transformation der Resultate, z. B. Funktion $x(1)$, wird dann der Mittelwert (\bar{x}^*) und der Schätzwert der Standardabweichung (s^*) nach üblichen Verfahren berechnet. Bei der bekannten Summe

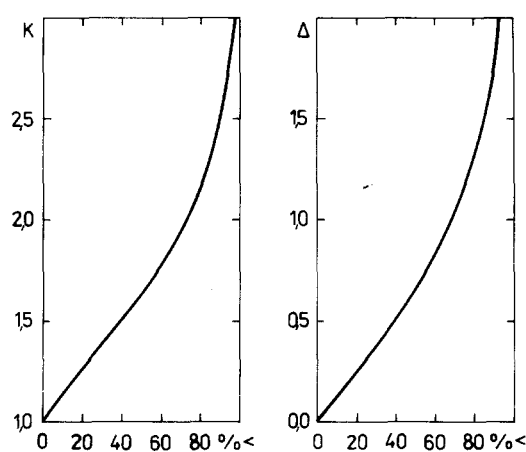


Abb. 1. Abhängigkeit der K - und Δ -Werte vom Prozentgehalt

der unter der Bestimmungsgrenze liegenden Angaben (% <) wird der entsprechende K - und Δ -Wert aus der Abb. 1 abgelesen. Die gesuchten Parameter der Verteilung des ganzen, auch die unterlimitären Angaben umfassenden Probensatzes, werden dann aus den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$s = K \cdot s^* \tag{2}$$

und

$$\bar{x} = \bar{x}^* + \Delta \cdot s. \tag{3}$$

Die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung der Verteilungsparameter wurde überprüft, indem man aus einem vollständig analysierten Satz der nach steigendem Gehalt eingeordneten Resultate schrittweise einen wachsenden Teil der niedrigen Werte ausließ. Dies entspricht dem Fall, als ob man den Satz mit verschiedenen analytischen Verfahren mit zunehmend schlechterem Nachweisvermögen analysiert hätte. Als Beispiel dienen die Resultate der Bestimmung von Li und Rb in granitoiden Gesteinen [14]. Es wurden 70 Proben nach der in [55] beschriebenen Methode analysiert, und in allen Fällen wurde ein positives Resultat erzielt. Die Auswertung der durch das Auslassen einer steigenden Anzahl von niedrigen Konzentrationen erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie man sieht, können in dem untersuchten realen Satz der Proben gute Resultate erzielt werden, selbst im Falle, wenn

die Hälfte der Resultate unter der Bestimmungsgrenze liegt. Die vorkommenden Abweichungen von den Angaben für alle 70 Proben sind nicht signifikant und können durch analytische Fehler und zufällige Schwankungen in der Probenzusammensetzung verursacht werden.

Beispiele der Anwendung

Eine erschöpfende Aufzählung der Anwendungen der spektroskopischen Resultate im ganzen Gebiet der geologischen Wissenschaft überschreitet den Rahmen dieser Arbeit und bildet den Inhalt zahlreicher geochemischer Handbücher und Kompendien (z. B. [23, 105, 115]) sowie unzähliger Originalarbeiten.

Es werden deswegen nur einige Beispiele der Anwendung unserer nach den dargelegten spektroskopischen Verfahren gewonnenen und bearbeiteten Resultate erwähnt.

Wie gezeigt, können die Resultate der spektroskopischen Analyse sowie die Verteilung von Mikroelementen mit einem hohen Maß an Übereinstimmung durch das logarithmisch-normale Modell beschrieben werden. Diese Tatsache ermöglichte uns [95] die Trennung des analytischen Fehlers von der geochemisch bedingten Verteilung der Mikroelemente in basischen Gesteinen. Auf Grund der gewonnenen Resultate konnte gezeigt werden, daß der Fehler der angewandten analytischen Methode [65] sich nicht in der ganzen geochemischen Betrachtung des studierten Problems widerspiegelt. Dies ist wichtig für die Anwendbarkeit von Methoden mit einer gegebenen Genauigkeit, z. B. mit der Bogenanregung, zur Lösung gegebener analytischer Aufgaben. Eine oft geforderte Anwendung leistungsfähigerer und in der Regel auch teurerer Methoden, nur weil sie moderner sind, wäre dann sinnlos. So kann mit einfachen spektrochemischen Mitteln auch die Homogenität der geologischen pulverigen Proben, sogar mit einigen Aussagen über die mineralogische Zusammensetzung der Beimengungen, geprüft werden, wie bei dem Referenzmaterial von Galenit gezeigt wurde [91].

Auch so eine einfache und manchmal unterschätzte Methode wie die spektrochemische Übersichtsanalyse kann nach der erwähnten adäquaten statistischen Bewertung noch immer neue geochemisch auswertbare Resultate liefern. Anhand der zahlreichen, schnell, einfach und kostengünstig gewonnenen Resultate ist es uns gelungen [77, 88], eine Aufteilung der chemischen Elemente in drei Gruppen vorzunehmen nach ihrem Vorkommen in oxidischen und sulfidischen Materialien, sowie in beiden Gruppen der geologischen Materialien, was für die weitere Suche nach ihren Vorkommen von Nutzen sein kann.

Es konnten bei dem Studium der Verdampfung der Elemente aus der Kohlelektrode in einem elektrischen Bogen sogar Analogien zwischen dem spektrochemischen und geochemischen Verhalten der Elemente angedeutet werden [84], wonach die lagerstättenbildenden Elemente spektroskopisch zu den leichter flüchtigen und im allgemeinen gut nachweisbaren Elementen gehören (z. B. Sn, Zn, Cd, Sb, Pb, Cu) und die schwerflüchtigen, spektroskopisch schwieriger analysierbaren Elemente (z. B. Lanthanide, Nb, Ta, Zr, Hf) in der Natur eher zerstreut, akzessorisch vorkommen.

Schlußwort

Neben den verhältnismäßig einfachen, in dieser Arbeit geschilderten analytischen Anwendungen der spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der Elementzusammensetzung

geologischer Materialien werden spektroskopische Verfahren immer häufiger auch zur Phasencharakterisierung, Speziation, Untersuchung der Vorkommensart und zur Lösung weiterer Aufgaben nicht nur in der Geochemie, sondern auch in der sich schnell entwickelnden Kosmochemie herangezogen, was ihnen bei der schon jetzt wichtigen Bedeutung einen führenden Platz auch bei der künftigen Entwicklung der Geowissenschaften sichert.

Ich danke Frau Prof. Dr. R. Rautschke, Dr. sc., für fachliche und sprachliche Bemerkungen.

Literatur

1. Addink NWH (1955) *Spectrochim Acta* 7:45
2. Ahrens LH (1953) *Nature* 172:4390
3. Ahrens LH (1954) *Geochim Cosmochim Acta* 5:49; 121; (1957) 11:205
4. Ahrens LH (1955) *Quantitative spectrochemical analysis of silicates*. Pergamon Press, Oxford London New York Paris
5. Ahrens LH, Taylor SR (1961) *Spectrochemical analysis*, Pergamon Press, London Paris
6. Ahrens LH, Van Michaelis H (1969) XV CSI, Madrid, Conferencias, A Hilger, London, S 103
7. Aitchison J, Brown IA (1957) *The lognormal distribution*. Univ Press Cambridge
8. Aubrey KV (1956) *Geochim Cosmochim Acta* 9:83
9. Box GEP, Cox DR (1964) *Statist Soc B* 76:211
10. Broekaert JAC (1981) *Spectrochim Acta* 36B:563
11. Burmistrov MP (1967) *Spektral'nyj analiz v geologii i geochemii*, Nauka, Moskva, S 82
12. Cambel B (1980) *Geochemie*, Academia Praha
13. Cambel B, Jarkovský J (1967) *Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei*, VSAV, Bratislava
14. Cambel B, Martiny E, Pitoňák P (1983) *Geol Zborník – Geol Carpath* 34:15
15. Chayes F (1954) *Geochim Cosmochim Acta* 6:119
16. Christie OHJ, Alfsen KN (1977) *Geostand Newslett* 1:47
17. Cohen AC Jr (1959) *Technometrics* 1:217; (1961) 3:535
18. Danielsson A (1968) XIII CSI, A Hilger, Ottawa London, S 311
19. Danielsson A, Lundgren F, Sundkvist G (1959) *Spectrochim Acta* 15:122, 126, 134
20. Ehrlich G (1977) XX CSI, Praha: Invited Lectures II, S 5
21. Eichhoff HJ (1971) XVI CSI, Heidelberg: Programm S 45
22. Engerlyn Lord, Brealey L (1971) *Analytical geochemistry*, Elsevier, Amsterdam
23. Fairbridge RW (1972) *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. Van Nostrand, Reinhold, New York
24. Fal'kova OB, Lifschic DM, Slavnyj VA (1972) *Zavodsk Lab* 38:1329
25. Feldman C, Ellenburg JY (1955) *Anal Chem* 27:1714
26. Földvári-Vogel M, Zentai P (1967) XIV CSI, Debrecen: Proceedings, S 253
27. Forschungsbericht, Projekt Nr II-8-6/5, Bratislava, Geol Inst Komenský Univ 1975
28. Forschungsbericht, Projekt Nr II-4-8/01, Bratislava, Geol Inst Komenský Univ 1983, 1985
29. Fred M, Nachtrieb NH, Tomkins FS (1947) *J Opt Soc Am* 37:279
30. Fuwa K (1983) 23. CSI, Amsterdam, *Spectrochim Acta* 38B:Suppl 104
31. Gillieson AH (1969) XV CSI, Madrid, Conferencias, A Hilger, London, S 193
32. Govindaraju K (1983) 23 CSI, Amsterdam, *Spectrochim Acta* 38B:Suppl. 130
33. Hald A (1952) *Statistical tables and formulas*. J Wiley & Sons, New York
34. Hamilton EI (1979) XXI CSI, Cambridge, Keynote Lectures, Heyden, London, S 117

35. Hampel CA (1968) The encyclopedia of the chemical elements. Reinhold Book Co, New York Amsterdam London
36. Harvey CE (1947) A method of semi-quantitative analysis. ARL, Glendale
37. Hofmann KA (1918) Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie. F Vieweg, Braunschweig
38. Holdt G (1962) Appl Spectrosc 16:96
39. Hovorka D, Kubová J (1978) Geologické práce, Správy GUDŠ 71:167
40. Hubaux A, Smiriga-Snoeck N (1964) Geochim Cosmochim Acta 28:1199
41. Jarkovský J, Plško E, Streško V (1978) J Geol Sci Technol Geochem 15:59
42. Jarkovský J, Plško E, Streško V (1980) Acta Geol Geograph 34:71
43. Judovič JE, Gol'dberg JI, Juschkova GE, Ivanova TI, Sokolov MB (1970) Litol Polezn Iskop 5:131
44. Kamenický L, Kátlovský V, Marschalko R, Medveď J (1974) Mineralia Slov 4:311
45. Kelli TL (1966) Statističeskije tablicy, Vyčislitel'nyj centr ANSSSR, Moskva
46. Kler MM (1960) Polukoličestvennyj spektral'nyj analiz mineral'nogo syrja, Izd Leningrad Univ, Leningrad
47. Krige DG (1960) S Afr Inst Mining Metall 61:231
48. Kroonen J, Vander D (1963) Line interference in emission spectrographic analysis. Amsterdam London New York
49. Kubová J (1983) Chem Zvesti 37:767
50. Kubová J, Plško E, Polakovičová J (1979) XXI CSI, Cambridge Abstract Handbook, S 369
51. Leushacke DF, Nickel H (1971) Spectrochim Acta 26B:391, 409
52. Loncich SV, Meschalkin LD (1967) Spektral'nyj analiz v geologii i geochimii, Nauka, Moskva, S 120
53. Mandel'stam SL (1973) XVII CSI, Firenze Acta, vol III, S 9
54. Mannkopff R, Peters C (1931) Z Phys 70:444
55. Martiny E, Plško E, Samčuk AI, Geol Zborník — Geologica Carpathica (im Druck)
56. Medveď J, Jarkovský J (1971) Symposium über die Methoden der Bestimmung niedriger Konzentrationen von Elementen in Mineralrohstoffen, Smolenice, Komenský Univ, Bratislava
57. Medveď J, Kubová J, Plško E (1979) Geol Zborník — Geol Carpathica 30:253
58. Medveď J, Kubová J, Plško E, Budič B, Geol Zborník — Geol Carpathica (im Druck)
59. Medveď J, Martiny E, Plško E (1981) Geol Zborník — Geol Carpathica 32:345
60. Medveď J, Plško E (1979) Symposium über Petrogenese und Geochemie von geologischen Prozessen. Veda, Bratislava, S 297
61. Medveď J, Plško E (1980) Geol Zborník — Geol Carpathica 31:177
62. Medveď J, Plško E (1981) Bull Čs Spektrosc Spol 34:15
63. Medveď J, Plško E (1982) Geol Zborník — Geol Carpathica 33:363
64. Medveď J, Plško E (1986) Geol Zborník — Geol Carpathica (im Druck)
65. Medveď J, Plško E, Cubínek J (1974) Acta Geol Geograph Univ Comeniana, Geol 27:183
66. Meschalkin LD (1964) Zavodsk Lab 30:857
67. Miesch AT (1967) Geol Survey Profes Paper 574-B., Washington DC
68. Miller RL, Goldberg ED (1955) Geochim Cosmochim Acta 8:53
69. Mitchell RL (1969) XV CSI, Madrid, Conferencias. A Hilger London, S 11
70. Nickel H (1963) Fresenius Z Anal Chem 198:55
71. Osstroumov GV (1979) Metodičeskije osnovy issledovania chimičeskogo sostava gornych porod, rud i mineralov. Nedra, Moskva, S 105
72. Ouen DB (1966) Sbornik statističeskich tablic. Vyčislitel'nyj centr ANSSSR, Moskva
73. Plško E (1962) Acta Chim Hung 32:419
74. Plško E (1962) Rozpravy Nár, Techn Musea Praha 4:23
75. Plško E (1965) Rev Roumaine Chim 10:695
76. Plško E (1972) XVI CSI, Heidelberg, Plenary Lectures. A Hilger, London, S. 278
77. Plško E (1974) Čs spektroskopische Konferenz, Ostrava, Dům techniky ČSVTS, S 198
78. Plško E (1976) Pure Appl Chem 48:69
79. Plško E (1977) Chem Anal (Warsaw) 22:603
80. Plško E (1977) Kémiai Közlemények 48:316
81. Plško E (1979) Symposium über die Petrogenese und Geochemie der geologischen Prozesse. Veda, Bratislava, S 39
82. Plško E (1979) Wiss Z Karl-Marx-Univ Leipzig, Math-Naturwiss R 28:401
83. Plško E (1980) Optimalisierung in der analytischen Chemie, Dom techniky, Žilina, S 11
84. Plško E (1981) Kémiai Közlemények 56:317
85. Plško E (1982) Symposium on geochemistry of endogenous and exogenous processes. GU SAV, Bratislava, S 196
86. Plško E (1982) Fortschritte der analytischen Chemie in der Praxis. ES SVŠT, Bratislava, S 27
87. Plško E (1983) Analytikertreffen, Wiss Beiträge Karl-Marx-Univ Leipzig, S 197
88. Plško E (1984) Bericht für RGWH Projekt Intergeotechnika, Brno
89. Plško E (1984) Acta FRN Univ Comen Chimia 32:43
90. Plško E (1985) Fortschritte und Anwendung der analytischen Chemie in der Praxis. Komenska Univ Bratislava, S 16
91. Plško E (1986) Acta Geol Geograph Univ Comeniana (im Druck)
92. Plško E (1986) Chemische Metrologie in der Praxis, Čs Metrologický Ústav, Bratislava (im Druck)
93. Plško E, Kubová J (1978) Chem Zvesti 32:624
94. Plško E, Martiny E (1979) Geol Zborník — Geol Carpathica 30:379
95. Plško E, Medveď J (1981) Geol Zborník — Geol Carpathica 32:129
96. Ramirez-Muñoz J (1969) XV CSI Madrid, Conferencias, A Hilger, London, S 55
97. Rasumovskij NK (1940) Dokl ANSSSR 28:815
98. Rautschke R (1967) XIV CSI Debrecen, S 487
99. Rubeška I (1975) XVIII CSI Grenoble, GAMS, Paris, S 85
100. Rusanov AK (1948) Spektral'nyj analiz rud i mineralov, Gosgeolizdat, Moskva Leningrad
101. Rusanov AK (1967) XIV CSI Debrecen, Proceedings, S 379
102. Rusanov AK (1971) Osnovy količestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov. Nedra, Moskva
103. Rusanov AK, Aleksejeva VM, Chitrov VG (1960) Količestvennoje spektral'noje opredelenie redkich i rassejannyh elementov. Gosgeoltechizdat, Moskva
104. Rusanov AK, Chitrov VG (1957) Zavodsk Lab 23:175
105. Saukov AA (1975) Geochimija, 4. Aufl, Nauka, Moskva
106. Schimanskij AA, Basanov GA (1966) Matematičeskije metody geochemičeskich issledovanij. Gosgeolizdat, Moskva, S 61
107. Schroll E (1967) XIV CSI Debrecen, Proceedings, S 911
108. Schroll E (1975) Analytische Geochemie I—II. F Enke, Stuttgart
109. Scott RO (1979) XXI CSI Cambridge, Keynote Lectures, Heyden, London, S 133
110. Shaw DM, Joensuu OI, Ahrens LH (1950) Spectrochim Acta 4:233
111. Slavin M (1938) Ind Engng Chem Anal Edit 10:407
112. Tkačev JA, Judovič JE (1975) Statističeskaja obrabotka geologičeskich dannyh, Nauka, Leningrad
113. Urusov VS (1961) Ž Anal Chim 16:496
114. Vukanovič V, Georgievič V, Vukanovič D, Todorovič M (1969) Spectrochim Acta 24B:555
115. Wedepohl KH (1969) Handbook of Geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York

Eingegangen am 24. Oktober 1985