

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

Kunzendorf, H.

Publication date: 1973

Document Version Publisher's PDF, also known as Version of record

Link back to DTU Orbit

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

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.

	Title and author(s)	Date May 1973
161	Radioisotope-Excited X-Ray Fluorescence Analysis and	Department or group
	its Application to Geochemical Exploration in Greenland	Electronics
5		Depariment
-		
Ő	by	Group's and registration
ä	H. Kunzendorf	number(s)
	pages + tables + illustrations	
	Abstract	Cepies to
	The principles of X-ray fluorescence are briefly de-	
	scribed. 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 sur-	
	faces, 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 com-	
	puter were investigated: simple channel-by-channel in-	
	Available on request from the Library of the Danish Atomic Energy Commission (Atomenergikommissionens Bibliotek), Riss, DK-4000 Roskilde, Denmark Telephone: (03) 35 51 01, ext. 334, telex: 43116	

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 ¹⁰⁹Cd 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 ²⁴¹Am 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 llimaussaq intrusion, South Greenland, of Mo in molybdenitebearing 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 Ilimaussaq intrusion, South Greenland, in the analysis of Ls, 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 Reisicht/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. Wollenberg (Lawrence Berkeley Laboratory, USA) wertvolle Hinweise zur Analysentechnik 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 Grönlands.

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 Riss 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 Schreibarbeiten.

Inhaltsübersicht

		Seite
Einfüh	rung und Aufgabenstellung	1
Teil I	Analysentechnik	
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 Rüntgenfiltern (tragbare IRFA Geräte)	17
	2.1 Megprinzip	17
	2.2 Verwendete Geräte	18
	2.3 Megtechnik	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 Eichen der tragharen 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	53
	A. Methoden zur Tistendstickung von Istenfenens "Wiekten	67

114

5.	Anw in av	endung usgewäl	en der IRFA bei geochemischen Untersuchungen hlten Gebieten Grönlands	62
	5.1	Allgen	neiner Überblick	62
	5.2	Geoch llimau	emische Untersuchungen im Bereich der ssaq 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	. 77
			Gesteinen der Ilímaussaq Intrusion	
·			5.2.4.1 Gesteine des Kvanefjelds	78
			5.2.4.2 Gesteine im südlichen Teil der Intrusio	n 86
		5.2.5	Die sekundäre Dispersion von Zr und Nb in Flussedimenten	94
		5.1.6	Die Verteilung von Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr und Nd in Bohrkernen	96
	5, 3	Geoch	emische 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 Flussedimenten des Gurre- holms Dal	108
8.	Zus	ammen	fassung	111

Literatury	erzeichnis
------------	------------

Teil Il

Anwendungsbeispiele

Einführung und Aufgabenstellung

Seit 1965 wird die Isotop-Röntgenfluoressens Analyse (IRFA) als serstörungsfreie Analysenmethode bei geochemischen Untersuchungen verwendet.

- 1

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

1) einfach zu bedienende Analysenapparate,

- einfach auszuwertende Spektren (bei Röntgenspektren sind Energien und rel. Linienintensitäten nach einfachen physikalischen Gesetzen zu berechnen),
- 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.

Auffälligster 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 Röntgenfluoressens-Analyse (RFA) we-den 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 dar Dimension 1 cm $\emptyset \ge 0.5$ cm mit nahesu konstanter Strahlungsintensität benutzt wird. Dadurch entfällt die für die Röntgenröhre notwendige Hochspannungs-Versorgung und die Wasserkühlung.

 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 aur Röntgenröhre völlig ausgeglichen wird.

Der erste Hinweis auf eine mögliche Verwendung von radioaktiven Isotopen bei der Röntgenfluoressenz-Analyse stammt von REIFFEL (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 umgesetst. 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 re-. lativ 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.

- 3 -

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 <u>ein Element</u> 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 vergleichber mit dem der Kristallspektrometer. Röntgenfliter 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 s. 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 (Nachweisgrensen, Genzuigkeiten, Revrodusierbarkeit der Analysen und interferensen) der IRFA Methoden auf die Analyse verschiedenartig zusammengesetster geologischer Proben herausstellen.

- 2 -

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 gewannen haben, wird deren Verteilung in Alkalisyeniten der Himaussaq Intrusion. Süderönland, besonders detailliert untersucht. In Risö entwickelte Methoden zur Auswertung von Röntgenspektren

der IRFA mit Halbleiter-Röntgenspektrometern werden diskutiert. Die Methodik der Analyse von Flussedimenten 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

Methodik der Isotop-Röntgenfluoreszenz Analyse

Eine Übersicht über die Röntgen-Spektralanlyse 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 Röntgenfluoressenz und der IRFA

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

Bei allen Atomen ist die K-Elektronenschale mit zwei Elektronen besetzt. Diese sind mit gans bestimmten, für das jeweilige Element charakteristischen Energien (Bindungsenergie $E_{\rm pol}$) 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, kömme Elektronen in Bussere, nicht aufgefülte Elektronenschalen oder in das Leitungsband gehoben werden. Immerhalt von etwa 10⁻⁵ sek findet eine Umordnung der Elektronenschalen des durch diesen Prozess ionisierten Atoms statt: Elektronen der Busseren Elektronenschalen en 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

Ubergang eines L-Elektrons zur K-Schale) wird als charakteristische Römtgenstrahlung ausgesendet (<u>Rönigenfluoreszens</u>) oder zur Entfernung eines Elektrons aus äusseren Elektronenschalen benutzt (<u>Auser-Effekt</u>).

Den Gesetzen der Quantenmechanik folgend sind nicht alle Elektronenübergange erlaubt. Es gelten die Auswahlregein $\Delta I = 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$.

Dem Termschema für das als Beispiel angeführte Zr-Atom (Abb. 1) folgend, führen die Auswahlregeln für Elektronenüberginge sur Emission von

4 K-Röntgenlinien (Übergänge sur K-Elektronenschale): K_{g1}, K_{g2}, K_{g1} , und K_{g2} . Bei der L-Röntgenstrahlung (Elektronenübergänge sur L-Schale) ist in der Regel mit mehr als 10 Röntgenlinien su rechnen.

- 4 -

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. $I(K_{\alpha})$: $I(K_{\beta})$: $I(K_{\beta})$: $I(K_{\beta})$ = 100:50:23:3.4, während dieses Verhältnis sich für Ba (Z = 56) nur zuf 100:52:23:6 vergrössert.

Mit steigender Ordnungszahl Z wächst die Röntgenfluoreszenz-Ausbeute w_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_o, der Fluoreszenz-Ausbeute ω_{K} , der Energiedifferenz von Primarstrählung und Absorptionskanten-Energie für das zu untersuchende Element (je geringer diese Differenz ist, desto grösser



Abb. 2 Röntgenfinoreszenz-Ausbeute • 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_o , w_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 Analysezwecken 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 ausgenutst. Nach Art der verwendeten Strahlungsdetektoren unterscheidet man zwei IRFA Techniken:

1) IRFA mit NaJ(Tl) Szintillationsdetektoren oder Proportionalzählern und Röntgenfiltern (Abb. 3A), und - 8 -



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 Vielkanel -Analysator (Abb. 3B).

Kompakte Geräte vom Typ 3A mit Szintillationsdetektoren (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 laotop angeregte Röntgenspektrum ausgewertet wird.

1.2 Verwendung von radioaktiven Isotopen

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

 Aussendung mederenergetischer Photonen ((100 keV) sehr nahe der Bindungsenergie (* Absorptionskanten-Energie) der K- oder L-Elektronen 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 Targetmateriales durch Photonen einer Quelle mit grosser HWZ erseugt. Bei der Quelle ²⁴¹Am/Rb produsieren z. B. ²⁴¹Am γ -Photonen Rb K-Röntgenstrahlen. Das Isotop ²⁴¹Am besitst eine HWZ von 458 Jahren und ist daher besonders geeignet.

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

	-	Temple and Typ		-		A Rate.		er Hagenpelle.
	=	Baraking .	-	=	I		ł	
-	i	12:25	8.7.	1	9 × 0) i unit	G-F
230 ₉ 10	~7	19.5 m 30 m/r, V 6.2	8.	10 m/s	28408328	terester torates	9 a C	Au - 11
Me a		3 B.233	1,9 e	1 10	r s y	뇄) » mE	R. (18
³⁰ /m	-1	16.4 mV, y 16. mV, y 18. mV, y 19. m 19. y 19. m 19. m 19. y 19. m 19. y 19. m 19. m 19. m 19. y 19. m 19. m 19. y 19. m 19. m		10 mC2	20095	17121) 30 milij	710 - B
n _{çe}		#12;;	8,761	1 0021	-) * mf3	አግ

Tabelle 1 Charakteristika und Anwendungebereiche radioaktiver Isotope bei der IRFA.

- 9 -

(c) Bei Bremsstrahlung-Quellen erzeugt ein unter Aussendung von Betastrahlen zerfallendes Isotop beim Auftreffen der Strahlung auf ein Target Bremsstrahlung und charakterisüsche 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 Röntgenfluoressenz -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 _o = Intensität der primären Strahlen bei Verlassen der Quelle
I = """" "Erreichen der Schicht dx
I ₂ = Intensität der in der Schicht dx erzeugten charakteristischen Rönt- genstrahlen des Elementes A
I ₃ = Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen nach Verlassen der Prohe
IK = vom Detektor zu registrierende End-Intensität
x = Richtung der Strahlung
d = Dicke der Probe
dx = dünne Probenschicht
E = Energie der Quellenstrahlung
E _K = " K-Röntgenstrahlung des Elementes A
$\mu_{M}(E_{o})$ = Massenschwächungskoeffizient der Quellenstrahlung im Proben-
material M
^µ _M (E _K) = Massenschwächungskoeffizient der charakteristischen K-Rönt-
genstrahlung des Elementes A in der Probe M
$\tau_{K}(E_{o})$ = Photoabsorptionskoeffizient des Elementes A für die Quellen-
strahlung
r _K = Sprung des Massenschwächungskoeffizienten an der K-Absorp-
tionskante des Elementes A
ρ _M = Spez. Gewicht des Probenmateriales
*K = K-Röntgenfluoreszenz-Ausbeute
SK = rel. Intensität der K-Röntgenlinien des Elementes A
C _A = Konzentration des Elementes A in der Probe
G = Geometriefaktor
♦ ₁ = Eintrittswinkel der Quellenstrahlung in die Probe
•2 * Austrittswinkel der charakteristischen K-Strahlung

- 12 -

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, der Quellenstrahlen bei Erreichen der dünnen Schicht dx (Abb. 4a):

$$I_{1} = I_{o} \exp \left\{ -\mu_{M}(E_{o}) - \rho_{M} \cdot \frac{x}{\sin \phi_{1}} \right\}$$
(1)



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

$$I_2 = I_1 \cdot C_A \cdot \rho_M \cdot (1 - \frac{1}{F_K}) \cdot \tau_K(E_0) \cdot \omega_K \cdot S_K \cdot \frac{1}{\sin \phi_1} dx$$
(2)



Abb. 4b

Abb. 4a

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

$$L_3 = I_2 \cdot \exp\left\{-\frac{\mu_M(E_K) \cdot \rho_M}{M} \cdot \frac{x}{\sin 4_2}\right\} \cdot G$$
(3)



Abb, 4c



Die Integration von x=0 bis x== führt zu

$$I_{K} = I_{O} \cdot G \cdot u_{K} \cdot S_{K} \cdot T_{K}(E_{O}) \cdot (1 - \frac{1}{r_{K}}) \cdot \frac{C_{A} \cdot \rho_{M} \cdot \frac{1}{\sin \phi_{1}}}{\mu_{M}(E_{O}) \cdot \rho_{M} \cdot \frac{1}{\sin \phi_{1}} + \mu_{M}(E_{K}) \cdot \rho_{M} \cdot \frac{1}{\sin \phi_{2}}}$$
(5)

Vereinfacht gilt:

$$I_{K} = K_{1} \cdot \frac{C_{A}}{\mu_{M}(E_{o}) + K_{2} \cdot \mu_{M}(E_{K})}$$
 (6)

mit

$$K_{1} = I_{0} \cdot G \cdot \omega_{K} \cdot S_{K} \cdot \tau_{K} \cdot (1 - \frac{1}{r_{K}})$$

$$K_{2} = \frac{\sin \eta}{\sin \phi}$$
(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 Probenmateriales 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:

- 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) varieren 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 Photoabsorptions-koeffizient 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.



- 15 -

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





Da Gesteinsproben zum grössten Teil aus leichten Elementen (0, 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_0

$$E_{C} = \frac{E_{0}}{1 + \frac{E_{0}}{0.511} (1 - \cos \frac{4}{2})}$$

(9)

Eigene Untersuchungen zeigten, 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 Energleverteilung von sowohl gestreuter Quellenstrählung wie auch gestreuter La K-Röntgenstrahlung ersichtlich (Abb.6).



Abb. 6 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 Kg – Strahlen. Kg – und Kß –Strahlen eines Elementes und Kg –Linien benachbarter Elemente können in diesem Falle nicht voneinander getrennt werden. Bei der Analyse von Gesteinsproben sind deshalb zur Zerlegung des Röntgenspektrums in die einselnen 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 μ (E) für die Elemente Rb und Sr in Abhängigkeit von der Energie E in der Nähe der Energie der Zr K_a -Röntgenstrahlung (obere Figur). Röntgenspektrum einer Probe mit Y, Zr und Nb, angeregt mit ¹⁰⁹Cd (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 $_{W}$ - 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 $_{W}$ -Strahlen (oberste Figur in Abb. 7). Die Dicke von zwei Filtern (dünne Folien) aus beiden Materialen 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 $_{W}$ -Strahlung (unterste Figur in Abb. 7).

Zu Analysenzwecken schaltet man den Filtersatz zwischen Quelle und De-

tektor (s. Abb. 3A).

2.2 Verwendete Geräte

Folgende Instrumente wurden benutzt:

- eine einfache Labor-Anordnung mit Xe-gefüllten Proportionalzähler als Strahlungsdetektor.
- 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 Xegefülltem Proportionalzähler, Quelle und Röntgenfilter-Satz.

(1) Die Anordnung mit Proportionalzähler (Abb. 8) enthält eine kombinierte Quellen- und Probenhalterung aus Pleziglas. 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 Ka -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 Analyszeiten waren 200 sek.

(2) Das IRFA Gerät, aus NE Sonde und transportablem Gammaspektrometer 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 Instrumentes beträgt ca. 8 kg, die Analysezeit ca. 30 sek.



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

2.3 Megtechnik

2.3.1 Einstellen der Meßkanäle

Die Einstellung der Messkanäle ist für die einzelnen IRFA Instrumente mit Röntgenfiltern unterschiedlich.

- 20 -

Im Labor wurde für die unter 2.2 beschriebene Labor-Anordnung mit Hilfe eines Vielkanal-Analysators 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-Analysator. 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 Verstärkungfaktors 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"-Analysator, 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 teim 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 Element-Konsentrationen 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 vonpulverisierten Proben das Probenmaterial mit verdünnenden Stoffen (z.B. Borax) gemischt, geschmolzen oder zu Briketts gepresst.

Mit IRFA Geräten können Gesteinsoberflächen ohne besondere Vorbereitung analysiert werden. Auf Grund der geringen Eindringtiefen 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 Abhangigkeit der normierten Differenz-Zählrate INorm. vom Abstand Quelle-Probe beim tragbaren IRFA Gerät (Mineral Analy-

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 Analysenresultate. Zur Festlegung von Durchschnitts Gehalten 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 för jeden Gesteinstyp ganz bestimmte Eichkurven erforderlich sind (vg. Kapitel 2.3.4).

In die Kategorie der unbearbeiteten, nicht aufbereiteten Proben gehören auch Flussedimente 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 Flussedimenten (Abb. 15a) variierten die Korngrössenverteilungen nur geringfügig (Probenname mit dem Sieb),

- 23 -

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

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







Abb. 15b Korngrössen-Verteilung in grobvermahltem und feinvermahltem 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	⊧ / ⊧ (cm ² /g)	X _{Krit.} (55% 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
NЪ	5.6	0, 441	4.58
Мо	5.0	0,512	5.30
La + Co	0, 87	2,9	30.0
РЬ	0. 24	10.7	38.6
_			

Tabelle ? 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.

Anderungen 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 ()) 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 Abs¹ gehört, so ergibt sich $x_{krit} = -\ln (Abs)/\mu_{M} \circ \rho$. Darin bedeuten μ_{M} der Massenschwächungskoeffizient des Probenmateriales und om das spez. Gewicht (z. B. 2.6 g/cm³ für Granit). Die notwendige Probenmenge G_n ergibt sich aus G_n = $F \cdot o \cdot x_{krit}$, mit F als der Fläche des Probenbehälters (ca. 38.5 cm²).





Für Ni in Gabbro liefert das Experiment ähnliche Resultate wie theoretische \ddot{U} berlegungen (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(o) - 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 ($\equiv dx$) 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 willkurlich 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

$$g = t_{(n-2)} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n-2} (C_{chem, i} - C_{regress, i})^2 / (n-2)}$$

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, 1} der aus der Regressionsanalyse berechnete Element-Gehalt im Standard.

Reproduzierbarkeit

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

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

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 ²³⁸Pu-Quelle, für Zr. Nb und Mo mit einer 1 mCi ¹⁰⁹Cd-Quelle, für La+Ce mit 10 mCi ²⁴¹Am und für Pb mit 1 mCi ⁵⁷Co.



Abb. 17 Eichkurve für Cr 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.











Pb(%)

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 aufge führte.

Gesteinsoberflächen

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

Material	Elipsonant	Ronamir. Bernich (%)	Darchochn Gol-alt (%)	Hathweis- groupe (%)	Zähirete a. d. Nachwgr. (c/15a)	Geneuig- heit (%)	Smpflutlich- Juit (c/%)
Chromit (27%Cr) verdikat nit Galdero	CT	0-23	5, 69	0, 39	"	0.40	13.4
NESC ₆ · SN ₂ O(22.3%R2) Vard. mit Gabbro	34	0-3,6	1,36	0.19	23	0, 7M	45. 3
Rammeløbergit (28. 1 %ki) verd, m. Gabbro	м	0-1.6	0. 45	n, 06	23	6,63	473.2
Bornit (21, 5%Cu) vard. m. Granit	•	0-5.6	1, 51	0.14	18	0,17	38. F
Spinlerit (07% Zn) veri. mit Granit	Z=	0-4.2	1,18	0.14	50	0, 25	67, 0
Kakortekit	Zr	0.7-2.8	1.76	0, 21	103	0,19	330. 0
Kekorahit verd. m. Grazit	Zr	0-1	0.22 ·	0.04	43	0, 82	473.2
Kakortekit	ю	0-0.3	0.15	0.07	19	0. 62	190.4
Alkaligranit	Mo	0-0.2	0,12	0,03	186	0, 63	M8.4 .
Monault (30.3% La + Co) vegel. m. Granit	La + Ce	0-0.5	0,10	0, 62	885	E.01	473.6
Bisigians (55, 5%, Pb) vard. m. Granit	79	0-2.7	0.84 -	0.10	280	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 ${\rm TiO}_2$ in ebenen Kakortokit-Oberflächen. Als Strahlungsquelle wurden 2 mCi $^{55}{\rm Fe}$ benutzt.



infolge der geringen Ti- und Nb-Gehalte in den Kakortokul-Froben (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	Nachweis- grenze
	(%)	(%)
Ti Zr	0 - 0.24 0.4- 3.7	0.07
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:

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

Proben No.	Gestein	Meßpikt.	Anzahi d.	Mittl. DCR	· r
		No.	Menning	(Imp/100a)	(5)
E68RN27	Naujait	1	7	3835	3, 96
		2	7	1844	8, 79
		3	•	1695	6, 73
	1	4	3	1853	4.89
		5	3	1690	3, 30
					Mittel : 5.53
E68GL11	Grüner	1	4	1825	2, 43
	Lujavrit	2	•	1747	1.08
		3	4	1 762	1.17
		4	4	1655	1.05
		5	4	1 5 3 5	2, 89
		6	3	1 563	5. 80
	· ·			1	Mittel ; 2, 12

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

Für Zr-, Nb- und La+Ce-Messungen an Kakortokit-, Analcin- und Lujavrit-Ausbissen der Ilimaussaq 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. 30 Eichkurve für Nb in Analcim- und Kakortokit-Ausbissen (Quelle: 1mCi ¹⁰⁹Cd).



- 39 -

Abb. 31 Eichkurven für La+Ce in Ausbissen von Kakortokit und Feinkörniger Lujavrit (Quelle: 10mCi ²⁴¹Am).

Flement	Nachweis- grenze	Genauigkeit	Reproduzier- barkeit ¹
	(%)	(%)	(rel %)
Zr	0.44	d 0.14	14
Nb	0.15	0.15	14
La+Ce	0.17	0.16	30

Tabelle 6 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Zr-, Nb- und La+Ce-Insitu-Analysen von Gest inen der Ilfmaussaq Intrusion, Südgrönland, erhalten mit tragbaren IRFA Geräten mit Röntgenfiltern.

- 38 -

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 dir Detektoren mit flüssigen N₂.

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 mm³ 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 Risø werden folgende Röntgenspektrometer

mit Halbleiterdetektoren benutzt:

- (1) ein in Risø ke struiertes 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 mm² 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. gefüllt.



2 Das in Risø 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« -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 $\langle Z \rangle$ 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 1RFA 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. Ka - und Kß -Röntgenlinien von Nachbarelementen 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 Auswerte-Möglichkeiten 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

$$MKQ = \left\{ I_{T}(E) - I_{M}(E) \right\}^{2} = \min.$$
 (10)

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

$$I_{T}(E) = \sum_{q} C_{q} \left\{ \sum_{j} a_{q,j} \cdot \exp\left[-(E - E_{q,j})/2\sigma^{2} \right] \right\}_{q \in \{1,2,\dots,n\}}$$
(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 Halbwerts-. breite (HWB) hängen in bekannter Weise voneinander ab:

HWB = 2.354
$$\cdot \sigma$$
 (12)

Die aus Gl. 10 folgende Bedingung

$$\frac{\delta(MKQ)}{\delta C_{a}} = 0$$
(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 Berechrung der C₂-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 Kg -Strahlen zweier im Periodischen System benachbarter Elemente voneinander trennen. Das Röntgenspektrum kann daher einfach in Energieintervalle eingeteilt werden, die nur die Kg -Strahlung des zu untersuchenden Elementes und den Kß -Beitrag des Nachbarelementes (vgl. Abschnitt 2.5.1) enthalten. Die Netto-Intensität des Integrationsbereiches ergibt sich dann als Differenz von gemessener Brutto-Zählrate, K β -Beitrag eines Nachbarelementes 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 ¹⁰⁹Cd ist in Abb. 35 angedeutet. Für diesen Energiebereich gilt im Besonderen, daß Kß-Röntgenstrahlung des Elementes mit Ordnungszahl Z-2 die Kg.-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 lootop 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 Stan-dards Diabas W-1, Granit G-2, Granodiorit GSP-1, Andesit AGV-1, Peri-dotit 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 Analysenresultate verschiedener Analysenlaboratorien. Daneben wurden eigene, in der gleichen Tabelle angeführte Gesteinsproben zur Eichung verwendet.

	Z)*a (%)	lik (ppm)	Sr (ppm)-	۲ (معرور)	Zr (ppm)	Hb (ppm)	Min (pyma)
W-1	-	7.60	22	180	25	109	10	1.3
G-2	11.4	1.88	170	463	12.2	316	16.1	1.8
GSP-1	11.5	3,03	280	247	36.0	544	28.3	3.6
AGV-1	11.7	4, 74	70	657	25. 3	227	n.7	3.7
PCC-1	10.8	5.83	0.5	6.3	-		1.1	3.5 [°]
DTS-1	11.4	6,12	1	-	-	-	•	1.1
BCB-1	12.5	9, 50	30	330	46.2	185	34, 1	3.9
RK-4		8.24	· · ·	-		27780	2908	-
RK-43	14.1	9, 20	· ·	-	-	20500	2500	-
HX-4		6.83	•	-	-	10000	1300	-
ЯК-1	12.5	6,30		- '	-	5600	700	
SK-10	18.7	15.58	•	-	-	6500	800	-
18180/0	-	-	•		-	-	•	909
20225/100	•	•	•	-	-	-	-	1500
23115/0	-	-	-	` -	-	-	-	540
23115/70	•	-	•		-	-	-	1860

Tabelle 7 Fe-, Rb-, Sr-, Y-, Zr-, Nb- und Mo-Gehalte in pulverisierten Gesteinsproben, die bei der Eichung des Si(Li) 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(Li) 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.



nen,

Abb. 36 Eichkurven für Rb (oberes Bild) und Sr (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 (KUNZEN-DORF, 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 Analyselaboratorien 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.

Probanatichi	21aant	Shah-shaproor		Reproductor-	3		
			(anal)				
Dense Kaburtakk- und Lagersti-Mank- atlaka	8 8	9 2	j.	1	Co(L)-Byshiro- matur und Annu- dung der 1952		
Pul-usiaiaria Qa-	•	20		4.7	BILL)-System-		
	•	116		8.2	dang van Johngen- Kan Juster Kaur-		
	- 24			1.0	gio-jatervalle		
		998	296	6.9			
	Rio.	178	190	-			
Hackweisgrenzen, Geninightis und Reproductorbeiteterbeit dellatari eite in Taballo 4							

Tabelle 8 Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für Ce- und Nd- Analysen an ebenen Kakortokit- und Lujavrit- 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.

- 49 -

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 Probenmateriales und in petrologischmineralogischen Grössen zu suchen. Im Folgenden wird die Bedeutung dreier Interferenzen abgeschätzt.

4.1 Uberlappung von Röntgenlinien

In der Regel überlappen sich Röntgenlinien:

- a) für Elemente mit 19 $\langle Z \langle 28 \text{ gilt } E_{Kg}(Z) \approx E_{K\beta}(Z 1)$, für 37 $\langle Z \langle 42 \text{ ist} E_{Kg}(Z) \approx E_{K\beta}(Z 2)$ und für 48 $\langle Z \langle 55 \text{ gilt } E_{Kg}(Z) \approx E_{K\beta}(Z 3)$.
- 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^g-Röntgenstrahlung zur Intensität des Zählkanales 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-

- 51 -

biet in bekannter Weise zusammen aus

$$\mu_{m} = \tau_{m} + \sigma_{m} \tag{14}$$

Sowohl τ_m als auch σ_m sind Z- und E-abhängig. Für τ_m gilt: $\tau_m \sim Z^4 \cdot E^3 \cdot \sigma_m$ lässt sich durch die Klein-Nishina Formel derstellen: $\sigma_m = \text{const.} (1 - 2\alpha + 5.2\alpha^2 - 13.3\alpha^3)$ 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

$$\mu_{\mathbf{M}} = \sum_{i} \mathbf{C}_{i} \cdot \mu_{\mathbf{m},i}$$
(16)

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

Für die von CLARK (1966) gegebenen Analyseresultate für Granit und Basalt können Massenschwächungskoeffizzienten 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 überböht.

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 sur Röntgengluoreszenz 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 Korngrößsen 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.



Tabelle 9 Probenmaterial für Untersuchungen über die Abhängigkeit der Intensität charakteristischer Röntgenstrahlung von der Korngröße (Mineral- und Gesteinsbezeichungen siehe Kapitel 5.2),

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

 Auf Grund der verschiedenartigen Mineralsusammensetzung 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 eben 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.		100	0		400	•		500	Ō		500	9
		L'nor:			Lor	m	L horte		10	horm		
	Zr	Nb	La+Ce	Zr	Nb	La+Ce	Zr	Nb	La+Ce	72*	Жь	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 Gesteins- oherfl.	1, 31	1, 33	1.20	Q. 72	0.42	1. 15	1.08	1, 33	0, 98	0.67	0, 67	1.16
) 2 mm	1.00	1.00	1.00	-	-	-	1.00	1.00	1, 00	1.00	1.06	1. 00
2 mm 2	1, 18	1, 33	0.96	•	•	•	1. 32	1.19	1. 15	1, 96	2, 14	1.10
)0.5 man	1, 21	1, 36	0. 62	-	-	-	-	-	-	1,86	2,00	0. 95
(0.5 mm	1.00	1. 29	0.80	-	-	- 1	-	-	-	2, 32	2. 43	0.96

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

Proben No.	Zr.	199 Inor Mb	0 Ila+Ce	Zr	400 I _{mor} Ma	0 III La+Ca	Zr	500 ^I nor No	0 III La+Ce	Zr	600 Inorr No	e In La+Ce
Gestsinsoberfl. mit Relief Ebene Gestsins- oberfl.	1.00 1.88	1.00	1.00 1.03	1.00 0,38	1.90	1. 80 0. 57	1.00 1.00	1.00	1, 00	1.00 0.65	1.00	1, 00 0, 95
) 2 mm (2 mm	1.00 1.40	1. 80 1, 34	1.00 1.00	1.00 0.60	1. 00 0. 79	1, 00	1.00 1.16	1, 00 1, 21	1.00	1.00 1.73	1.00	1,00 1,65
)0.5 mm (0.5 mm	1.80 2,40	1, 39 1, 44	0, 93 0, 69	-	-	-	-	:	-	1.66 1.96	1.68	1,58

Tabelle 11 Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß des Korngefäges 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 mur durch Korngrössen-Effekte erklärt werden können sondern auch durch Mineralfraktionierung (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 Analysenresultat für Nb. Neben dem Nb-Gehalt wurden außerdem der für die naß-chemische Analyse wichtige Ti-Gehalt und die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Feinfraktionen eingeseichnet. T-IRFA bedeutet Analyse mit dem EKCO Mineral Analyser, Si(Li) Analyse mit dem Si(Li) Röntgenspektrömeter.

- 55 -









Abb. 42 Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Feinfraktionen der Probe 5000 auf das analysenresultat 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.

Da die 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 Korngrüsse auf die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen verschwindend gering ist.

Methoden zur Unterdrückung von Interferenz-Effekten 4.4

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 Probenmateriales 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, daβ 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-Auflösungsvermogen 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 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 Z. Definiert man eine auf das Gewicht des Elementes in der Probe bezogene mittliere Ordnungszahl Z eines Element-Gemisches als Z = E w, A, Z₁ / S w, A, mit w, der Gewichtsfraktion in %, A, dem Atomgewicht und Z 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 = I₁₁, /I₁₅₀ = R (Z - F⁴), mit R = (1 + 511-(1 - cosw)/E)⁻³. Hierin bedeuten E die Theffele der einfallenden Photonen in keV, w den Streuunikel und F der Atom-Formfaktor. Aus experimentellen Versuchen der Streuung von Photonen varüerender Energie (KUNZEN-DORF, 1972) an verschiedenen Streumedien mit varüerendem Z (Abb. 46) folgt, dag S in der Form S-B Z⁴ dargestellt werden kan.

Energie der primären Photonen (keV)	Verwendetes Radicisctop	BI	n,
13.5	238 _{Pu}	32. 5	-1. 395
17.2		96.4	-1.530
20. 2		121.7	-1.581
22. 1	109 _{Cd}	202. 3	-1.769
24, 9		\$51.9	-1.786
59. 5	241Am	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 \hat{Z} (S = B· \hat{Z}^n) in Abhängigkeit von der Energie der primären Strahlung.

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

- 61 -

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-Materialen in Röntgenspektrometern für die geochemische Exploration hingewiesen. Teil II ANWENDUNGSBEISPIELE

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:

- Direkt-Einsatz der tragbaren IRFA Geräte mit Röntgenfiltern an Ausbissen und Flussedimenten während der Geländesaison in Grönland und Festlegung von Arbeitsgängen bei der geochemischen Prospektion mit diesen Geräten.
- 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 5/6 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 hocharktischem 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 Narssaq 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 Wesiküste. Dies führt zu Behinderungen in der Schiffahrt,



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) Palaozoisch bis mesozoische Sedimente
- (4) Tertiāre Basalte



Abb. 49 Schematische geologische Einteilung Grönlands. Die untersuchten Gebiete: 1 llimaussaq Intrusion, 2 Mo-Lagerstätte Malmbjerg, 3 Milne Land und 4 Gurreholms 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 lvigtut im Südwesten bis zum Sändre Strømfjord in Westgrönland und taucht in Ostgrönland wieder auf. Das Alter der Gesteine des Schildes (hauptaächlich Gneisse) liegt zwischen 3210 und 1800 Mio, Jahren (BONDESEN, 1971).

Nördlich des Schildes, vom Søndre Strømfjord his in das Gebiet nördlich von Disko dominieren Gesteine der nagsaugtogidischen Faltungeara 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 Faltungsära (Gneis, Superkrustalgesteine und Granit) södlich vom alten präkambrischen Schild haben ein Alter von 1730 bis 1500 Mio. Jahren. Die ketilidische Periode in Södgrönland 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 vordgrönländischen Faltengebirgen.
- (3) Dieder 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 Kangerdlugssung bis Kap Brewster) wurden größereAreale 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 Grønlands Geologiske Undersøgelse (GGU) durchgeführt. Die geologische Kartierung des Scoresbysund Gebietes, Ostgrönland, wurde 1972 abgeschloesen und wird durch ein geophysikalisches und geochemisches Forschungsprogramm abgelöst. Die geologisch-lagerstättenkundliche Erforschung wird unabhängig davon von privaten Gesellschaften durchgeführt. Von den wenigen, hisher 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 Kutilidische 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 Qutdligssat, Disko-Insel, und
- e) kleinere Vorkommen von Cu wie die Josva-Mine und die Lilian-Mine in der Nähe von lvigtut, Südgrönland.

Die in den sechziger Jahren begonnene rege Explorationstätigheit wird vorwiegend von dänischen, kanadischen und amerikanischen Firmen durchgefuhrt (HOY, 1972, GGU, 1972). Das GGU hat seit Einführung eines neuen Berghau-Gesetzes im Jahre 1955 etwa 52 Konzessionen für sowohl Voruntersuchungen als auch Exploration und Ausnutsung 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:

- die Pb-Zn-Ag Gangiagerstätte "Sorte Engel" bei Marmorilik (Vorräte:
 2.5 Mio, t Ers mit 18, 3% Zn, 4, 3% Pb und 0, 0027% Ag, WM, 1972).
- 2) die sedimentäre Eisenerslagerstätte Isua vom Lake Superior-Typus im Inneren des Godthäbfjordes mit Vorräten in der Größenordnung von 2x10⁸t mit 38% Fe,
- die Mo-Lagerstätte Malmbjerg vom Climax-'i'ypus in Ostgrönland (s. Kapitel 5. 3),

- 66 -

- 4) das Chromit-Vorkor.men vom Bushveld-Typus bei Fiskenæs (Westgrönland) mit ungefähr 350 000 t Cr₂O₃ und 3000 t V₂O₅ (GHISLER und WINDLEY, 1964), und
- U, Th, Zr, Nb u.a. Vorkommen in der ilfmaussag intrusion, Südgrönland (s. Kapitel 5.2).

Kartierung und geochemisch-explorationsgebundene Aufgaben werden seit 1966 unter der Leitung von Prof. H. Sørensen (Institut för Petrologie, Universität Kopenhagen) in Zusammenarbeit mit dem GGU und Riss im Rahmen der radiometrischen Prospektion der Uranlagerstätte Kvanefjeld (Ilimaussaq Imrusion, s. Kapitel 5.2) durchgeführt (HANSEN, 1968, LØV-BORG 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 HORNBROOK (1970), daß im Gebiet des Coppermine River (Northwest Territories) signifikante sekundäre geochemische Dispersionshöfe sowohl in Flussedimenten und Böden wie auch in Seewasser ausgebildet sind. JONASSON und ALLAN (1972) kommten sogar eine Anreicherung von Haupt - (Cu, Zn) und Indikatorelementen (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 Geländessison bisher nicht möglich. Es lag daher nahe Analysenmethoden und Analysengeräte zu entwickeln, die eine Direktanalyse von geologischen Proben gestatten. Anomale Metallgehalte können dann sofort erkannt und innerhalb der gleichen Geländessison 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 Gerä. 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 <u>Geochemische Untersuchungen im Bereich der Himaussug Intrusion,</u> <u>Südgrönland</u>

5.2.1 Geologisch-petrologischer Abriß

Die Ilfmaussaq 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 Ilfmaussaq 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: Küngnât (1), Grønnedal-Íka (2), Nunarssuít (3), Tugtutôq (4), Narssaq (5), Ilímaussaq (8), Igaliko (7).



Abb, 51 Vereinfachte geologische Karte der Himaussaq Intrusion, Südgrönland. STRUP, 1881, USSING, 1912, SØRENSEN, 1958, FERGUSON, 1964, HA-MILTON, 1964, SEMENOV, 1965). Seit 1958 wird die llimaussaq 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 Augitsvenit 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 poikilitisches 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 reichen 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_n $(a_p = (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ in Molek %). Für die stratigraphische Serie der Gesteine der llímaussaq 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 Himaussaq Intrusion ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

- 71 -

- 72 -

Gesteinstyp	Hauptgemongsteil	Aktestories
Augitsyetait	Alkalifeldspat, Titanaugh	Fayalit, Nephelin, Bistit, Apatit Amphibal
Alkäligranit	Alkalifeldapat, Querz, Arfvedionit Amigmatit	Aegirio, Zirkon, Elnidit, Pyrochio Fluorit, Narnarsuhit, Epididy uit
Pulaskit	Alkalifeldspat, Nephalin, Na-Pyro-	Na-Amphibol, Arnigement, Fayalit, Biotit, Apatit, Fluorit
Foyatt	Alizali feldapat, Nephelin, Na-Pyro- zen, Na, Amphibol, Fayalit	Amigmetit, Apetit, Fluorit, Biotit, Sodalith, Eudialyt
Sodalith-Foyait	Alkalifeldepet, Nephelin, Sedalith, Na-Pyronen, Na-Amphihol	Endialyt, Fayalit, Flaorit, Rinkit, Biotit, Astrophyllät
Naujait	Sodalith, Alkalifeldupat, Nephelia, Aegirin, Arfveducat, Eudlahyt	Annigmentit, Minkit, Biotit, Flaorit, Fyrrhoit, Steerit, Li-Glanmer
Kakortokit	Alkalifeldapat, Nephelin, Aegirin, Arfvedmonit, Eudialyt	Aenigmatit, Biotit, Fluorit, Rinkit, Sodalith
Lajavrit	Misroka, Aihit, Nephelin, Argiria, Arfredsonit, Eudialyt, Azakim, Natrolit, Naujakasit	Sodalith, Steenstrugin, Eghalerit, Messati, Britholit, Lovaterit, Ussingit, Li-Glimmer, Pyrochlor, Villanatt
		•

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

Uber 130 verschiedene Minerale wurden bisher in der Ilímaussaq Intrusion nachgewiesen (BØGGILD, 1953, CONTRIB, SEMENOV, 1969). Mit der Auffindung weiterer, noch unbekannter Minerale wird gerechnet. Hauptgemengeteile der Gesteine der Ilímaussaq Intrusion sind Alkalifeldspäte, Nephelin, Sodalith, Aegirin, Arfvedsonit und Eudialyt. Als Akzessorien treten auch recht seltene Minerale wie Naujakasit (PETERSEN, 1967), Ilimaussit (SE-MENOV et al., 1987), Sorensenit (SEMENOV et al., 1965), Villiaumit (BONDAM und FERGUSON, 1962) oder Tugtupit (SØRENSEN et al., 1971) auf. Einige charakteristische Minerale der Ilímaussaq Intrusion sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

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

	Munral	Parasi	Metalle van wirtlich, Interative
	Asgirin	NeFesi20	
1	Alber	NaAls, G	
1	Ampletan	MARSI 20 + H20	
	Artvedeenit	NaNag(Mg, Pe ²⁺), Pe ²⁺ SigOgg(OH, Pag	
	Astrophyllit	(K2Na2. Cal(Fe ²⁺ , Hale(T1, ZriffCH(Bi2O2)2	
	Chipherit	Mag Berlig Og	Ber .
	Epistolia	(No. Co)(No, Ti, Mg, Fe, Ma)(ORISi, O ₄	Nh, TI
	Cullelyt	(No. Co. Fe)gZe(OH, C1)(SigOg)g	Zr, SE, 36
	Menasit	CeP04	4E, TL, U
	Mermanit	NoTT, NORORISIO	Kib, 71
	Manjakawitt	(DingFe)D)g (AlgOglgSiOglg	
	Haptatia	K Mag(AISiO ₄)4	
	Negtunit	Ne ₂ FeTi(Si ₄ O ₁₂)	Ti
	Pyrathiar	(Na, Calg(No, Ta, TilgOg(OH, F, O)	MA, Ta, Ti
	Rinkt	(Ca. 8a. Ca) ₁₂ (11, Zr) ₂ 5i ₇ O ₃ , H ₆ F ₄	SE, Ze
ļ	Salalith	Hag CI (AISIO) 3	
	Seremenit	NagSmPlogSigO16(000)6	Sa
ĺ	Steanstrupin	2442Ce(Min, To, Fe ³⁺ Wg(651, P90 ₄ 1 ₂	Th.U.SE
1	Tugingit	HagBergAlgStgOge(Clg.S)	-
	Umingit	NazA15igOg(OR)	
ļ	Villionnit	Mar .	¥

Tabelle 14 Typische Minerale der Ilimaussag Intrusion, Südgrönland,

diesen Mineralen im Schwarzen Kakortokit beobachtet. Wie FERGUSON (1964) weiter ausführt, liegt der Eudialyt-Gehalt in Naujait bei etwa 4%, während er für Kakortokit-Gesteine in der Regel grösser als 10% ist (s. Tabelle 18). Eudialyt enthältnach VLASOV (1968) bis zu 10% Zr, bis zu 1.1% Nb und ca. 2.5% SE_9O_q (Seliene 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 auftreten 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.

- 75 -

- 74 -

Murmanit gehört zur Lomonosovit-Murmanit Gruppe (VLASOV, 1968). In der Ilímaussaq Intrusion tritt Murmanit als plattig, parallel orientiertes Mineral in Porphyr und Gabbro auf und bildet nach HANSEN (1968) die Bewegungsdeformation des Kvanefjeld 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 Naujait 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 aufgewachsen oder verdrängt diesen pseudomorph. Steenstrupin ist zusammen mit Monazit das Hauptmineral der Uran-Mineralsierung des Kvanefjeld und enthält nach BØGGILD (1953) ca. 30% Se₂O₉ und bis zu 3.8% ThO₂, nach WOLLENBERG (1972) bis zu 0.15% U.

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

Rinkit, eine Variante des Minerales Rinkolit (VLASOV, 1988) 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_2 -Gehalt von ca. 21%.

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

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

Element	Mittl. Gehalt in sauren Gest. (Vinogradov, 1962)	Mittl. Gehalt in Gest. d. Dimaus, Intr. (Geranimovsky, 1968)	<u>Ilfm. (iest.</u> Seur. (iest.	
<u>ن</u> يا	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	
A1	7.70%	9, 31%	1.2	
SL	23.00%	23, 64%	1.0	
Р	700	214	0.3	
8	400	910	2, 3	
Cl	240	880D	35,6	
ĸ	3, 34%	3, 35%	1.0	
CA	1,58%	7780	0.4	
Ti	2300	2070	0,9	
v	40	. 100	2, 5	
C#	25	39	1,1	
Ma	500	1900	3,8	
Fe	2, 70%	7, 03%	2,6	
NI		41	5.0	
Z	60 1	870	14.5	
Ga	20	110	5, 5	
RD	200	590	2, 9	
57	300	47	0.3	
ae. 7-	495	3980	12,4	
21	400	1/30	23, 6	
Mo	1 ⁴ 9	325	26, 2	
, M LO E-a	1 . 1		34.0	
60		110	36, 6	
Ba	800	100	2.1	
11/	ן יייי ו	07		
Ť.	1 . 1	39	Wr . U	
÷.	1 13 1	3.0	2.4	
Ph	20	225	11.2	
Th	{ iā }	30	2 1	
Ú.	1 <u>3</u> .5 (62	17 7	

Tabelle 15 Mittlere Gehalte von ausgewählten Elementen in Gesteinen der Ilssaussaq Intrusion, Südgrönland, in ppm, verglichen mit den mitteren 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. if, Tl und U in Gesteinen der Himaussaq Intrusion um mehr als einen Faktor 10 gegenüber sauren Gesteinen angereichert sind. Dagegen scheinen die Gesteine besonders verarmt an Mg, P, Sr und Ba zu sein. h.i. Be. F. Na, S. V. Mn. Fe. Ga, Rb. Ta und Th weisen einen Anreicherungefaktor von mehr als 2 auf.

-

- 76 -

5.2.3 Lagerstätten

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

- Das Kvanefjeld (nordwestlich des Narssaq Elv) mit Vorkommen von U, Th, SE, Be, Nb und Zn,
- (2) Der Taseq Abhang (südöstlich von Narssaq Elv) mit Be-Mineralsierung, und,
- (3) Das Kakortokit-Gebiet Kringlerne südöstlich vom Kangerdluarssuk Fjord mit Zr, Nb und SE Vorkommen.
- (1) Eine Beschreibung des U-Vorkommens Kvanefjeld 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 Ausmutzung 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) BOHSE 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-Minerale. Schwermineralseifen mit Zirkon und Monazit als den dominierenden Zr und SE-Mineralen enthalten Nb dagegen nur in Spuren.

VLASOV (968) teilt die endogenen Vorkommen von Zr, Nb und SE-Elementen in Nephelinsyeniten in 4 Gruppen ein:

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

Diese Vorkommen sind stets an bestimmte Zonen der alkalischen

- 78 -

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.

Intration	Gentein	2r (%)	78 (°4	552,03 M
Lovesore, Udžaz	Entialytic	6.42	4.65	1.60
	Tradition			
	Elementy-			
	Lajavrit	2.55	8.38	4,30
	-			
	Perphyrischer	1.10	0.23	6.39
	Longer 11-La-			
	JEAN H			
illumating. Gebelent	Roter Kakortakit	3, 63	0.21	•
	Weißer * Schemenzer *	1.45	-	
Noyya Miler, Selevadar	Keinpiels Napho- ka-Symit	9, 18		-

Tabelle 16 Zr-, No- 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 Ilimaussag Intrusion.

Dominierende Lujavritgesteine sind Feinkörniger Lujavrit (FL) und Mittelbis 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 (Pornhyr und

Gabbro) im Hangenden der Lujavrite im Geolete des Kvanefjeld. Er weist besonders darauf hin, da β die No-Mine alisation etwa 5 cm über der Kontaktfläche einsetzt. Die Entstehung der Murmanit-Mineralisierung wird von HANSEN als das Resultat von kontaktmetasomalischen Vorgängen zwischen der erstarrenden Lujavrit-Schmelze und den Dachgesteinen, die zu mechanischen Deformationen führte, erklärt. Der Mitwirkung von leichtflüchtigen Gasen wird eine besonders Bedeutung zugesprochen.

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



Abb. 52 Nb-Gehalte in Porphyr ohne- und Porphyr mit Bewegungsdeformation des Kvanefield.

- 79 -

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).





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 Lat Ce-Gehalte können nicht allein durch Vorhandensein von Eudialyt im Naujait erklärt werden. Möglicherweise treten noch andere SE-Minerale in den Einschlüssen auf.

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

SØRENSEN et al., (1969) unterteilen den feinkörnigen Lujavrit des Kvanefjeld in Arfvedsonit-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-Minerale 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 Kvanefjeld.

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, dag 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- Durchschnittgehalt 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-Gebalt im Mittelbis 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 Kvanefjeld. Die Gänge bestehen zum grössten Teil aus Albit, Analcim und Natrolith, Sie enthalten als Nb Minerale Pyrochlor, Lueshit (oft auch als Igdloit bezeichnet) und Epistolit.

Pyrochlor (SEMENOV et al., 1968), als gelbe, Si-reiche Variante, fullt 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 Kvanefjeld 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 Kvanefjeld 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-, Lueshit- und Neptunit-Gehalt in den wenigsten Fällen mit dem bloßen Auge abzuschätzen.

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



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 i7).





Dies sind die höchsten Nb-Konzentrationen in Gesteinen der Illmaussag Intrusion. Zr Durchschnitts-Gehalte von 6.13% sind wahrscheinlich bedingt durch das Auftreten von Eudialyt oder Katapleit.

35

Gesteinstyp	Zr (%)	Nb (%)	La + Ce (%)	Zr/Mə	Zr/La+C+
Albit-Amleim Ginge	0, 13 (20)	0. 51 (138)	•	0, 25	•
Mittel-bis Grobh, Lujsvrit (MGL)	0, 24 (56)	u. Ngr. (53)	0, 65 (10	•	0, 37
Feinkörniger Lajavrit (FL)	0, 38 (24)	0, 10 (34)	1.11 (25)	3, 80	0.34
Naujait-Foynith Einschlüsse	0. 36 (27)	0, 10 (43)	0, 64 (19)	3, 80	0,55
Alte Gest. in Baweg. somm	-	0, 28 (33)	•	•	-

 Tabelle 17
 Mittlere Zr-, Nb- und La+Ce-Gehalte in Gesteinen des

 Kvanefjeld, 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 Himaussaq 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 rhytmische Bildung im Gefolge von Konvektionsströmen im Magma. Eine eindeutige Erklärung der markanten Bänderung des Kakortokits ist jedoch bisher nicht gefunden worden (s. SØRENSEN, 1969b). 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).



Tabelle 18 Hauptgemengeteile (in Vol %) der Kakortokit--Gesteine des Kringlerne-Gebietes der Himaussag Intrusion, Södgrönland.

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, das 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 Leitschicht 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 O. IRFA Untersuchungen zeigen, daß sow ohl 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 Rotewie auch Weiße Kakortokit-Schichten innerhalb der Bänder fehlen können oder sehr schlecht ausgebildet sind. In der Regel ist der Übergang Weißerzu Schwarzem Kakortokit scharf ausgeprägt. Der Übergang Roter/ Weißer Kakortokit erfolgt almählich, sodaß bei der Probennahme 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 Probennahme beigefügt und umgekehrt einige Rote Kakortokit Proben dem Weißem Kakortokit zugeordnet wurden (Abb, 59).

44





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 ähuliche Aufteilung der Verteilungen ist auch für Nb möglich.



Abb. 60 Kumulative: Häufigkeitsverteilung von ZrO, in Weißem Kakortokit und Rotem Kakortokit des Kakortokit Bandes -8. Die Verteilung von ZrO, 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 Ilímaussag 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 mittragbaren IRFA Geräten an anderen Kakortokit-Ausbissen des Kringlerne-Gebietes ergeben Durchschnitts-Gehalte von 1.4% Zr für Weißen Kakortokit (66 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 schiedliche Probennahme. 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"-Kakorlokit. Der Grenz-Pegmatit steht in der Nähe des Kangerdluarssuk Fjordes in einer etwa 50 m breiten Zone an und könnte daher im Tagebau leicht

- 95 -

- 94 -

abgebaut werden.

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

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

Gestein	Zr (%)	Anz. d Analys.	La + Ce (%)	Anz.d. Analys.
Kakortokit westl, Lakseelv	1.75	25	-	-
Kakortokit-Shul. Gestein (Lills elv)	6. 89	33	-	-
Grüner Lajavrit, 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 Ilfmaussaq 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 Flussedimenten

Entlang des Narssaq Elv im nordwestlichen Teil der Intrusion (s. Abb. 48) wurden Flussediment-Proben entnommen. Der Abstand zwischen den Sammelpunkten betrug in der Regel etwa 100 Meter. Die Fraktion ζ 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 Flussedimenten fluß aufwärts bei Annäherung an die Intrusion



Abb. 62 Die Verteilung von Zr und Nb und das Verhältnis Zr/nb in den Flussedimenten des Narssag Elvs und der beiden Nebenflüsse Taseg 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 Flussedimenten das Zr-Mineral Eudialyt dominierend ist, muß angenommen werden, daß Zr zum Teil aus Eudialyt gelöst wurde oder eine Anreicherung durch Nb-Minerale des Kvanefjelds erfolgte. Die beiden Zuflüsse Taseq Elv und Kvaneelv, deren Einzugsgebiet größtenteils außerhalb der Ilimaussaq Intrusion liegt, weisen geringere Zr- und Nbgehalte 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 Bohrkerne gut korrelieren. Während Rb und Sr entlang eines ausgewählten Bohrkernabschnittes nur geringfügig vartieren, 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-Gehaltt 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 Aegirin (AE) als gestrichelte Linien eingezeichnet.



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

Persönliche Mitteilung von Civ, ing. L. Løvborg



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 Abrig

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 ROSEN-KRANTZ, 1934, BUTLER, 1935, MAYNC et al., 1938, BIERTHER, 1941). Die kaledonischen Kristallin-Gebiete und die Gebiete mit postkaledonischen Sedimenten stülich 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 ostgrönlandische Geosynklinale in Frage kommende Grundgebirge ist nicht aufgeschlossen. - 100 -

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 betrugen etwa 5 · 10⁵ 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. Schon 1953 fand BEARTH an der NW Grenze der Werner Bjerge Intrusion (Abb. 66) Molybdän im Moränenmaterial. 1954 entdeckte er die Mo-

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



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, 1964). 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 Bleigianz-, Zinkblende- und Pyrit-Gängen im Malmbjerg-Vorkommen sicht BEARTH (1959) genetische Äbnlichkeiten zwischen der Malmbjerg-Lagerstätte und dem Pb-Zn Vorkommen bei Mestervig.

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



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

```
die Mo-Gehalte im Nebengestein (Karbonische Sedi-
mente) liegen nahe oder unterhalb der Nach-
weisgrenze von 0.07% Mofür das IRFA Gerät; in der Armerz-
zone steigt der Mo-Gehalt oft sprunghaft an,
bedingt durch die plötzliche Zunahme von Molybdenit-Gängchen im Meßareal;
in der Reicherz-Zone liegen die Mo-Gehalte
deutlich höher und erreichen Werte von
0.8% Mo. Die Durchschnittsgehalte für Moliegen
bei 0.13% in der Armerz-Zone und bei 0.33% in
der Reicherz-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 Armers- und Reichers-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, 1935, HENRIKSEN und HIGGINS, 1971). Bänder- und Schlierenmigmatite mit Granat sowie einfache Granite sind die vorherrschenden Gesteinstypen in südlichen und östlichen Milne Land (SCHÖLLNBERGER 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 ans der Luft (Aeroradiometrie) ergaben in diesem Gebiet eine deutliche Anomalie (SCHÖLLN-BERGER 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, 'n 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-Durchschnitta-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 Flussedimenten des Røde Elv und der Flüsse zur Mudderbugt

Wenige km stidlich vom Gebiet A ("Kote 800") wurden Flussedimente 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 Flussedimenten weit unterhalb deren Nachweisgrense (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 Probennahmepunkten (linke Seite der Abb.). Die Resultate der Analyse mit naβchemischen Analysemethoden (naβ-chem) und AAS, tragbaren 1RFA 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 Flussedimenten. Die Zr- und La+Ce-Gehalte in den Flussedimenten 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-Minerale enthalten. ⁺ Wie zu erwarten war, sind die Zr- und La+ Ce-Gehalte der Flussedimente 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 Flussedimenten von Milne Land keine besonders langen Transportwege aufweisen.

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



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

⁺ Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn cand. scient. B. L. Nielsen wurden wührend der Geländesaison 1972 Monasit-haltige Biotitgranits, angrenzend an Charcot Bugt Sandstein, gefunden.

- 107 -

- Die Sedimente der Flüsse zur Mudderbugt enthalten höhere Ba-Konzentrationen als die des Røde Elv.
- Die Gehalte von Sr in den Flussedimenten des Røde Elv sind höher als in den Flüssen zur Mudderbugt.
- Die Rb-Gehalte in den Flussedimenten beider Flussysteme sind ungefähr gleich gross.

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

5.3.5 Cu, Ni und Zn in Flussedimenten des Gurreholms Dal

Der westliche Teil des beprobten Gebietes besteht nach KEMPTER (1961) aus kaledonischem Kristallin, der Gurreholmsdal-Formation (unteres Perm) und im Osten aus Sedimenten der Karstryggen-Gruppe (oberes Perm, Abb. 72).

Die gesammelten 30 Flussedimente wurden in Ris ϕ 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 Flussedimenten des Gurreholms Dal.

6. Zusanamenfassung

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

Der Einfluß der wichtigsten Inteferensen bei der Analyse wie Überlappung von Röntgenlinien, Absorption von Röntgenstrahlen in der Probe und Korngefäge-Einfluß auf den Analysegang werden diskutiert und Korrekturmöglichkeiten vorgeschlagen. Nachweisgrensen, Genauigkeiten und Reproduzierbarkeit für die Analyse von Cr. Mi, Cu. Zn, Zr. Nb, Mo, La+Ce und Pb in anstehenden Gesteinen, in feinvermahlten Gesteinsproben, in Finssedimenten 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 Aushissen und Handstücken erreicht. Bei der Analyse von Cr, N, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, La+Ce und Pb in feinvermahlten Gesteinsproben ergaben sich Nachweisgrenzen von etwa 0,05%. Die Genauigkeiten der Analysen liegen nabe den Nachweisgrenzen. Die Reproduzierbarkeit der Analysen mit tragbaren IRFA Geräten ist eine gefägenbhängige Größe und beträgt etwa 3% für grobkörnigen Naujait und etwa 3% für fein- bis mittelkörnigen Grönen Lajavrit.

Tragbare IRFA Geräte wurden in der Himmussaq Intrusion, Südgrönland, eingesetzt, um Zr-, Nb- und La+Ce-Gehalte in anstehunden Gesteinen zu bestimmen. Es konnte geseigt 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 überfüßssig wird. Geochemische Untersuchungen einer Abfolge alkalischer Gesteine der Ilfmaussaq Intrusion wurden mit Hilfe tragbarer IRFA Geräte durchgeführt. Im Gebiete des Kvanefjeld wurden in hydrothermalen Albit-Analcin Gängen Nb Durchschnitts-Gehalte von 0.51% gefunden, für Porphyr 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 2.3% 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 Arbeite. i der geochemischen Exploration;

1) Analyse von anstehenden Gesteinen

- 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 feinvermahlenen Gesteinsproben,

Die Untersuchung von Abraum -Material alter, stallgelegter Zechen ist ein weiteres mögliches Anwendungsgebist.

Bei der Halbleiter-Röntgenspektrometrie unter Verwendung von Si(Li) und Ge(Li) Detektoren werden Nachweisgrenzen von etwa 10 ppm bei der Analyse von feinvermahlten 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 Fluss-Sedimenten und Bohrkernen verwendet. In den Flussedimenten einiger Flüsse aus dem Einzugs gebiet der llimaussaq Intrusion wurden anomal hohe Gehalte von Zr und Nb festgestellt. In einigen Flussediment-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 feinvermahlten Gesteinsproben, Flussedimenten und Bodenproben, geeignet.

	- 114 -			- 115 -
Literaturverzeichnis				
1. Ahrens, L.H.	The lognormal distribution of the elements Geochim. Cosmochim. Acta, 5(1954)49-73	10.	Blochin, M.A.	Methoden der Röntgenspektralanalyse Leipzig, 1963
2. Aldinger, H.	Geologische Beobachtungen im Oberen Jura des Scoresbysundes (Ostgrönland) Meddr Grønland 99, 1(1935) 128 s.	11,	Bohse, H. Brooks, C.K. Kunzendorf, H.	Field observations on the kakortokites of the Ilfmaussaq intrusion, South Green- land Rept. Grønlands geol, Unders, No. 38(1971)
3. Allan, R.J. Hornbrook, E.H.W.	Exploration geochemistry evaluation study in a region of continuous permafrost, North- west Territories, Canada Can. Inst. Min. Metall., Special Vol. 11(1971)	12.	Bondam, J.	An occurence of villiaumite in the Ilimaus- saq intrusion, South Greenland Meddr Grønland, 172,2(1962)
4. Andersson-Lindström, G.	Halbleiterzähler, in: Kernphysikalische Messverfahren (ed. H. Neuert) Verlag K. Braun, Karlsruhe, 1966	13.	Bondam, J. Brown, H.	The geology and mineralisation of the Mesters Vig area, East Greenland Meddr Grønland, 135, 7(1955)
5. Bateman, A.M.	Economic mineral deposits John Wiley & Sons, Inc., 1966	14.	Bondesen, E.	Prækambrium, in: Danmarks Natur, Ed. 10 Politikens forlag, 1971
6. Bearth, P.	On the alkali massif of the Werner Bjerge in East Greenland Meddr Grønland 153, 4(1959) 62 s.	15.	Bowie, S.H.U. Darnley, A.G. Rhodes, J.R.	Portable Radioisotope X-ray fluorescence analyser Trans. Inst. Mining Metall., 74(1955) 361
7. Berthelsen, A. Noe-Nygaard, A.	The Precambrium of Greenland, in: The Precambrium (ed., K. Rankama) Interscience Publishers, 1965	16.	Bowman, H. R. et al.	Application of high-resolution semi- conductor detectors in X-ray emission spectrography UCRL-16485(1965)
8. Bierther, W.	Vorläufige Mitteilungen über die Geologie des östlichen Scoresbylandes in Nordost- grönland Meddr. Grønland, 114, 6(1941)	17.	Bridgewater, D.	Isotopic age determinations from South Greenland and their geological setting Meddr Grønland, 179, 4(1965) 1–56
9. Blochin, M.A.	Physik der Röntgenstrahlen Berlin, 1957	18.	Brinck, V.	Er der økonomisk grundlag for minedrift i Østgrønland ? Tidsøkr. Grønland, Juni 1966

I

		- 116 -	•		- 117 -
19.	Brunner, G.	Röntgenfluoreszenzanalyse mit Radionu- kliden	28.	Croke, J.F. Kiley, W.R.	Specimen preparation techniques, in E.F. Kaelble (ed.), Handbook of X-rays
		1sotopenpraxis, 3, 3(1967) 163-174			MCGFAW-H111, 1967
20.	Bütler, H.	Some new investigations of the Devonian stratigraphy and tectonics of East Green- land	29.	Davisson, C.M.	Interaction of v-radiation with matter, in: Alpha-, beta- and gamma-ray spectrometry (ed.: K. Siegbahn)
		Meddr Grønland, 103, 2(1935)			North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965
21.	Bøggild, O.B.	The Mineralogy of Greenland	30.	Ellitsgaard-Rasmussen, K.	Den geologiske udforsknings historie i Grønland, in: Danmarks Natur, Bd. 10
		Meddr Grønland, 149, 3(1953) 422 S.			Politikens forlag, 1971
22.	Clark, S. P., jr.	Handbook of Physical Constants			
	· · · ·	The Geol. Society of America, 1966	31.	Engell, J. et al.	Beryllium mineralisation in the llimaussaq intrusion, South Greenland
23.	Clayton, C.G.	A review of the design and application of			Rept. Grønlands geol. Unders., No. 33 (1971)
		radioisotope instruments in industry			
		IAEA Symp. Radiolsotope Instruments in Industry and Geophysics, Wisn 1967	32.	Ferguson, J.	Geology of the Ilímanssaq alkaline intrusion, South Greenland
					Meddr Grønland, 172, 4(1964)
24.	Clayton, C.G.	Applications of radioisotope X-ray fluorescence analysers in metalliferous mineral exploration and in mining		Non-strange V	
		IAEA Proc. Panel Nuclear Techniques for Mineral Exploration and Exploitation,		Ferguson, J.	evolution of the Ilimaussaq intrusion, South Greenland
		wien 1971			Bull. Grønlands geol. Unders., No. 89 (1970)
25.	Compton, A.H.	X-rays in theory and experiment			
	•	Van Nostrand, N.Y., 1935	34.	Flanagan, F.J.	U.S. Geological Survey standards - II, First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks
26.	Contr.	Contributions to the mineralogy of Ilimaussaq			Geochim. Cosmochim. Acta, 33(1969) 81-120
		bisher 27 Veröffentlichungen, Inst. f. Petrologie, Univ. Kopenhagen			
27.	Cox, J.A.	Letest developments and draw control in sub-level caving	35.	Friedrich, G. Plager, W. L.	Die Bestimmung von Zn, Pb aud Ca in Boden und Flussedimenten mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektralphotometrie bei der geochemischen Prospektion von
		Trans, Inst. Min. Metall, , Sect. A, 78(1967) 149			Erslagerstätten Vortrag DMG-Tagung Bensheim 1968,
					unveroli.

-	t	ŧ	8	•
---	---	---	---	---

36.	Friedrich, G.	Untersuchung und Bewertung von Erzlager- stätten Schriftenreihe der Gesellchaft Deutscher	44.	Ginsburg, I.I.	Grundlagen und Verfahren geochemischer Sucharbeiten auf Lagerstätten der Bunt- metalle und seltenen Metalle
		Metallhütten- und Bergleute e. V., Claus- thal-Zellerfeld, Heft 21, 1959			Akademie-Verlag, Berlin, 1963
37.	Gallagher, M.J.	Portable X-ray spectrometers for rapid ore analysis	45.	Gorski, L.	Röntgenfluoreszenzanalyse mit radio- aktiven Röntgenquellen und ¥-Szintilla- tionsspektrometern
		Ninth Commonwealth Mining and Metall. Congress, London 1969, paper 22			Kernenergie, 6(1963) 710
38.	Gerasimovsky, V.I.	Geochemistry of agnaitic nepheline svenites	46.	Haller, J.	Tectonic map of East Greenland
•		XXIII Int. Geol. Congr., Prag 1968, 259	• •		Meddr Grønland, 171, 5(1970) 286 s.
39.	Gerasimovsky, V.I. Balashov, Y.A.	Geochemistry of rare-earth elements in the Ilfmaussaq Alkaline massif of S. W. Greenland	47.	Hamilton, E.I.	The geochemistry of the northern part of the Ilímaussaq intrusion, S. W. Green- land
		Geokhim. 5(1968) 523 (Geochemistry International v. 5, 453)			Meddr Grønland, 162, 10(1964)
			48.	Hansen, J.	Niobium mineralisation in the Ilímaussaq alkaline complex, South-West Greenland
40.	GGU	The Geological Survey of Greenland, 1971	· .		XXIII Intern. Geol. Congr. 7(1968) 263
41.	GGU	Specifications of concessions and prospect- ing licenses granted by the Ministry for Greenland	49.	Hawkes, H.E., Webb, J.S.	Geochemistry in mineral exploration Harper & Row, Tokyo 1965
		GGU, 1972			
40		The elements deposits of the Fiskensson	50.	Henriksen, N. Higgins, A. K.	Preliminary results of mapping in the crystaline complex around Nordvestfjord, Scoresby Sund, East Greenland
42.	Windley, B.F.	region, West Greenland			Rept. Grønlands geol. Unders., No. 21
		Rept. Grønlands geol. Unders., No. 12 (1967)			(1808)
43.	Gibson, W.M. et.al.	Semiconductor particle spectrometers, in: Alpha-, beta- and gamma-ray spectros- copy (ed., K. Sieghahn)	51.	Henriksen, N. Higgins, A. K.	Preliminary results of mapping in the crystaline complex of Renland, the southern Stauning Alper and South-West Liverpool Land, Scoresby Bund, East Greenland
		North Holland Publish. Co., Amsterdam 1985		-A	Rept. Grønlands geol. Unders., No. 30 (1970)

	- 120 -		- 121 -
52. Henriksen, N. Higgins, A.K.	Preliminary results of mapping in the crystaline complex. around Rypefjord and Rødefjord, and on northern Milne Land, Scoresby Sund Fret CreanPlant	61. Kulms, M. Siemes, H.	Die Anwendung der "Trend-Surface Analy- sis" im Rahmen geochemischer Untersuch- ungsarbeiten
	Rept. Grønlands geol. Unders. , No. 37(1 971)		Erzmetall, Bd. 23, Heft 8(1970, 371-78
53. Hoy, R.B.	Exploration trends for ore minerals-scien-	62. Kunzendorf, H.	Quick determination of the average atomic number Z bei X-ray scattering
	World Mining, 24, 8(1971) 26 u. 9(1971) 42		Nucl. Instr. Meth., 99(1971)611
54. Hubaux, A. Vos, G.	Decision and detection limits for linear calibration curves	63. Kunzendorf, H.	Non-destructive determination of metals in rocks by radioisotope X-ray fluores- cence instrumentation
、	Anal. Chem., 42, 8(1970) 849-855		Proc. 4th Int. Geochem. Exploration Symp., London 1972, p. 401-414
55. Håkannson, E.	Preliminary results of mapping the upper Jurassic and lower Cretaceous sediments of Milne Land	64. Lederer, C.M.	Table of isotopes
	Rept. Grønlands geol. Unders., No. 37 (1971)	Hollander, J.M. Perlman, I.	J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1967
56. Jaklevic, J.M. et al.	Small X-ray tubes for energy dispersive analysis using semiconductor spectrometers	65. Lowenstein, P.L. Howarth, R.J.	Automated colour-mapping of three- component systems and its application to regional geochemical recomaissance
			Proc. Fourth International Geochemical Exploration Symp., London, 1972, 297-304.
57. Jenkins, R.	Practical X-ray spectrometry		
De Vries, J.L.	Centrex, Eindhoven, 1967	66. Løvborg, L. et al.	Use of field gamma-spectrometry in the exploration of uranium and thorium deposits in south Greenland
58. Jonasson, l.R. Allan, R.J.	Snow - a sampling medium in hydrogeo- chemical prospecting		IAEA Symp. Nuclear Techniques and Mineral Resources, Wien, 1969 a
	Proc. Fourth International Geochemical Exploration Symposium, London, 1972, P. 161-176.		•
		67. Løvborg, L. et al.	Portable beryllium prospecting instrument with large sensitive area
59. Kempter, E.	Die jungplaczoischen Sedimente von Süd Scoresby Land		IAEA Symp. Nuclear Techniques and Mineral Resources, Wien, 1969 b
	Meddr Grønland, 164, 1(1961)		
60. Kühn, W.	Röntgenfluoreszenzanalyse mit radioak-	68. Maync, W. et al.	Geologische Untersuchungen in der post- devonischen Zone Nordostgrönlands
	tiven isotopen. Nukleonik 4(1982) 20		Meddr Grønland, 144, 1(1938)
	Automa, 4(1802) 50		

		- 122 -	-		- 123 -
69.	McMaster, W.H. et al.	Compilation of X-rays cross-sections UCRL-50174(1969)	79.	Semenov, E. I. Sørensen, H. Katajeva 2. T	On the mineralogy of pyrochlor from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland
					Meddr Grønland, 181, 6(1967)
70.	Mellish, C.E. Payne, J.A.	Application of fluorescent X-ray production by electron capture isotopes			
	•	A/CONF. 15/P/285 (1960)	80.	Semenov, E.I.	Die Mineralogie des Alkali-Massifs Himaussaq (auf Russisch)
					Isdatelstvo Nanka, Moskau, 1969
71.	Nichol, I. Webb, J.S.	The application of computerized mathe- matical and statistical procedures to the interpretation of geochemical data	81.	Schöllnberger, W.	Prospektion im nördlichen Gaaseland
•		Proc. geal. Soc. Lond., 1642(1967), 186-99		ingiowal, w.	Unveröff. Bericht, A/S Nordisk Minesel- skab, 1970
72.	Petersen, O.V.	The mineralogy of naujakasite			
	·	Medd: Grymland, 181, 6(1967)	52. Seibel Letraon	Analysis of Fe and lime is drill core samples of Lorraine iron ores, using X-ray finor- escence excited by means of radioactive source.	
73.	Reiffel, L.	Beta-ray-excited low-energy X-ray sources Nucleonics, 13, 3(1955)22			Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 14(1983) 259-71
74.	Rosenkrantz, A.	The lower Jurassic rocks of East Greenland Meddr Grønland, 110, 1(1934)	83,	Siegbahn, K.	Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1965
75.	Ross, P.A.	Polarization of X-rave			
-		Phys. Rev., 28(1926) 425	84.	Sommerfeld	Atomic structure and spectral limes Methuen, 1930
76.	Salomonsen, F.	Det nordatiantiske område, in: Danmarks Natur, Bd. 10	85,	Steenstrup, K.J.V.	Bemærkninger til et geognostisk oversigts hvet over en del af Julianshine distrikt
		Politikens Forlag, 1971			Meddr Grenland, 162(1958)
77.	Semenov, E.I. Kazakova, E.M. Bukin, B.	llimaussit, a new rare earth-niobium- barium silicate from llimanssaq, South Greenland	35 .	Sørensen, H.	The lifeaussag batholit, a review and discussion Grymlands Geol, Unders, Bull. No. 19 (1958)
		Meddr Grønland, 181			
			A 77	Remove on W	On the execution make
78.	Semenov, E.I. et al.	Sorensenite, a new sodium-beryllium-tin silicate from the Ilímaussaq intrusion, South Greenland	87,	opranijan, N.	XXI Intern, Geol, Congr. Norden 13(1960)319
		Meddr Grønland, 181, 1(1965)			

88. Sørensen, H.	On the history of exploration of the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland	96. Vlasov, K. A.	Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their de- posits
	Meddr Grønland, 181, 3(1967)		Israel Progr. f. Scient. Translations, Jerusalem, † 968
89. Sørensen, H. Hansen, J. Bondesen, E	Preliminary account of the geology of the Kvanefjeld area of the Ilímaussaq intrusion, South Greenland	97. Volborth, A.	Elemental analysis in geochemistry, Teil A: Major elements
	Rept. Grønlands geol Unders., No. 18(1969)		Elsevier Publishing Comp., 1969
90. Sørensen, H.	Low-grade uranium deposits in agpaitic nepheline syenites, South Greenland	98. Watt, J. S.	Current and potential applications of radioisotope X-ray and neutron techniques
`	IAEA panel on uranium exploration geo- logy, Wien 1970a, PL-391/22		of analysis in the mineral industry Proc. Austr. Min. Metall., 233(1970)769
91. Sørensen, H.	Internal structures and geological setting of three agpaitic intrusions-Khibina and	99. Watt, W.S. Watt, M.	Preliminary report of the mapping of the
	Lovozero of the Kola peninsula and Ilímaussaq, South Greenland		Rept. Grønlands geol. unders. 37 (1971) 42-50
	The Can. Mineral. , 10, 3(1970b)	100 Weller F.O.	Y-ray scattering and atomic structure '
92. Sørensen, H. Dand M.	On the mineralogy and paragenesis of the function $N_{\rm e}$ Al Be Si O (C1 S)	100. wollan, E. O.	Rev. Mod. Phys. , 4, 2 (1932) 205
Petersen, O.	V. Meddr. Grønland, 181, 3(1971)		
		101. Wollenberg, H	Fission Track Radiography of Uranum and Thorium in Radioactive Minerals
93. Ussing, N. V	Geology of the country around Julianehåb, Greenland		Risø Report No. 228 (1971)
	Meddr. Grønland 38(1912)	102. WM	World Mining, 25, 4 (1972) 43
04 11-1-1-1		·	· ·
Tominaga, H Imamura, H.	the x-ray emission method using alpha- and X-ray sources, for cement raw mix control		
	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)		

LEBENSLAUF

Geboren am 13. Oktober 1938 als dritter Sohn des Reichsbahnsekretärs Alfred Kunzendorf und seiner Ehefrau Frieda, geb. Pilz, in Reisicht, 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.