

# Neue Anwendungen zur quantitativen spektrochemischen Bestimmung der Hauptkomponenten in Silikatgesteinen und -mineralien (Pressverfahren, Stallwood Jet)

Autor(en): **Schwander, Hans**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **40 (1960)**

Heft 2

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31152>

## **Nutzungsbedingungen**

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

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

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

## **Haftungsausschluss**

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

# **Neue Anwendungen zur quantitativen spektrochemischen Bestimmung der Hauptkomponenten in Silikatgesteinen und -mineralien (Pressverfahren, Stallwood Jet)**

Von *Hans Schwander* (Basel)

Mit 8 Tabellen und 3 Textfiguren

## **Abstract**

In the first part of this paper, two spectrochemical methods are described for the quantitative analyses of the main components of silicate rocks and minerals. The first method was employed till the beginning of this year. It has the great disadvantage, that it was impossible to keep the excitation constant. The second method is a further development of the first. With the aid of the Stallwood air jet and pressed electrodes, we arrived a much better excitation.

The main part of the paper deals with the results obtained. Data are given of a number of rocks and minerals which were analysed by chemical, as well as spectrochemical methods. The precautions described in this paper will permit to produce spectrochemical analyses the results of which are more exact than those obtained by gravimetric analysis.

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis einer Reihe von methodischen Untersuchungen, die während dem letzten halben Jahr im Spektrallabor des Mineralogischen Instituts der Universität Basel durchgeführt wurden. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, sondern wir beabsichtigen, das neue spektrochemische Analysenverfahren nach Möglichkeit weiter auszubauen. Gleichzeitig versuchen wir, abzuklären, ob mit derselben apparativen Einrichtung auch die Spurenelemente von Silikatgesteinen und -mineralien quantitativ erfasst werden können.

Die meisten der untersuchten Proben sind den Sammlungen des Mi-

neralogischen Instituts entnommen. Für einige weitere, von den Herren Proff. J. Michot (Liège) und F. Emiliani (Bologna) zur Verfügung gestellten Mineralproben möchte ich bestens danken.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. E. Wenk für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, aussprechen.

Ferner bin ich Herrn E. Glauser, dem Institutsmechaniker, für die präzise Ausführung von mechanischen Arbeiten und Frl. D. Bürgin für die Mitarbeit im Spektrollabor zu Dank verpflichtet.

### Einleitung

Anlässlich der wissenschaftlichen Sitzung der Schweizerischen Mineralogischen und Petrographischen Gesellschaft, die 1959 in Lausanne stattfand, berichteten wir über ein spektrochemisches Analysenverfahren, das wir seit einiger Zeit am hiesigen Institut zur quantitativen Bestimmung der Hauptkomponenten von Silikaten anwenden. Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens erschien im letzten Heft dieser Zeitschrift (H. SCHWANDER, 1960). Bis heute führten wir damit rund 100 Gesteins- und Mineralanalysen aus, deren chemische Zusammensetzung in weiten Grenzen variierte. Was nun die Genauigkeit dieser Analysen betrifft, können wir auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen folgendes feststellen: Gehalte von 0—30% der Hauptkomponenten lassen sich auf spektrochemischem Wege genauer ermitteln, als mit Hilfe der bisherigen gravimetrischen Methoden. Wesentlich schwieriger ist es jedoch,  $\text{SiO}_2$ -Gehalte von über 60% mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Um in solchen Fällen zuverlässige Resultate zu erlangen, erwies es sich als notwendig, nicht nur jeweils zwei, sondern mindestens vier Spektralaufnahmen von derselben Analysenprobe herzustellen. Als wichtige Kontrolle der Eichkurve werden ausserdem, je nach vorhandenem Platz, ein oder mehrere Spektren einer Eichsubstanz auf denselben Filmstreifen aufgenommen. Diese getroffenen Massnahmen bewirken jedoch nur dann eine Verbesserung der Genauigkeit, wenn die *Anregungsbedingungen konstant* gehalten werden können. Es ist indessen aus technischen Gründen nicht immer möglich, eine genügende Stabilisierung der Anregung zu erreichen. Um nun diese Mängel beheben zu können, haben wir seit einiger Zeit die Anregungsbedingungen geändert. Im folgenden Abschnitt soll das bisherige Verfahren nochmals erläutert werden, um zu zeigen, weshalb es sich als notwendig erwies, andere Anregungsbedingungen zu wählen.

### Bisheriges Verfahren

Zur quantitativen Bestimmung der Hauptkomponenten Si, Al, Fe, Ca und Mg wird die feingepulverte Analysenprobe mit CuO und chemisch reinem Graphit im Verhältnis 1 : 19 : 40 möglichst homogen vermischt.

Diese Zusammensetzung hat E. K. JAYCOX (1947) empfohlen. Der hohe Gehalt an CuO bewirkt eine gute Pufferung, und dadurch wird die Erscheinung der fraktionierten Destillation vermindert. Als Substanzträger verwenden wir eine Graphitelektrode (Typ RW-1) mit einem Mittelstift. Die Mischung wird mit einem Druck von ca. 500 kg/cm<sup>2</sup> in die Bohrung gepresst. Diese Operation bietet insofern Schwierigkeiten, als wir bis heute über keine geeignete mechanische Stopfeinrichtung verfügen, die es erlauben würde, eine abgewogene Menge der Mischung mit möglichst konstantem Druck und ohne Beschädigung des Mittelstiftes in die Elektrode zu pressen. Als Gegenelektrode hat sich eine zugespitzte Spektralkohle (Typ RW-2) bewährt. Die Anordnung ist in Fig. 1 im Massstab 2 : 1 dargestellt.

Die Anregung der Substanz erfolgt mit Hilfe eines Gleichstromabreissbogens. Die Sprühperiode ist bei dieser Anregungsart nur dann kurz, wenn die Mischung mit möglichst hohem Druck in die Elektrode gepresst wird, und ausserdem ist nur dann ein ruhiger Abbrand gewährleistet, wenn die Analysenprobe keine leichtflüchtigen Bestandteile wie zum Beispiel H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> enthält. Dank einer elektronischen Einrichtung, welche im Bogengerät eingebaut ist, wird der Bogenstrom während der Brennzeit, unabhängig vom Bogenwiderstand, konstant gehalten. Die Stromstärke beträgt 12 A, wobei die Trägerelektrode als Anode geschaltet ist. Unser Funken- und Bogenstativ (Jarrell-Ash) ist mit einer ausgezeichneten Projektionseinrichtung versehen, die nicht nur erlaubt, die Abbrandvorgänge auf einem Bildschirm zu verfolgen, sondern sie ermöglicht zudem ein präzises Nachjustieren der Elektroden, so dass deren Abstand während der Brenndauer genau innegehalten werden kann. Trotz diesem günstigen Umstand variiert die Abbrandzeit von 2 Minuten um  $\pm 10$  Sekunden, das heisst, der Endpunkt, bei dem die Trägerelektrode abgebaut ist und sich die Substanz umgesetzt hat — was bekanntlich am Farbwechsel des Bogenlichtes beobachtet wird — erfolgt nicht immer zur gleichen Zeit. Unseres Erachtens hat dies zur Folge, dass die Spektrallinien des Bezugselementes (Cu-Linien), trotz konstanten Entwicklungsbedingungen, nicht immer die gleichen Schwärzungswerte aufweisen, und es ist anzunehmen, dass sich dieser Nachteil auf die Analysengenauigkeit ungünstig auswirkt. Es ist somit begreiflich, dass wir versuchten,

die Anregung zu ändern, um die beschriebenen Nachteile nach Möglichkeit zu beheben.

### Neue Anwendung des Pressverfahrens und des Stallwood Jet

In erster Linie entschlossen wir uns, bei jedem Abbrand jeweils eine abgewogene Menge der Analysenmischung zur Anregung zu bringen. Dies lässt sich am ehesten durch die Herstellung von Presslingen erreichen. Solche werden schon seit Jahren zur quantitativen Spektralanalyse verwendet. Was die Form betrifft, gebrauchen zum Beispiel W. J. PRICE (1953), ST. LANDERGREN und W. MULD (1955), W. H. TINGLE und C. K. MATOCHA (1958) zylindrische Presslinge von verschiedenen Dimensionen. Andererseits beschreiben W. SEIDEL und H. J. EICHHOFF (1956) ein Verfahren, bei dem sie viereckige, stäbchenförmige Presslinge zur Anregung bringen.

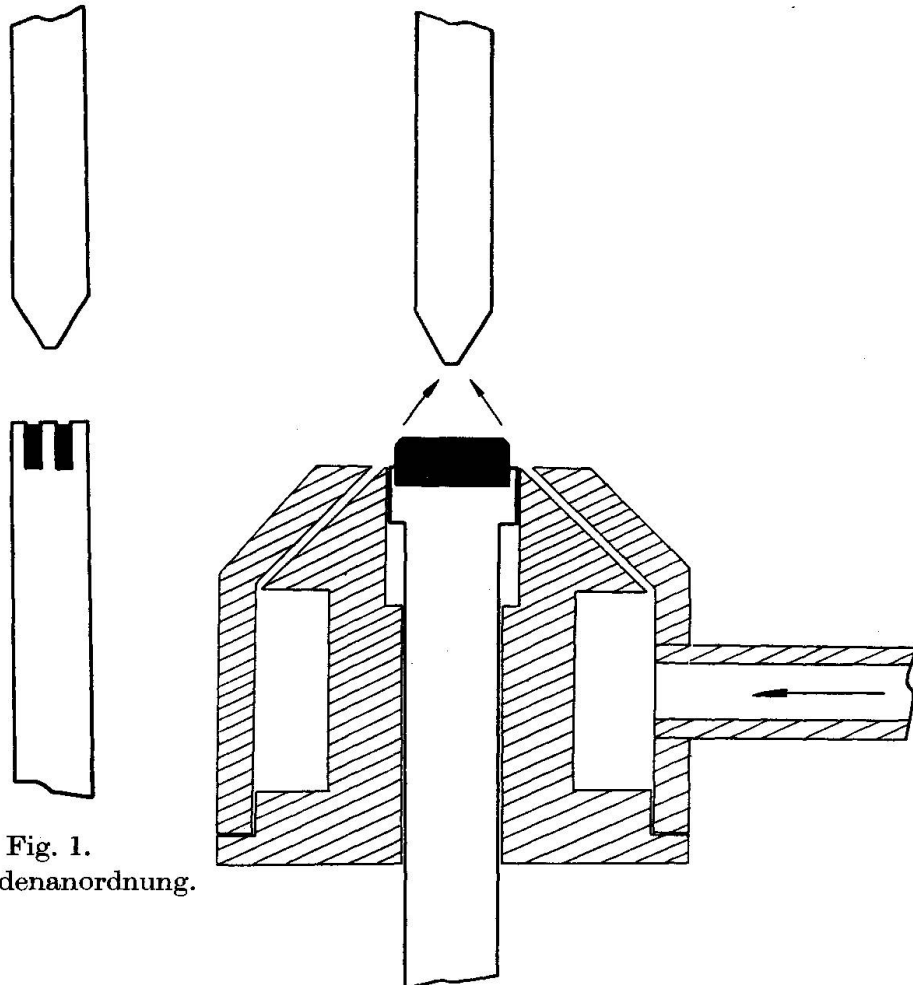


Fig. 1.  
Elektrodenanordnung.

Fig. 2. Schnitt durch Air Jet mit eingesetztem Presslinghalter.

Aus geometrisch-optischen Gründen zogen wir vor, zylindrische Presslinge mit folgenden Dimensionen herzustellen:

Durchmesser	6 mm
Höhe	3 mm
Gewicht	200 mg

Der erforderliche Pressdruck beträgt  $15 \text{ t/cm}^2$ . Dieser Druck ist somit 30mal grösser als der, mit welchem die Analysenmischung in die Mittelstiftelektroden gepresst werden konnte.

Die 3 mm hohen Tabletten werden nun in den Pressitz eines Metallhalters gespannt. Die Vertiefung des Halters beträgt 1 mm. Diese „Trägerelektrode“ wird im Halter des Funken- und Bogenstativs befestigt. Als Gegenelektrode verwenden wir die bereits in der Fig. 1 dargestellte zugespitzte Form (Typ RW-2). Als elektrische Anregungsart wählten wir für unsere Presslinge den Gleichstromabreissbogen, obwohl die oben erwähnten Autoren die Funkenanregung vorziehen. Massgebend war für uns die Tatsache, dass der Bogen empfindlicher ist als der Funken. Da der erstere jedoch nur eine bedingte Reproduzierbarkeit aufweist, bedarf es gewisser Vorkehrungen, um diesen Nachteil zu beheben. Wie festgestellt werden konnte, bewegt sich der Bogen unruhig und in bezug auf die optische Achse ungerichtet auf der Tablettenoberfläche. Es bedarf deshalb einer zusätzlichen Einrichtung, welche den Bogen mechanisch stabilisiert. Dazu eignet sich zum Beispiel die von den Ringsdorff-Werken hergestellte Schutzgas-Küvette nach Schöntag. Dieses zylindrische Quarzglasgefäss dient in erster Linie zur Verdrängung des Luftstickstoffs bei der Verwendung des Kohlebogens. Der tangential eingeblasene Gasstrom bewirkt innerhalb der Küvette eine Zirkularströmung, und dadurch wird der Bogen axial einreguliert. Die notwendige Justierung der Küvette lässt sich nun aber nicht immer in befriedigender Weise bewerkstelligen, und da das Quarzglas bei öfterem Gebrauch einer Abnutzung ausgesetzt ist, haben wir eine andere Einrichtung vorgezogen. Es handelt sich dabei um den von B. J. STALLWOOD (1954) entwickelten *Air Jet*. Diese aus Metall bestehende Einrichtung hat die Form einer kegelförmigen Düse, durch welche Luft oder irgend ein anderes Gas eingeblasen werden kann. Der Jet ist so konstruiert, dass der austretende Gasstrom die Bogensäule kegelförmig umschliesst, was mit Rauch nachgewiesen werden kann. In der folgenden Fig. 2 ist der Air Jet im Massstab 2 : 1 mit dem eingeschobenen Presslinghalter im Schnitt dargestellt.

Die in der Figur eingezeichneten Pfeile geben die Richtung des Gasstromes an. Erfahrungsgemäss verwenden wir an Stelle von Luft Koh-

lensäuregas, dessen Durchflussmenge mit einem Debitmeter auf genau 5 Liter/Min. eingestellt wird. Mit Hilfe der abgebildeten Anordnung wird nun die Bogensäule stabilisiert, und ausserdem erreichen wir durch die Verwendung von  $\text{CO}_2$  eine gute Kühlung der Trägerelektrode, was erlaubt, den Pressling mit dem Abreissbogen anzuregen, ohne dass sich dabei der Metallhalter erhitzt. Dieser günstige Umstand stellt für unser Verfahren einen wichtigen Punkt dar, denn wie zum Beispiel aus den Arbeiten von B. J. STALLWOOD (1954), J. E. HAWLEY und G. MAC DONALD (1956), D. M. SHAW, O. WICKREMASINGHE und C. YIP (1958) hervorgeht, wird der Air Jet ausschliesslich zur Stabilisierung von gestopften Lochelektroden verwendet.

#### **Zusammensetzung der Presslinge zur Anregung der Elemente Si, Al, Fe, Ca und Mg**

Einen wesentlichen Punkt stellt die chemische Zusammensetzung der Presslinge dar. Anfangs versuchten wir, mit Hilfe der bis anhin verwendeten Mischung von Analysenprobe,  $\text{CuO}$  und Graphit im Verhältnis 1 : 19 : 40, Tabletten herzustellen. Es war indessen nicht möglich, diese, trotz guter Elektrodenkühlung, mit dem Gleichstromabreissbogen anzuregen, denn infolge der thermischen Wirkung des Bogens quollen die Presslinge auf und zersprangen. Das Mischungsverhältnis musste somit geändert werden. Zunächst stellten wir die Presslinge gemäss den von W. J. PRICE (1953), W. H. TINGLE und C. K. MATOCHA (1958) angegebenen Bedingungen folgendermassen her: Die Analysenprobe wird mit einem Flussmittel wie Borax, Borsäure bzw.  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vermischt und durch Schmelzen im Graphittiegel eine Glasperle gewonnen. Dadurch wird die kristalline Struktur zerstört, und die Proben werden in einen einheitlichen physikalischen Zustand überführt. Anschliessend wird die gepulverte Glasperle mit Graphit vermischt und nun kann die Tablette gepresst werden. Die Anregung dieser Presslinge bereitete uns insofern Schwierigkeiten, als sich bei der Verwendung des Abreissbogens auf der Tablettenoberfläche grosse Schmelzperlen bildeten.

Trotz der schlechten Erfahrungen blieben wir bei der Bogenanregung. Dementsprechend kamen wir dazu, die Analysenmischung folgendermassen herzustellen: Die unveränderte, feinpulverisierte Analysenprobe wird mit einer kleinen Menge eines nicht zu leichtschmelzbaren Bezugselementes (Oxyd) möglichst homogen vermischt. Als solches eignet sich in unserem Falle wiederum  $\text{CuO}$ . Diese Mischung wird mit Graphit als Puffersubstanz verdünnt. Das Mengenverhältnis lautet:

Silikatprobe : CuO : Graphit = 1 : 1 : 20

Die aus dieser Mischung gepressten Tabletten werden selbst bei einem relativ hohen Bogenstrom weder deformiert, noch bilden sich auf der Oberfläche Schmelzperlen.

Mit Hilfe eines Fahr-spektrogrammes ist es möglich, das Verhalten der Analyseelemente Si, Al, Fe, Ca und Mg und des Bezugselementes Cu während dem Abbrand zu verfolgen. Ein solches Spektrogramm stellt Fig. 3 dar.

Auf diesem Diagramm sind als Ordinate die Schwärzungswerte S der Elemente und als Abszisse die Abbrandzeit aufgetragen. Nach je 10 Sekunden Belichtung wurde die Kassette weitergeschoben. Es ist nun ersichtlich, dass die aufgezeichneten Kurven der Elemente Si, Al und Fe mit der des Bezugselementes Cu annähernd parallel verlaufen. Dagegen weisen die beiden Elemente Ca und Mg eine andere Kurvenform auf. Diese Feststellung kann auch zahlenmässig zum Ausdruck gebracht werden. Wir berechneten für jedes Element auf Grund der  $\Delta S$ -Werte (Differenz von Analysen- zu Bezugselement) die Standardabweichung s und erhielten dabei folgende Zahlen:

Cu/Si s = 0,02    Cu/Fe s = 0,03    Cu/Al s = 0,03    Cu/Mg s = 0,1  
 Cu/Ca s = 0,2

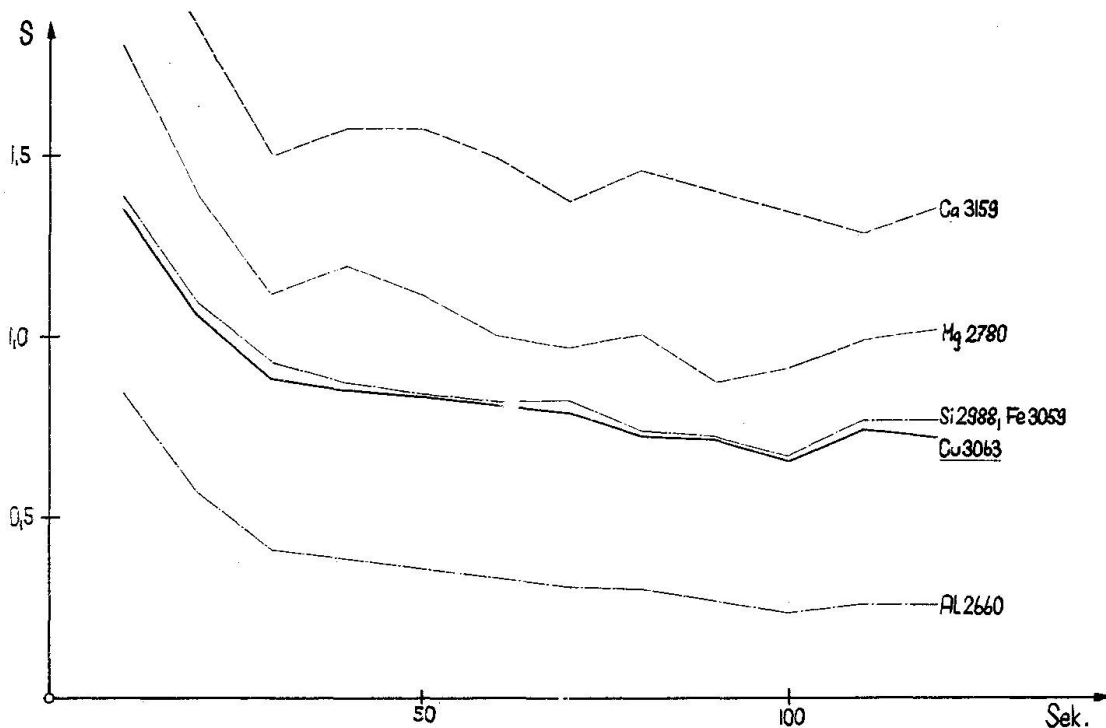


Fig. 3. Fahr-spektrogramm einer Silikatgesteinsprobe.



Es ist somit ersichtlich, dass sich dieses neue Verfahren offenbar vor allem zur Anregung von schwerflüchtigeren Elementen eignet, was unter anderm auf den hohen Graphitgehalt zurückzuführen ist.

### Zusammensetzung der Presslinge zur Anregung der Elemente Na, K und Ca

Auf Grund der obigen Ausführungen ist verständlich, dass die Alkalien unter andern Bedingungen angeregt werden müssen. Bekanntlich verdampfen diese Elemente im Bogen sehr rasch. Deshalb ist es notwendig, die Bogentemperatur mit einer geeigneten Puffersubstanz zu erniedrigen. Wir lösten dieses Problem, indem wir verschieden zusammengesetzte Mischungen aus Graphit und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu Tabletten pressten und im Bogen abbrannten. Dabei erhöhten wir die Konzentration des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nur so weit, dass sich die Presslinge während dem Abbrand nicht deformierten. Als Bezugselement setzten wir der Mischung Sr in Form von  $\text{SrCO}_3$  zu. Das Mengenverhältnis lautet nun:

$$\text{Silikatprobe: SrCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Graphit} = 1 : 1 : 3 : 10$$

### Technische Daten

Spektrograph:	1,5-m-Jaco-Wadsworth-Spektrogr. (Jarrell-Ash), Modell 7808 Dispersion: 2. Ordnung 5,4 Å/mm Bereich: 2. Ordnung 2100—4800 Å Spalt: 25 μ 7-Stufenfilter vor Spalt
Anregung:	RSV-Gerät (Dr. R. Seitner & Co.), Typ FES4 GTT5 (eingebaute Stromstabilisierung) Abreissbogen: Brennzeit 0,08 s, Brennpause 0,24 s (gilt für sämtliche H. K. inkl. Alk.) Abbrandzeit: 2 min (ohne Vorbrennzeit) Strom: 12 A Probe: Pressling 6 mm ø, 3 mm hoch; Druck: 15 t/cm <sup>2</sup> Graphit: Typ RW-A (Ringsdorff-Werke), Pressitz in Metallhalter, anodisch Stabilisierung: Stallwood Air Jet Gas: CO <sub>2</sub> , 5 l/min Gegenelektrode: Kohle zugespitzt <math>\sphericalangle 60^\circ</math>, Typ RW-2 (Ringsdorff-Werke) Elektrodenabstand: 4 mm
Auswertgerät:	Schnellphotometer II (VEB Optik C. Zeiss)
Aufnahmematerial:	Kodak Spectrum Analyses Film No. 1 Entwicklung: Kodak D-19, 5 min, 20° C

### Analysengenauigkeit und Resultate

Zur Festlegung der Eichkurven standen uns Proben des National Bureau of Standards und die beiden Gesteinsproben G-1 und W-1 des US. Geol. Survey zur Verfügung, über welche in der wichtigen Arbeit von H. W. FAIRBAIRN (1951/51) berichtet wurde. Ausserdem besaßen wir noch einige wenige Mineralien bekannter Zusammensetzung. Aus chemisch reinen Substanzen stellten wir Oxydmischungen her, deren Zusammensetzung den Proben G-1 und W-1 entsprach. Die mit diesen synthetischen Proben gewonnenen Eichpunkte fielen, abgesehen von den hohen  $\text{SiO}_2$ -Werten, genau auf die Eichkurven. Daraus zogen wir den Schluss, dass die Struktur der Analysenprobe bei der Verwendung der Bogenanregung keine wesentliche Rolle spielt.

In der folgenden Tabelle 1 sind die, auf Grund der oben erwähnten Eichsubstanzen erhaltenen Konzentrationsbereiche der einzelnen Hauptkomponenten angegeben. Ebenfalls angeführt sind die Analysenlinien mit den entsprechenden Bezugslinien, deren Schwärzungswerte  $S$  zur Berechnung der  $\Delta Y$ -Werte dienen.

Tabelle 1. *Analysen- und Bezugslinien, Konzentrationsbereiche.*

$\lambda$	$\lambda$	Gew. %
Si 2987,65	Cu 3063,42	35 —70
Al 2660,39	Cu 2766,37	10 —40
Fe 3059,09	Cu 3063,42	1 —20
Ca 3158,87	Cu 3063,42	1 —20
Mg 2779,83	Cu 2766,37	0,5—10
Na 3302,32	Sr 3301,73	0,1—12
K 4044,14	Sr 3322,23	0,6—12
Ca 3158,87	Sr 3301,73	1 —20

Es wird sich als notwendig erweisen, diese Bereiche nach Möglichkeit zu erweitern, damit beim Analysieren von zum Beispiel stark basischen Silikaten die Gehalte nicht durch Extrapolation bestimmt werden müssen.

Anhand von einigen Resultaten soll nun gezeigt werden, mit welcher Genauigkeit die Hauptkomponenten mit Hilfe des neuen spektrochemischen Verfahrens quantitativ ermittelt werden können. Zu diesem Zweck stellten wir von den beiden Gesteinsproben G-1 und W-1 je sechs Spektalaufnahmen her und werteten die einzelnen Spektrogramme quanti-

tativ aus. Die Resultate sowie deren Mittelwerte ( $\bar{x}$ ) und Standardabweichungen (s) sind in der Tabelle 2 zusammengestellt ( $s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ ).

Tabelle 2. *Analysengenauigkeit des neuen Verfahrens.*  
Angaben in Gew. %

	W-1					G-1		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
	53,0	15,5	11,3	10,7	6,6	1,4	3,2	5,4
	52,6	15,1	11,1	10,6	6,5	1,5	3,3	5,2
	52,2	15,2	11,5	11,0	6,3	1,4	3,3	5,3
	52,3	14,8	11,5	11,1	6,9	1,4	3,3	5,2
	52,9	15,4	11,3	10,8	6,8	1,4	3,1	5,1
	52,0	15,6	11,6	10,8	6,7	1,5	3,3	5,7
$\bar{x}$	52,5 (52,25)	15,1 (15,23)	11,4 (11,30)	10,8 (10,95)	6,6 (6,52)	1,4 (1,42)	3,3 (3,26)	5,3 (5,51)
s	0,40	0,35	0,17	0,19	0,22	< 0,1	0,1	0,2

Die eingeklammerten Mittelwerte sind der Publikation von H. W. FAIRBAIRN (1950/51) entnommen.

Obwohl die Zahl der angeführten Einzelresultate relativ klein ist, kann festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit bei den meisten Komponenten sehr gut ist.

Grössere Streuungen weisen allerdings die SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte auf, und es ist fraglich, ob diese Abweichungen bei photographischer Auswertung verringert werden können. Bekanntlich weist ja das Film- bzw. Plattenmaterial an sich schon eine Streuung auf, und dieser Fehler kann nicht eliminiert werden. Dagegen wäre es wahrscheinlich mit Hilfe der photometrischen Direktauswertung möglich, die Analysengenauigkeit zu erhöhen.

Im folgenden soll an einigen Mineral- und Gesteinsanalysen gezeigt werden, wie weit sich unser neues spektrochemisches Verfahren bis anhin bewährt hat. Es sind in den vergangenen Jahren am hiesigen Institut, im Zusammenhang mit verschiedenen Publikationen, zahlreiche Feldspäte chemisch und optisch genau untersucht worden. Einige dieser Mineralien, von denen noch Analysenpulver vorhanden war, sind nun nachträglich spektrochemisch analysiert worden.

In der Tabelle 3 sind zunächst die Analysenergebnisse von zwei Andesinproben zusammengestellt. Das eine Mineral wurde in einer Ar-

beit von J. MICHOT (1958) eingehend beschrieben, während die Daten des andern Minerals der Dissertation von P. KNUP (1958) entnommen sind.

Tabelle 3. *Andesinanalysen Michot 160 B und P. K. 802.*  
Angaben in Gew. %

	Michot 160 B sp.	P. K. 802	
		ch. (A. GLAUSER)	sp.
SiO <sub>2</sub>	57,3	58,32	58,9
TiO <sub>2</sub>	—	0,05	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,0	25,96	25,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,21	—
MgO	—	0,08	—
CaO	8,5	8,32	8,2
Na <sub>2</sub> O	5,6	6,61	6,4
K <sub>2</sub> O	1,2	0,16	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,01	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	0,15	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,22	—
	99,6	100,09	99,4

*Berechnete Feldspatzusammensetzung: Angaben in Mol. %*

	Or	Ab	An	± SiO <sub>2</sub>	± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Michot 160 B: sp.	7,3	50,2	42,5	+ 2,2	
optisch	ca. 42% An nach Kurven Reinhard				
P. K. 802: ch. (A. GLAUSER)	1,0	58,4	40,6	+ 1,6	- 0,1
sp.	1,1	57,9	41,0	+ 3,2	+ 0,1
optisch	ca. 40% An nach Kurven Reinhard				

Die Berechnungen sind folgendermassen durchgeführt worden: Zunächst wurden die in der obigen Tabelle angegebenen Gewichtsprozent in Molekularzahlen ausgedrückt und auf Grund der CaO-, Na<sub>2</sub>O- und K<sub>2</sub>O-Zahlen die entsprechenden, zur Bildung der Komponenten Or, Ab und An äquivalenten Anteile an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt. Somit lässt sich feststellen, ob eventuell ein SiO<sub>2</sub>- bzw. ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Über- oder Unterschuss vorhanden ist.

Alle drei Analysen weisen bei der Berechnung der Feldspatzusammensetzung einen deutlichen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss auf. Die chemischen Daten der Andesinprobe P. K. 802 weichen nicht wesentlich von den spektralanalytisch bestimmten Resultaten ab. Im übrigen sind beide Feldspäte von recht ähnlicher Zusammensetzung. Wie die Berechnung ergab, zeigt die Andesinprobe Michot 160 B, im Vergleich zur Probe P. K. 802, einen etwas höhern An-Gehalt. Auch wenn wir auf Grund der optischen Daten urteilen, zeigt sich, dass die Pole des Andesins Michot 160 B, auf den Migrationskurven schwach, aber deutlich gegen dem Anorthit-Ende zugerückt sind.

Im weiteren standen uns zwei Labradoritproben zur Verfügung. Die eine Probe, mit der Bezeichnung Gaa 615, wurde aus einem ostgrönländischen Basalt isoliert. Dieser Feldspat wird in einer, im gleichen Band dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von E. WENK, A. GLAUSER und H. SCHWANDER (1960) beschrieben. Die andere Labradoritprobe, mit der Bezeichnung W. W. 161, wurde von A. Glauser chemisch analysiert und optisch untersucht. Die in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellten Daten sind der Publikation von A. GLAUSER und E. WENK (1957) entnommen. Dasselbe Mineral wurde jedoch schon im Jahre 1955 unabhängig voneinander von zwei bekannten Gesteinsanalytikern (in der Tabelle 4 mit A und B bezeichnet) chemisch untersucht. Die Probe W. W. 161 ist zudem, wie aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist, sowohl nach dem älteren als nach dem neuen spektrochemischen Verfahren analysiert worden.

Tabelle 4. Labradoritanalysen Gaa 615 und W. W. 161.  
Angaben in Gew. %

	Gaa 615	W. W. 161				
	sp.	ch. (A. GLAUSER)	ch. A	ch. B	sp. alt	sp. neu
$\text{SiO}_2$	53,2	51,80	51,42	49,15	52,0	51,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29,5	29,52	27,60	30,27	29,3	29,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5	1,11	1,35	1,72	1,3	1,4
$\text{CaO}$	12,9	12,74	13,04	12,50	12,6	12,7
$\text{MgO}$	—	0,17	—	0,69	0,4	Sp.
$\text{Na}_2\text{O}$	3,5	4,05	3,69	4,93	4,2	4,0
$\text{K}_2\text{O}$	0,2	0,21	1,80	0,16	0,3	0,2
$\text{H}_2\text{O}$	—	0,18	1,26	—	—	—
$\text{TiO}_2$	—	0,19	—	0,17	—	—
	99,8	99,97	100,16	99,59	100,1	99,7

*Berechnete Feldspatzusammensetzung: Angaben in Mol. %*

	Or	Ab	An	+ SiO <sub>2</sub>	± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gaa 615: sp.	1,1	32,4	66,5	+ 5,6	
optisch	63—68				
W. W. 161:					
ch. A. GLAUSER	1,1	36,4	62,5		− 0,4
ch. Analytiker A	9,8	30,6	59,6	− 5,1	− 2,5
ch. Analytiker B	0,8	41,3	57,9	− 7,4	− 0,5
sp. (neu)	1,1	36,2	62,7	+ 0,7	− 0,3
optisch			ca. 63		

Wie die Resultate zeigen, ergibt die Umrechnung der Labradoritprobe Gaa 615 einen hohen SiO<sub>2</sub>-Überschuss. Da aber die Basaltprobe, aus der der Feldspat separiert wurde, SiO<sub>2</sub>-reiches Glas und Opalmandeln enthält, ist es möglich, dass die Analysenprobe nicht ganz rein war. Was nun die Labradoritprobe W. W. 161 betrifft, kann festgestellt werden, dass die chemischen Analysen, im Gegensatz zu den Spektralanalysen, grosse Streuungen aufweisen. Besonders deutlich kommt dies bei den SiO<sub>2</sub>- und den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werten zum Ausdruck. Es ist wahrscheinlich, dass jeder der drei Analytiker eine andere chemische Methode angewendet hat. Andererseits stimmen nun aber die Spektralanalysen mit den Resultaten von A. GLAUSER recht gut überein. Die Berechnung der Feldspatzusammensetzung ergab im Falle der chemischen Analysen erwartungsgemäss unterschiedliche Resultate, wobei die umgerechneten Analysen der beiden Analytiker A und B grosse Unterschüsse an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergeben, was beweist, dass die Analysen falsch sind.

Analog zu den beiden in der Tabelle 3 angeführten Feldspatanalysen zeigt auch hier die Orientierung der Indikatrix, dass die Probe Gaa 615 einem basischeren Plagioklas entspricht als Probe W. W. 161. Die Eulerwinkel lauten:

$$\begin{array}{llll}
 \text{W. W. 161:} & \Phi \ 51^\circ & \Psi \ +25,5^\circ & \Theta \ 35,3^\circ \\
 \text{Gaa 615:} & 50\frac{1}{4}^\circ & +24^\circ & 35^\circ
 \end{array}$$

Gleichzeitig mit der Labradoritprobe W. W. 161 wurde von den oben erwähnten Analytikern ein weiterer Feldspat chemisch untersucht. Es handelt sich dabei um einen Anorthit aus Java mit der Bezeichnung F 26, der ebenfalls in der Arbeit von A. GLAUSER und E. WENK (1957) angeführt ist. Die chemischen und spektrochemischen Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. *Anorthitanalyse F 26.*  
Angaben in Gew. %

	F 26				
	ch. A. GLAUSER	ch. A	ch. B	sp. alt	so. neu
SiO <sub>2</sub>	44,84	44,46	42,10	45,2	44,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,25	33,30	37,43	34,4	34,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	0,45	0,95	1,2	1,2
CaO	17,94	19,31	18,14	18,0	18,2
MgO	0,14	—	0,37	0,4	0,4
Na <sub>2</sub> O	0,99	2,03	1,24	1,0	0,9
K <sub>2</sub> O	0,10	0,34	0,21	~0,2	~0,1
TiO <sub>2</sub>	0,15	—	Sp.	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,09	0,14	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,07	0,08	—	—	—
	99,73	100,11	100,44	100,4	99,3

*Berechnete Feldspatzusammensetzung: Angaben in Mol. %*

	Or	Ab	An	± SiO <sub>2</sub>	± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F 26:					
ch. A. GLAUSER	0,6	9,0	90,4	+ 0,4	- 0,1
ch. Analytiker A	1,5	15,5	83,0	- 9,5	- 3,1
ch. Analytiker B	1,1	11,0	87,9	- 5,0	+ 1,6
sp. (neu)	0,6	8,4	91,0	- 0,3	- 0,5
optisch			91		

Ein näherer Kommentar zu den obigen Resultaten erübrigt sich, da hier dieselben Verhältnisse wie bei den in der Tabelle 4 angegebenen Labradoritanalysen W. W. 161 vorliegen und somit die gleichen Schlüsse gezogen werden können.

Diese Feldspatanalysen zeigen deutlich, dass bei der Anwendung von gravimetrischen Methoden unter Umständen falsche Ergebnisse erzielt werden können. Dazu möchten wir noch folgendes erwähnen: Bei einigen gravimetrischen Analysen prüften wir die Niederschläge spektralanalytisch auf deren Reinheit. Dabei stellten wir fest, dass nicht nur im Niederschlag der Sesquioxyde, sondern sowohl in der Fällung, als auch im Filtrat des Mg-Oxychinolats bemerkenswerte Mengen an SiO<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnten. Ausserdem enthielt der Mg-Niederschlag noch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei den in den Tabellen 3—5 angegebenen Feldspatanalysen

spielen die Elemente Fe und Mg nur eine nebensächliche Rolle. Ebenso weisen sie nur geringe  $K_2O$ -Gehalte auf. Wir möchten nun einige Analysen von anderen Mineralien bekannt geben, die sich hinsichtlich Struktur und chemischer Zusammensetzung von Feldspäten unterscheiden. Dabei handelt es sich zunächst um Biotitanalysen, die F. EMILIANI (1959) veröffentlicht hat. Einige dieser Proben wurden uns in freundlicher Weise vom Autor jener Arbeit zugestellt, leider waren es aber nicht die Originalpulver, an denen die chemischen Analysen ausgeführt wurden. In der nachstehenden Tabelle 6 sind die chemischen und spektralanalytischen Daten von zwei der erwähnten Biotitproben zusammengestellt.

Tabelle 6. *Biotitanalysen Bi 12 und Bi 13.*  
Angaben in Gew. %

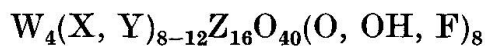
	Bi 12		Bi 13	
	ch.	sp.	ch.	sp.
SiO <sub>2</sub>	34,99	35,2	34,94	34,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,25	18,6	21,75	21,2
TiO <sub>2</sub>	1,98	2,0	1,70	3,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	1,0	2,09	1,4
FeO	24,79	→ 24,8	19,06	→ 19,1
MgO	4,97	5,0	7,68	7,1
MnO	0,34	0,3	0,32	0,3
CaO	Sp.	Sp.	0,05	Sp.
K <sub>2</sub> O	9,16	9,2	9,10	8,8
Na <sub>2</sub> O	0,59	0,1	0,50	0,3
H <sub>2</sub> O	3,14	} 3,8 (= Rest auf 100%)	2,93	{ 4,0 (= Rest auf 100%)
F	0,05		0,04	
-O <sub>F</sub>	100,16	100,0	100,16	100,0
	0,02		0,02	+ Be
	100,14		100,14	

Die chemischen Daten der Biotitprobe Bi 12 stimmen mit der Spektralanalyse gut überein. Grössere Abweichungen treten lediglich beim Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Na<sub>2</sub>O-Gehalt auf, und es ist anzunehmen, dass die spektrochemische Totaleigenbestimmung insofern unsicher ist, als sie durch Extrapolation der Eichkurve gewonnen werden musste. Andererseits sind wir überzeugt, dass der spektralanalytisch bestimmte Na<sub>2</sub>O-Gehalt genauer als mit dem chemischen Nassverfahren (L. Smith-Aufschluss) ermittelt werden konnte. Die beiden Analysen der Biotitprobe B 13 weichen dagegen stärker voneinander ab. Abgesehen vom TiO<sub>2</sub>-Gehalt



weisen die spektralanalytischen Daten einen niedrigeren Gehalt auf, als die chemischen Resultate. Die quantitative spektrochemische Bestimmung von  $\text{TiO}_2$  bereitet aber keine Schwierigkeiten, und es steht fest, dass der relativ hohe  $\text{TiO}_2$ -Wert von 3,1% richtig ist. Interessant ist die Feststellung, dass die Biotitprobe Bi 13 Be enthält. Auf den Spektalaufnahmen der Hauptkomponenten konnte, trotz grosser Verdünnung, Be nachgewiesen werden. Es darf angenommen werden, dass Be nicht nur in Spuren, sondern wahrscheinlich in höherer Konzentration vorhanden ist.

F. Emiliani berechnete auf Grund der chemischen Analysen die formelmässige Zusammensetzung der Biotite. Er benützte dabei die von H. BERMAN (1937) angegebene Biotitformel. Diese lautet:



W = K, Na, Ba, Ca

X = Mg, Fe<sup>''</sup>, Mn<sup>''</sup>

Y = Al, Fe<sup>'''</sup>, Ti<sup>'''</sup>, Mn<sup>'''</sup>

Z = Si, Al im Verhältnis 5 : 3 bis 6 : 2

Die oben angegebenen Biotitanalysen ergaben bei der Berechnung folgende, in der Tabelle 6a zusammengestellte Formeln:

Tabelle 6a. *Berechnung der Biotitformeln.*  
Angabe der Formelquotienten

	Bi 12		Bi 13	
	ch.	sp.	ch.	sp.
Si	11,0	11,0	10,7	10,5
Al	6,8 { 5,0 } 16,0	6,8 { 5,0 } 16,0	7,8 { 5,3 } 16,0	7,5 { 5,5 } 16,0 = Z
Ti	1,8	1,8	2,5	2,0
Fe	0,5	0,5	0,4	0,7
Fe	0,5	0,2	0,5	0,3
Fe	6,5 } 11,7	6,5 } 11,4	4,9 } 11,9	4,8 } 11,1 = X, Y
Mg	2,3	2,3	3,5	3,2
Mn	0,1	0,1	0,1	0,1
Ca	—	—	—	—
K	3,7	3,7	3,6	3,4
Na	0,4 } 4,1	0,1 } 3,8	0,3 } 3,9	0,2 } 3,6 = W
OH	6,6		6,0	
F	0,1 } 6,7			
O	41,3	40,1	42,0	40,0

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, stimmen die berechneten Quotienten mit denjenigen der Formel von Berman im allgemeinen gut überein. Es scheint allerdings, dass die chemischen  $H_2O$ - sowie die spektralanalytischen Alkalibestimmungen zu niedrige Werte ergeben.

Wie unsere bisherigen Ausführungen gezeigt haben, stellen Analysen von Mineralien, deren formelmässige Zusammensetzung bekannt ist, zweifellos wichtige Hilfsmittel zur Kontrolle eines Analysenverfahrens dar. Im folgenden soll anhand von zwei weiteren Beispielen gezeigt werden, dass es möglich ist, eine derartige Kontrolle noch auf andere Weise durchzuführen. Dazu wurden fein- bis mittelkörnige Gesteinsproben von einheitlicher mineralogischer Zusammensetzung untersucht. Voraussetzung war, dass der Gehalt der Mineralkomponenten durch Integration von Dünnschliffen bestimmt werden konnte. Wir wählten demnach Gesteinsproben, die zur Hauptsache nur aus den drei Komponenten Quarz, Feldspat und Biotit bestanden. Mit Hilfe des magnetischen Separators war es einfach, den Biotit von den hellen Gemengteilen zu trennen. Sowohl die Gesteinsprobe, als der darin enthaltene Biotit wurden chemisch, bzw. spektrochemisch analysiert. Der auf Grund der chemischen Daten berechnete Mineralbestand (in Mol. %), wird mit den durch modale Analyse des Dünnschliffes erzielten Ergebnissen verglichen. In der nachstehenden Tabelle 7 sind die Resultate von solchen Untersuchungen zusammengestellt.

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, weichen die Analysenergebnisse zum Teil beträchtlich voneinander ab. Grosse Unterschiede lassen sich vor allem bei den  $TiO_2$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalten feststellen, und es hat sich nachträglich gezeigt, dass die auf kolorimetrischem Wege durchgeführten  $TiO_2$ -Bestimmungen deshalb viel zu hohe Werte ergaben, weil die zum Farbvergleich benötigte Standardlösung nicht genügend mit einem Oxydationsmittel versehen worden war. Die chemische Untersuchung beider Proben wurde von noch wenig erfahrenen Analytikern ausgeführt. Bei der gravimetrischen Analyse wird nun aber der  $Al_2O_3$ -Gehalt nicht direkt, sondern als Differenz aus der Summe der Sesquioxide bestimmt, und somit fielen die  $Al_2O_3$ -Werte zu niedrig aus. Diese Analysenfehler treten hingegen bei der Berechnung des Mineralbestandes nicht in Erscheinung, da sie systematisch sind und sich demzufolge aufheben. Andererseits lässt sich auf Grund der genannten Berechnungen feststellen, ob eventuell ein Über- bzw. Unterschuss an Hauptkomponenten vorhanden ist, was auf eine fehlerhafte Analyse hinweisen würde. Wie aus den in der Tabelle 7 angegebenen Beispielen hervorgeht, ergab sich lediglich bei der Umrechnung der chemischen Analyse Vz. 217 ein

Tabelle 7. Berechnung des Mineralbestandes von zwei Gesteinsproben auf Grund von chemischen, bzw. spektrochemischen Analysen. Vergleich der berechneten mit den im Dünnschliff gemessenen Ergebnissen.

Probe 1, Vz 200: Biotit-Mikroklin-Oligoklasgneis (chemische Analyse publiziert in: Chem. Schweiz. Gest. (1956), 2. Nachtrag, IV, Nr. 565). Angaben in Gew. %.

	Gestein		Biotit	
	ch.	sp.	ch.	sp.
SiO <sub>2</sub>	69,77	70,9	35,95	35,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,73	15,6	11,24	17,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,6	5,61	5,5
FeO	1,56	1,6	14,66	14,8
CaO	2,88	2,7	0,25	Sp.
MgO	0,87	0,9	10,05	9,3
Na <sub>2</sub> O	4,66	4,5	0,23	0,1
K <sub>2</sub> O	2,54	2,4	9,47	9,6
H <sub>2</sub> O	0,46	0,4	4,80	4,8
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,4	7,70	3,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	—	Sp.	—
MnO	0,07	0,04	0,26	0,5
	99,95	100,0	100,22	100,2

	Messung Vol. %	Berechnung in Mol. %	
		ch.	sp.
Biotit	8,5	8,0	8,6
Titanit	0,8	0,3	0,3
Alkali- feldspat	14,0	13,0	12,5
Albit	42,0 (An = 25%)	39,0	37,5
Anorthit		14,0 (An = 26%)	13,0 (An = 26%)
Quarz	34,7	25,3	27,7
Erz?	—	0,3	0,1
	100,0	99,9	99,7
		+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1	0,2
		100,0	99,9

Manko an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1,8%. Die mit Hilfe der Schliffintegration ermittelten Biotitgehalte konnten bei beiden Gesteinsproben genau bestimmt werden. Die Vermessung der Dünnschliffe erfolgte sowohl senkrecht als auch parallel zur Gesteinsschieferung, wobei in den beiden Messrichtungen dieselben Resultate erzielt wurden. Da es bei der Integration nicht

Probe 2, Vz 217: Biotit-Oligoklasgneis (chemische Analyse publiziert in: Chem. Schweiz. Gest. (1956), 2. Nachtrag, IV, Nr. 563). Angaben in Gew. %.

	Gestein		Biotit	
			ch. (Vz. 216)	sp.
SiO <sub>2</sub>	63,63	65,5	35,24	35,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,66	15,2	18,32	20,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,30	0,3	5,14	3,7
FeO	5,27	5,8	11,65	14,8
MnO	0,03	0,1	0,26	0,3
MgO	3,08	2,8	9,30	8,7
CaO	2,46	2,1	0,18	Sp.
Na <sub>2</sub> O	3,07	3,2	0,14	0,3
K <sub>2</sub> O	3,17	3,2	8,98	9,8
H <sub>2</sub> O	1,40	1,2	4,57	4,3
TiO <sub>2</sub>	2,01	0,8	5,30	2,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	—	Sp.	—
	100,17	100,2	99,08	99,9

	Messung Vol. %	Berechnung in Mol. %	
		ch.	sp.
Biotit	30,0	32,1	30,9
Titanit		0,3	
Kalifeldspat		1,0	0,5
Plagioklas		Ab	28,0
		An	11,5
Quarz	68,9	27,3	29,9
Erz	0,5	1,5	0,3
Apatit	0,6		
	100,0	101,7	100,1
		- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8
			99,9
			0,1
			100,0

immer möglich war, Quarz von unverzwilligtem Oligoklas zu unterscheiden, sind die angegebenen Gehalte dieser beiden Mineralkomponenten nur angenähert richtig. Die auf Grund der Spektralanalysen berechneten Biotitgehalte stimmen jedoch bei beiden Gesteinsproben mit den Messergebnissen der planimetrischen Analysen gut überein.

Zum Schluss möchten wir die Ergebnisse einer weiteren Gesteinsuntersuchung bekanntgeben. Es handelt sich dabei um einen Hornblende-

Quarzmonzonit Nh. 411, der in der Publikation über die Geologie von Nord-Borneo von M. REINHARD und E. WENK (1951) beschrieben wird. Wie aus dieser Arbeit hervorgeht, besteht dieses Gestein zur Hauptsache aus folgenden Mineralkomponenten:

Hornblende  
Biotit  
K-Na-Feldspat  
Plagioklas  
Quarz

Von diesen fünf Komponenten konnten die Hornblende und der K-Na-Feldspat aus dem Gestein separiert werden. Die chemischen Analysen dieser beiden Mineralien und der Gesteinsprobe wurden auf gravimetrischem Wege von J. von Steiger ausgeführt. Dasselbe Analysenmaterial stand uns auch zur nachträglichen spektrochemischen Untersuchung zur Verfügung. Die Analysenergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 8 zusammengestellt, wobei die chemischen Daten der obenerwähnten Publikation entnommen sind.

Tabelle 8. *Analyse des Hornblende-Quarzmonzonits Nh. 411 und der daraus separierten Mineralien.*

Angaben in Gew. %

	Gestein		Hornblende		K-Na-Feldspat	
	ch.	sp.	ch.	sp.	ch.	sp.
SiO <sub>2</sub>	62,79	63,1	42,69	42,2		66,0
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,5	1,53	1,5		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,55	15,4	10,88	11,0	19,47	18,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	1,4	3,95	4,7		
FeO	3,80	3,8	14,15	14,2		
MnO	0,10	0,1	0,32	0,3		
MgO	2,55	2,2	9,67	9,2		
CaO	4,73	4,7	12,19	12,0		0,4
Na <sub>2</sub> O	3,37	3,2	1,82	1,4	3,27	3,2
K <sub>2</sub> O	4,82	4,8	1,21	1,4	12,30	11,7
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,43		1,71			
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,00	0,4	0,10	1,8		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24	0,2				
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,11	99,8	100,22 0,19 100,41	99,7		100,0

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die chemischen Daten mit den spektralanalytischen Resultaten, von wenigen Ausnahmen abgesehen, gut überein. Die Berechnung des Mineralbestandes erfolgte auf Grund der Messergebnisse der Schliffintegration, denn die Zahl der Mineralkomponenten, aus der die Gesteinsprobe Nh. 411 zusammengesetzt ist, ist zu gross, als dass der Mineralbestand lediglich mit Hilfe der chemischen Analysen berechnet werden könnte. Die in der folgenden Tabelle 8a angeführten Berechnungen geben aber, analog zu den in der Tabelle 7 angegebenen Beispielen, darüber Aufschluss, ob eventuell Unter- oder Überschüsse an chemischen Hauptkomponenten vorhanden sind, was eventuell auf Analysenfehler hinweisen würde.

Tabelle 8a. *Berechnung des Mineralbestandes der Probe Nh. 411 auf Grund der chemischen Analysen und der Messergebnisse der Schliffintegration*

	Messung Vol. %		Berechnung in Mol. %	
			ch.	sp.
Quarz	14		14,0	15,2
Plagioklas	29		28,8	28,8
K-Na-Feldspat	33		33,3	31,7
Hornblende + Erz	21		21,0	21,0
Biotit	3		3,0	3,0
Rutil			0,2	0,3
Apatit			0,4	0,4
	100		100,7	100,4
		- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,4
		+ MgO	0,3	
			100,0	100,0

Wie die Resultate zeigen, ergaben beide Berechnungen ein Manko an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Leider lässt sich nicht mit Sicherheit ermitteln, worauf dieser Fehlbetrag zurückzuführen ist. Immerhin konnte bei der nochmaligen Auswertung der Spektralaufnahmen festgestellt werden, dass der angegebene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Hornblende wahrscheinlich zu hoch ist.

Mit diesem letzten Beispiel möchten wir diese Arbeit abschliessen. Da die Anzahl von Analysen, die wir bis heute mit dem neuen, beschriebenen spektrochemischen Verfahren ausgeführt haben, noch bescheiden ist, beabsichtigen wir, eine möglichst grosse Anzahl von Silikatgesteinen und -mineralien verschiedener chemischer Zusammensetzung spektral-

analytisch zu untersuchen. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse können wir feststellen, dass es durchaus möglich ist, Silikate mit Hilfe eines geeigneten spektrochemischen Verfahrens rascher und in den meisten Fällen auch genauer, als mit den ältern, gravimetrischen Methoden, zu analysieren. Wie unsere Ausführungen gezeigt haben, ist dazu eine möglichst präzise Standardisierung des Verfahrens unerlässlich. Es genügt nicht, lediglich eine stabile Anregung zu erreichen, denn es lassen sich nur dann genaue Resultate erzielen, wenn zudem sämtliche Operationen wie zum Beispiel das Verfeinern, Mischen, Wägen, Pressen, Justieren, Entwickeln, *Photometrieren* und Auswerten mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden können. Einen äusserst wichtigen Punkt stellt ausserdem die häufige *Kontrolle der Eichkurven* dar. Diese Massnahme ist notwendig, denn von Zeit zu Zeit kann festgestellt werden, dass sich die Eichkurven verschieben, was zu falschen Analyseergebnissen führen kann. Leider war es uns bis anhin noch nicht gelungen, diese Erscheinung restlos zu beseitigen, wir werden aber dieses Problem noch weiter verfolgen.

### Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden zwei spektrochemische Verfahren beschrieben, nach denen Silikatgesteine und -minerale quantitativ analysiert werden können. Das erste, ältere Verfahren, das bis vor etwa einem halben Jahr am hiesigen Institut angewendet wurde, wies den wesentlichen Nachteil auf, dass es nicht möglich war, die Anregungsbedingungen genügend konstant zu halten (Lochkohleverfahren, Stopfproblem, variable Abbrandzeit). Das neue Verfahren stellt eine Weiterentwicklung dar. Es wird gezeigt, auf welchem Wege wir versuchten, die bestehenden Nachteile zu beheben. So erreichten wir mit Hilfe von Presselektroden und des Stallwood Air Jets eine wesentliche Verbesserung der Anregung. Im zweiten Teil der Arbeit wird zunächst die Genauigkeit des Verfahrens anhand von einigen Analysendaten erläutert. Dann folgen die Resultate von verschiedenen Mineral- und Gesteinsanalysen. Die ausgewählten Proben waren nicht nur spektrochemisch, sondern auch chemisch untersucht worden. Auf Grund der Analysendaten wurde die formelmässige Zusammensetzung der Mineralien berechnet. Bei den untersuchten Gesteinsproben wurden die dunklen Mineralgemengteile von den hellen getrennt und separat analysiert. Dadurch konnte der Mineralbestand berechnet und mit den Messergebnissen der Dünnschliffintegration verglichen werden.

Abschliessend kann festgestellt werden, dass Silikatgesteine und

-mineralien mit Hilfe eines geeigneten spektrochemischen Verfahrens genauer analysiert werden können, als nach den bisherigen gravimetrischen Methoden.

### Literaturverzeichnis

- BERMAN, H. (1937): Constitution and Classification of the Natural Silicates. *Am. Mineral.* 22, S. 342—408.
- EMILIANI, F. (1959): Studi cristallografici sulle miche. *Acta Geol. Alpina* 7, S. 65.
- FAIRBAIRN, H. W. (1950/51): A Cooperative Investigation of Precision and Accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analyses of Silicate Rocks. *US. Geol. Surv. Bull.* 980.
- GLAUSER, A. und WENK, E. (1957): Über Gesetzmässigkeiten im Verlaufe der Migrationskurven der Plagioklase (Fedorow-Methode). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 37, S. 182—186.
- HAWLEY, J. E. und MACDONALD, G. (1956): Quantitative spectrochemical analyses of some silicate and Carbonate rocks and iron ores with the Stallwood air-jet. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10, S. 197—223.
- JAYCOX, E. K. (1947): Spectrochemical Analyses of Ceramics and other Nonmetallic Materials. *J. Opt. Soc. of Am.* 37, S. 162—165.
- KNUP, P. (1958): Geologie und Petrographie des Gebietes zwischen Centovalli-Valle Vigizzo und Onsernone. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 38, S. 132.
- LANDERGREN, ST. und MULDT, W. (1955): Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments and Ores. *Microchim. Acta* 2—3, S. 245—250.
- MICHOT, J. (1958): Les plagioclases du massif anorthositonoritique de Haaland, Egersund (Norvège). *Ann. Soc. Geol. Belg.* 81, S. 425—440.
- PRICE, W. J. (1953): Spectrographic analyses of complex oxydes with particular reference to slags and ores. *Spectrochim. Acta* 6, S. 26—38.
- REINHARD, M. und WENK, E. (1951): Geology of the Colony of North Borneo. *Geol. Surv. Dep. of the Brit. Terr. in Borneo Bull.* No. 1, S. 44.
- SCHWANDER, H. (1960): Quantitative spektrochemische Bestimmung der Hauptkomponenten von Feldspäten und andern Silikaten. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 40, S. 8.
- SEIDEL, W. und EICHHOFF, H. J. (1956): Das Isomelanverfahren eine Routine-methode zur spektrochemischen Übersichtsanalyse. *Colloquium Spectroscopicum Internationale VI*, S. 409, Pergamon Press Ltd. London.
- SHAW, D. M. WICKREMASINGE and YIP, C. (1958): A simple device for the spectrochemical analyses of minerals in an inert atmosphere using the Stallwood jet. *Spectrochim. Acta* 13, S. 197—201.
- STALLWOOD, B. J. (1954): Air cooled electrodes for the spectrochemical analyses of powders. *J. Opt. Soc. Am.* 44, No. 2, S. 171—176.
- TINGLE, W. H. and MATOCHA, C. K. (1958): Spectrochemical analyses of non-metallic samples. *Anal. Chem.* 30, S. 494—498.
- WENK, E., GLAUSER, A. und SCHWANDER, H. (1960): Labradorit aus grönländischem Plateaubasalt. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 40; im Druck.

Eingegangen: 10. Juni 1960.