
BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A/Band 28

Peter Dulski

Spurenanalyse als Hilfsmittel bei der geochemischen
Untersuchung der Genese bolivianischer Sn-Lagerstätten



Berlin 1980

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A: Geologie und Paläontologie · Reihe B: Geophysik · Reihe C: Kartographie

D 83

Herausgegeben von geowissenschaftlichen Instituten
der Freien und der Technischen Universität Berlin
und der Technischen Fachhochschule Berlin

Schriftleitung:

Dr. G. Pöhlmann (TFH), Dr. J. Pohlmann (FU)
Dr. H. Seyfried (TU)

Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren allein verantwortlich

ISBN 3-49600 213-1

© 1980 by DIETRICH REIMER VERLAG IN BERLIN

Berliner geowiss. Abh.	(A)	28	79 S.	30 Abb., 37 Tab.	Berlin 1980
------------------------	-----	----	-------	------------------	-------------

Peter Dulski

Spurenanalyse als Hilfsmittel bei der geochemischen
Untersuchung der Genese bolivianischer Sn-Lagerstätten



1980

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

SPURENANALYSE ALS HILFSMITTEL BEI DER GEOCHEMISCHEN
UNTERSUCHUNG DER GENESE BOLIVIANISCHER SN-LAGERSTÄTTEN⁺

von

Peter Dulski⁺⁺

ZUSAMMENFASSUNG

Die Diskussion der Möglichkeiten und Grenzen der Funkenquellenmassenspektrometrie und Neutronenaktivierungsspektrometrie bei der Analyse von Kassiterit-(SnO₂)-Proben hat gezeigt, daß mit Hilfe dieser beiden Methoden routinemäßig 23 Elemente quantitativ bestimmt werden können.

Aus dem Verhalten der Elemente W, Ta, Hf, Nb, Zr, Ga, Fe und Sc in Proben der einzelnen Lagerstätten ist zu erkennen, daß diese Elemente zu einer Deutung der Genese der Vorkommen herangezogen werden können. Ta, Hf, Nb und Zr zeigen die höchsten Gehalte in Kassiteriten pegmatitischen Ursprungs. Zinnsteine aus den hydrothermalen subvulkanischen Lagerstätten im Süden Boliviens sind dagegen im allgemeinen arm an diesen Elementen. W, Ga, Fe und Sc zeigen ein antagonistisches Verhalten.

Kassiterite aus Pegmatiten, Sn-Graniten und deren Seifen zeigen Hf/Zr-Verhältnisse, die im Mittel etwa um den Faktor 10 größer sind als die aus anderen Vorkommen. Im Zuge der Remobilisation scheinen diese Zinnsteine Hf und Zr zu verlieren, wobei die Abnahme von Hf schneller erfolgt als die von Zr. Damit verbunden ist eine Abnahme des Hf/Zr-Verhältnisses. Daneben können diese beiden Elemente durch Wechselwirkungen zwischen hydrothermalen Lösungen und dem Nebengestein in den Lösungen angereichert werden, wobei keine Veränderung im Hf/Zr-Verhältnis zu beobachten ist.

Der Einbau von W in das Kassiteritgitter scheint begrenzt zu werden. Aus dem Verhalten von Zinnsteinen aus verschiedenen Sn-Provinzen in W/Sn-W/Ta-Variationsdiagrammen lassen sich vom Lagerstättentyp abhängige Sättigungsgrenzen für den W-Gehalt in Kassiterit ablesen. Daraus kann geschlossen werden, daß der Einbau von W nicht allein durch kristallchemische Parameter kontrolliert wird. Es wird vermutet, daß die W-Grenzgehalte hauptsächlich durch die unterschiedliche Löslichkeit von Wolframit in der jeweiligen erzbringenden fluiden Phase gekennzeichnet sind.

⁺ Dissertation an der Technischen Universität Berlin

⁺⁺ Anschrift des Verfassers: Dipl.-Ing. Peter Dulski, Arbeitsgruppe C-5, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Glienicke Str. 100, D-1000 Berlin 39

Aus dem Verhalten aller untersuchten bolivianischen Lagerstätten kann geschlossen werden, daß die physikalisch-chemischen Prozesse, die unabhängig vom geologischen Alter zur Erzbildung geführt haben, entscheidende Bedeutung für die Spurenelementverteilung haben. Aufgrund der geochemischen Beobachtungen lassen sich diese Lagerstätten in zwei Gruppen unterteilen, die sich grundlegend in der Art der erzbringenden fluiden Phase unterscheiden.

ABSTRACT

Within the limits of spark source mass spectrometry and neutron activation spectrometry for the analysis of cassiterite(SnO_2) samples, these techniques have been proved to be very useful for routine quantitative analysis of 23 elements.

The significant difference in the content of W, Ta, Hf, Nb, Zr, Ga, Fe and Sc elements in the cassiterite samples obtained from various deposits indicates that these elements might be used for the recognition of the genesis of the mineralizations. Cassiterites of pegmatitic origin show highest values for Ta, Hf, Nb und Zr. The samples of the hydrothermal subvolcanic deposits in southern Bolivia are generally poor in these elements. A different behaviour is exhibited by the elements W, Ga, Fe and Sc, which are high in concentration in the hydrothermal and low in the pegmatitic mineralizations.

Cassiterites isolated from pegmatites, tin granites and their placers show the mean Hf/Zr ratio to be about ten times higher than that obtained from other deposits. The cassiterites seem to loose Hf and Zr during remobilization, but Hf seems to decrease faster than Zr. This ends up with a net decrease in the Hf/Zr ratio in cassiterites. However interactions between hydrothermal solutions and the host rocks may lead to the enrichment of both Hf and Zr in solutions while keeping the Hf/Zr ratio constant.

The incorporation of W into the cassiterite lattice seems to be limited. The variation diagrams W/Sn vs. W/Ta for cassiterite samples from different tin provinces show saturation limits for the W content in cassiterites to be dependent on the type of deposit. This indicates that the incorporation of W is not controlled by crystallochemical parameters alone. It is supposed that the W saturation level in cassiterite is dependent on different solubilities of wolframite in the various ore-bearing fluid phases.

The trace element distribution in the cassiterites from the Bolivian deposits points out, that different physico-chemical processes contribute decisively towards the trace element contents and that these are independent of the geological age. On the basis of geochemical observations, the investigated Bolivian tin deposits can be divided into two groups, which seem to differ basically in the character of their ore-bearing fluid phases.

RESUMEN

La discusión sobre posibilidades y límites de la espectrometría de masas por chispas de radiofrecuencia y de la espectrometría de activaciones de neutrones en el análisis de pruebas casiterita (SnO_2) enseña que rutinariamente con la ayuda de estos dos métodos se puede determinar cuantitativamente 23 elementos.

Por el comportamiento diferente del W, Ta, Hf, Nb, Zr, Ga, Fe y Sc en muestras de diferentes yacimientos se pudo reconocer que estos elementos se los puede utilizar para explicar la génesis de la mineralización. El Ta, Hf, Nb y Zr indican los valores mas altos en las casiteritas de origen pegmatítico. En cambio las casiteritas de origen hidrotermal subvolcánico en el sur de Bolivia son pobres en estos elementos. El W, Ga, Fe y Sc muestran un comportamiento antagónico.

Las casiteritas de pegmatitas, de Sn-greisen y sus placeres indican las relaciones de Hf/Zr cuyo cociente en promedio es aproximadamente el factor 10 que en los otros yacimientos. En el curso de su formación estas casiteritas pierden Hf y Zr, proceso en el que se reduce más rápido el Hf que el Zr, esto implica una reducción de la relación Hf/Zr. Por acciones recíprocas entre las soluciones hidrotermales y la roca adyacente, estos dos elementos en una relación constante de Hf/Zr pueden ser enriquecidos considerablemente.

La incorporación de W en la red de la casiterita parece ser limitada. La variación en el diagrama de W/Sn-W-Ta para ejemplos de casiteritas de las diferentes provincias estañíferas dejan comprobar un límite de saturación referente al porcentaje de W en la casiterita. De aquí se deduce que la incorporación de W no solo sea controlada por parámetros cristalo-químicos sino se supone también que los porcentajes límites de W estén principalmente enmarcados por las solubilidades distintas de la wolframita en la respectiva fase fluida de los diferentes depósitos.

La distribución de los oligoelementos en casiteritas de los yacimientos bolivianos señalan que los diferentes procesos físico-químicos contribuyen decisivamente en la formación de minerales y en el contenido de los elementos trazas y que estos son independientes de la edad geológica. Por observaciones geoquímicas, los yacimientos de Sn bolivianos se dejan dividir en dos grupos diferentes, los que se distinguen fundamentalmente en el carácter de sus depósitos minerales y en su fase fluida.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde im Bereich Kernchemie und Reaktor des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH im Rahmen des Forschungsprojektes "Anwendung nuklearer Analysemethoden für die Erarbeitung geochemischer Kenngrößen für die Exploration von Lagerstätten" angefertigt. Die Anregung zur Bearbeitung bolivianischer Sn-Lagerstätten gab ein im Rahmen des Gemeinschaftsprojekts für Geochemische Lagerstättenforschung des Hahn-Meitner-Instituts, der Technischen Universität Berlin und der Freien Universität Berlin 1976 begonnenes Forschungsprojekt. Als Teilprojekt "Geochemische und minerogenetische Parameter der bolivianischen Sn-W-Lagerstätten" wurde es im Rahmen einer Universitätspartnerschaft in Bolivien auch von der Deutschen Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit gefördert.

Für weitere thematische Anregung und Förderung dieser Arbeit sowie für ständige Hilfsbereitschaft bin ich Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Möller mit großem Dank verpflichtet. Wertvolle Hinweise bekam ich in anregenden Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. H.J. Schneider (FU Berlin), wofür ich herzlich danke.

Die geologische Probennahme erfolgte durch die Geologen Dr. M. Biste, Dr. B. Lehmann und Prof. Dr. H.J. Schneider (alle FU Berlin) sowie durch Dr. H. Gundlach (BGR Hannover) und Dr. A. Villalpando (UMSA La Paz).

Mein herzlicher Dank gilt auch allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Geochemie" im HMI für die große Unterstützung und ständige Bereitschaft zur Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. J. Luck und Dipl.-Ing. W. Szacki für Diskussionen und Beiträge zur Durchführung der Arbeiten auf dem Gebiet der Funkenquellenmassenspektrometrie und Dipl.-Math. J. Bürstenbinder für die große Unterstützung bei der rechnerischen Auswertung der Experimente. Weiterhin möchte ich mich bei Frau G. Wolters für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Möller und Herrn Prof. Dr. G. Schulze danke ich für ihre Tätigkeit als Berichter.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	5
2.	GEOLOGIE DER LAGERSTÄTTEN UND PROBENBESCHREIBUNG.....	6
2.1	Lage und geologische Stellung der untersuchten Lagerstätten.....	6
2.2	Allgemeine Probenbeschreibung und Probenvorbereitung.....	6
3.	METHODIK.....	8
3.1	Neutronenaktivierungsspektrometrie (NAS).....	8
3.1.1	Grundlagen der Neutronenaktivierungsspektrometrie.....	9
3.1.2	Probenvorbereitung.....	10
3.1.3	Bestrahlung und Messung.....	10
3.1.4	Beurteilung des Analyseverfahrens.....	11
3.2	Funkenquellenmassenspektrometrie (SSMS, spark source mass spectrometry).....	14
3.2.1	Grundlagen des Verfahrens.....	15
3.2.2	Probenvorbereitung.....	16
3.2.3	Experimentelle Durchführung.....	16
3.2.4	Auswertungsverfahren.....	17
3.2.5	Blindwertbestimmung.....	19
3.2.5.1	Blindwerte durch Oberflächenverunreinigungen.....	19
3.2.5.2	Memory-Effekt.....	20
3.2.5.3	Blindwert durch das Material der Quellenauskleidung.....	20
3.2.5.4	Blindwert durch Verunreinigungen im Leitelement.....	21
3.2.6	Interferenzen im Massenspektrum von Kassiterit.....	21
3.2.6.1	Interferenzen durch einfach geladene Ionen.....	21
3.2.6.2	Interferenzen durch mehrfach geladenen Ionen.....	22
3.2.6.3	Interferenzen durch Cluster und Molekülionen.....	23
3.2.7	Reproduzierbarkeit.....	25
3.2.7.1	Reproduzierbarkeit der Schwärzungsmessungen.....	26
3.2.7.2	Reproduzierbarkeit des gesamten Analysevorganges.....	27
3.2.8	Relative Empfindlichkeitsfaktoren.....	29
4.	GEOCHEMIE.....	30
4.1	Das Verhalten einzelner Elemente.....	31
4.1.1	Zirkon und Hafnium.....	31
4.1.2	Titan.....	41
4.1.3	Niob und Tantal.....	46
4.1.4	Wolfram.....	47
4.1.5	Fraktionierung zwischen den Elementen W - Sn - Ta.....	47
4.1.6	Gallium.....	52
4.1.7	Eisen.....	52
4.1.8	Scandium.....	52
4.2	Diskussion zur Genese der Ganglagerstätte Chojlla.....	53
4.3	Betrachtungen zum Einbau von Fremdionen in das Kassiteritgitter.....	57
4.4	Interpretation der geochemischen Ergebnisse in Hinblick auf die Genese der Kassiterit-Lagerstätten der brasilianisch-bolivianischen Sn-Provinz.....	58
5.	LITERATURVERZEICHNIS.....	61

Anhang:

Liste der analysierten Proben (Tab. I - X)

Analysedaten der Kassiterit-Proben (Tab. XI - XX)

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Methoden der Spurenelementanalyse finden in zunehmendem Maße Eingang in die Geochemie. Die analytische Geochemie beschränkt sich dabei aber nicht allein auf die Erfassung der Spurenelemente sondern betrachtet auch deren Beziehung zu den Hauptelementen und damit zum Gesamtchemismus der Mineralbildung (SCHROLL, 1975). So ist unter anderem die Charakterisierung von Mineralen und Gesteinen über Fraktionierungen zwischen den in ihnen vorkommenden Spurenelementen möglich. MÜLLER (1976, 1977, in Vorbereitung) und Mitarbeiter entwickelten z.B. ein geochemisches Modell, das die Deutung der Genese von Ca-Mineralen anhand der Fraktionierung der Seltenerdelemente (La und Lanthaniden) erlaubt.

Um Zusammenhänge zwischen der Genese von Sn-Erzen und Spurenelementfraktionierungen in diesen Proben zu erkennen, sollte die Spurenelementverteilung in Kassiteriten (SnO_2) bolivianischer Lagerstätten ermittelt werden. Bolivien bot sich als Untersuchungsgebiet an, weil dort zahlreiche gut aufgeschlossene Lagerstätten unterschiedlichster Genese zugänglich sind.

Obwohl die bolivianische Sn-Provinz (AHLFELD, 1967) geologisch gut untersucht ist (AHLFELD, 1941; KELLY, 1970; TURNEAURE, 1971; SCHNEIDER, 1977; LEHMANN, 1979), existiert nur eine geringe Zahl von Analysen von Spurenelementgehalten in Kassiterit und von Versuchen, die Spurenelementmuster mit den beobachteten Mineralparagenesen in Beziehung zu setzen.

SCHRÜCKE (1955) fand durch Vergleich von Kassiterit-Proben aus unterschiedlichen Sn-Provinzen, daß keine lagerstättentypischen Elemente (ohne Berücksichtigung der Paragenese) festzustellen sind. Bestimmte Elementvergesellschaftungen können jedoch für Kassiterite bestimmter Lagerstättenprovinzen kennzeichnend sein.

FESSER (1968) führte die erste umfangreiche Untersuchung über Spurenelemente in Kassiteriten Boliviens durch. Die Zusammenfassung seiner Ergebnisse zeigt, daß Nb und Ta ihre höchsten Werte in den mesozoischen Zinnsteinen der Cordillera Real einnehmen und zu Lagerstätten mit sinkender Bildungstemperatur abnehmen. Ga zeigt ein antagonistisches Verhalten.

WOLF (1972) konnte an 62 Kassiterit-Proben aus 29 bolivianischen Sn-Lagerstätten zeigen, daß die Spurenelementgeochemie der Zinnsteine in erster Linie vom Typ der Zinnerz-Formation abhängt und nicht, oder nur indirekt durch die Paragenese, von der Altersstellung und Bildungstiefe. Die von FESSER (1968) beobachtete Abnahme der Nb-Gehalte und Zunahme der Ga-Gehalte von den plutonischen Lagerstätten im Norden zu den überwiegend subvulkanischen Lagerstätten im Zentralteil und im Süden der Zinnprovinz konnte von WOLF (1972) bestätigt werden.

Um herauszufinden welche Elemente bei der Mineralisation von Kassiterit zur Deutung der Genese herangezogen werden können, müssen möglichst umfassende Analysen durchgeführt werden. Dafür bieten sich die Multielementverfahren Funkenquellenmassenspektrometrie und Neutronenaktivierungsspektrometrie an. Beide Verfahren ermöglichen die simultane Bestimmung vieler Elemente bei hohen Nachweisempfindlichkeiten. Da die SnO_2 -Matrix wegen der vielen Sn-Isotope und der zu erwartenden Matrixaktivität in beiden Methoden zahlreiche analytische Probleme aufwirft, wird im analytischen Teil der Arbeit eine Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen dieser Verfahren bei der Analyse von Kassiterit-Proben durchgeführt.

Aus den Ergebnissen der Spurenanalyse soll das Verhalten einzelner Elemente unter Berücksichtigung der Genese und des geologischen Alters der Lagerstätten diskutiert werden. Ober Elementverhältnisse zwischen Elementen, die sich in den unterschiedlichen Lagerstättentypen signifikant unterscheiden, sollen Kenngrößen entwickelt werden, die zur Deutung der Genese von Kassiteritlagerstätten herangezogen werden können. Anhand dieser Kenngrößen wird der Versuch unternommen, die Herkunft des Mineralbestandes der bolivianischen Sn-Provinz abzuleiten. Ein Vergleich der für Bolivien herausgearbeiteten Ergebnisse mit denen anderer Sn-Provinzen soll zeigen inwieweit die Mechanismen der Sn-Mineralisation Allgemeingültigkeit besitzen.

2. GEOLOGIE DER LAGERSTATTEN UND PROBENBESCHREIBUNG

2.1 Lage und geologische Stellung der untersuchten Lagerstätten

Untersuchungsobjekt waren Kassiterite (SnO_2) verschiedener Lagerstätten der brasilianisch-bolivianischen Zinnprovinz. Abbildung 1 zeigt das Untersuchungsgebiet und die Lage der beprobten Lagerstätten. Unter dem Gesichtspunkt der geotektonischen Stellung und des geologischen Alters des Nebengesteins unterteilt SCHNEIDER (1977) die Lagerstätten in vier Hauptgruppen, die durch auftretende Paragenesen und die Form der Erzkörper charakterisiert werden.

- Gruppe I: Präkambrische Zinn-Granite (Greisen) und zinnführende Pegmatite der Provinz Rondonia (Brasilianischer Schild). Sie werden gekennzeichnet durch die Paragenese mit Nb und Ta führenden Mineralien, was allgemein in präkambrischen Zinggürteln beobachtet wird (SCHUILING, 1967).
- Gruppe II: Schichtgebundene Zinn-Mineralisationen in silurischen Quarziten (Catavi und Llallagua Formation), die altpaläozoischen Schieferserien zwischengeschaltet sind, sogenannte "Mantos". Ihre paragenetische Monotie im nördlichen Teil der Cordillera Real (Quarz, Turmalin, Kassiterit, Zirkon und Eisen-Mineralie) deutet auf ein Entstehen durch Aufarbeitung fossiler Seifen hin. Die komplexen sulfidischen Paragenesen des südlichen Teils können ihren Ursprung in speziellen marinen Faziesbedingungen (euxinische Fazies) haben.
- Gruppe III: In engem Zusammenhang mit mesozoischen Intrusivkörpern treten die typischen Ganglagerstätten der Cordillera Real auf. Sie zeigen eine große paragenetische Vielfalt (z.B. Zinkblende, Chalcopyrit, Wolframit, Scheelit, Stannit und Bismutit).
- Gruppe IV: Diese Gruppe schließt alle Mineralisationen ein, die mit dem spättertiären Magmatismus und Subvulkanismus verknüpft sind. Sie kann in drei Untergruppen unterteilt werden (SCHNEIDER, in Vorbereitung).
- IVa: Im oberen Oligozän/unteren Miozän treten granitische Intrusionen in der Cordillera Quimsa Cruz und Santa Vera Cruz auf. Mit ihnen sind Gangschwärme sulfischer und oxidischer Paragenesen assoziiert (ähnlich wie Gruppe III).
- IVb: Südlich davon treten quarz-latitische bis rhyodazitische Intrusivkörper auf, die intensive hydrothermale Umsetzungserscheinungen zeigen. Die Zinn-Mineralisationen treten in feinverteilten Erzkörpern ("tin-porphyrries") und teilweise in Gangschwärmen auf.
- IVc: Weiter im Süden herrscht ein subvulkanischer Lagerstättentyp vor, der die klassische "telescoped" Paragenese Kassiterit/Wolframit sowie Sb-Ag-Sulfide zeigt. Bedeutsam sind diese Lagerstätten deshalb auch wegen der großen Silbervorkommen. Es treten subvulkanisch mineralisierte "breccia pipes" bis Gangschwärme auf.

Neben den Kassiteriten der brasilianisch-bolivianischen Zinnprovinz wurden zum Vergleich Kassiterite aus anderen Regionen untersucht. In der Tabelle 1 sind alle Lagerstätten, die Untersuchungsobjekt der vorliegenden Arbeit waren, aufgeführt.

2.2 Allgemeine Probenbeschreibung und Probenvorbereitung

Die Probenahme erfolgte durch Geologen des Instituts für angewandte Geologie der Freien Universität Berlin, Dr. Villalpando (Universidad Major de San Andres, La Paz/Bolivien) sowie Dr. Gundlach (Bundesanstalt für Geologie und Rohstoffe, Hannover).

Das Probenmaterial wurde in Form von kleinen bis größeren Kristallen (bis zwei Zentimeter Durchmesser) und als Pulver angeliefert. Kassiterite, die nur sehr feinverteilt im Nebengestein auftraten, sind von den

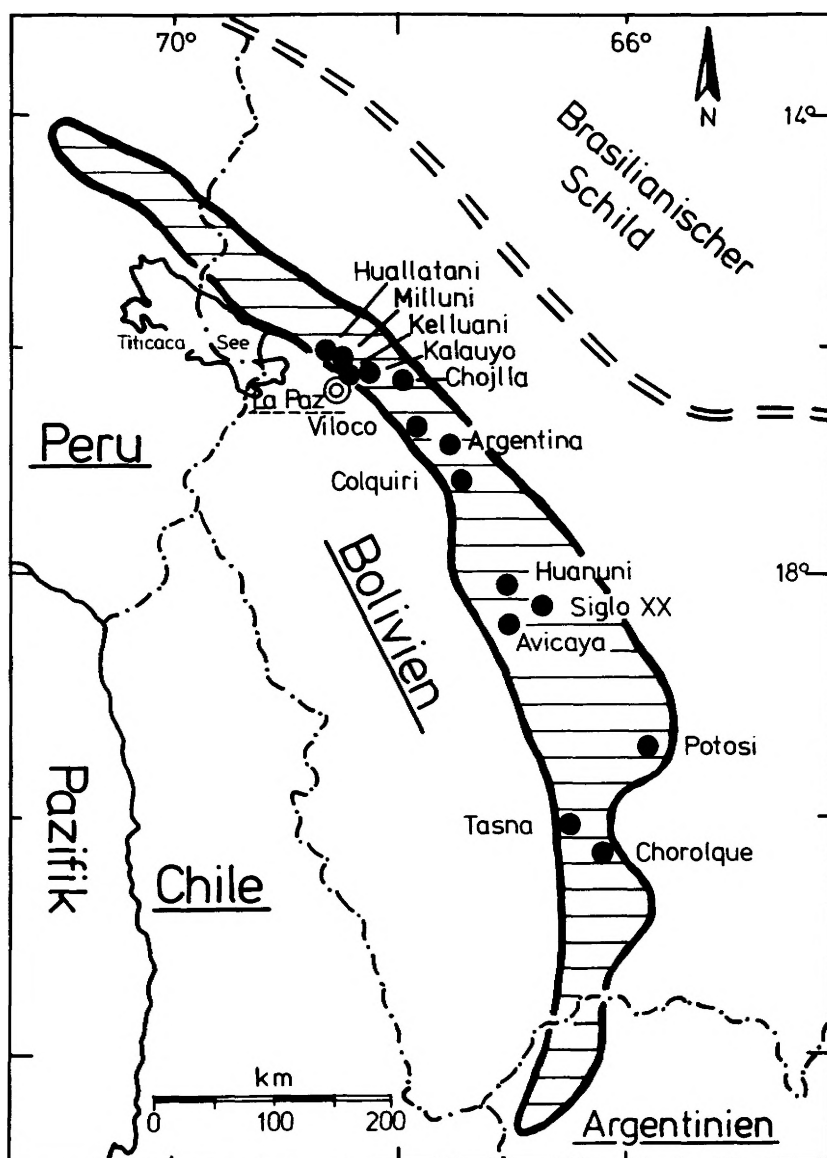


Abb. 1: Lage der untersuchten Lagerstätten der brasilianisch-bolivianischen Zinnprovinz (○ Zinnürtel; ● Lagerstätten)

Geologen durch Schweretrennung separiert worden.

Um makroskopische Fremdeinschlüsse von den Kassiteriten abzutrennen, wurden die Proben in einem Achatmörser grob zerkleinert und unter dem Stereomikroskop ausgelesen. Kontaminationen durch Abrieb im Achatmörser können dabei vernachlässigt werden (BERGHOLZ, 1978). Anschließend wurden die isolierten Kassiterit-Proben in einer Retsch-Mikroschnellmühle mit Borcarbid-Mahlgarnituren zweimal sechs Minuten gemahlen. Es wurden Mahlgarnituren aus Borcarbid verwendet, da es wegen seiner großen Härte nur geringen mechanischen Abrieb hat und außerdem sehr rein herstellbar ist. Als mögliche Kontaminationen sind nur Bor und Kohlenstoff zu berücksichtigen. Das Maximum der Korngrößenverteilung lag nach den beschriebenen Vorbereitungsgängen bei (10 - 20) μm .

Um eine möglichst große Zahl von Elementen im Kassiterit quantitativ zu bestimmen, wurden die Proben mit Hilfe von zwei Multielementverfahren, der Funkenquellenmassenspektrometrie (SSMS) und der Neutronenaktivierungsspektrometrie (NAS), analysiert. Die methodenspezifische Weiterverarbeitung des vorbereiteten Probenmaterials wird bei der Beschreibung des entsprechenden Analysenverfahrens angegeben (3.1.2 u. 3.2.2).

Laufende Nummer	Lagerstätte bzw. Fundort	Gruppe (siehe 2.1)	Zahl der Proben
Südamerika			
1	Rondonia Brasilien	I	15
2	Kelluani] II	23
3	Farellone		2
4	Huallatani		2
5	Kalauyo		2
6	Chojlla		13
7	Milluni] III	2
8	Colquiri] IVa	2
9	Viloco		4
10	Argentina		6
11	Huanuni		14
12	Siglo XX] IVb	12
13	Avicaya		1
14	Tasna] IVc	3
15	Potosi		7
16	ChoroIque		12
Afrika			
17	Leeuw Poort] RSA	2
18	Rooiberg		2
19	Zaaiplaats		4
20	Uis Mine		5
21	Choma District	Namibia	1
22	Katumba	Sambia	1
23	Kailo/Maniema	Ruanda	1
24	Mitwaba] Zaire	1
25	Manono		1
Asien			
26	Kinta-valley	Malaysia	2
27	Phuket	Thailand	1
Australien			
28	Aberfoyle Rossarden/Tasmanien] Australien	3
29	Johnston Mine/W. Australien		1
Europa			
30	Pt. San Vitoria/Sardinien	Italien	10
31	Hemerdon Mine	England	2
32	Zinnwald] DDR	2
33	Altenberg		1
34	Schlackenwald		CSSR

Tab. 1: Liste der untersuchten Lagerstätten

3. METHODIK

3.1 Neutronenaktivierungsspektrometrie (NAS)

Die Neutronenaktivierungsspektrometrie entwickelte sich in den letzten Jahren zu einer überaus nützlichen Multielementmethode in der geochemischen Analytik (DULSKI, 1975). Lediglich bei der Analyse von Erzen treten aufgrund der zum Teil sehr hohen Matrix-Aktivitäten und den daraus resultierenden Interferenzen Probleme auf, die die Einsatzmöglichkeiten der NAS für diesen Bereich einschränken. So sind zum Beispiel vom Profildienst der Zentralstelle für Atomenergie Dokumentation (ZAED) im Zeitraum von 1971 bis 1978 nur zwei Publikationen gefunden worden, in denen die Analyse von Kassiterit behandelt wurde (BOWEN,

1971; DJOJOSUBROTU, 1973).

3.1.1 Grundlagen der Neutronenaktivierungsspektrometrie

Das Grundprinzip der Neutronenaktivierungsspektrometrie (DE SOETE, 1972) besteht in der Erzeugung von Radionukliden durch Beschuß stabiler Nuklide mit thermischen, epithermischen und schnellen Neutronen. Die entstehenden Radionuklide besitzen spezifische Kerneigenschaften, die sich in ihrer Halbwertszeit sowie Art und Energie ihrer Strahlung äußern. Die zum Zeitpunkt der Messung auftretende Aktivität Λ hängt von physikalischen Parametern ab, wie Eigenschaften des Target- und Produktnuklides, der Bestrahlungseinrichtung sowie der Bestrahlungszeit t_B und der Abklingzeit t_A . Den mathematischen Zusammenhang zwischen diesen Größen zeigt Gleichung (1):

$$\Lambda = \phi \cdot \sigma \cdot N \cdot [1 - \exp(-\lambda \cdot t_B)] \cdot \exp(-\lambda \cdot t_A). \quad (1)$$

In dieser Aktivierungsgleichung bedeuten:

- Λ = Aktivität zum Zeitpunkt der Messung [tps]
- ϕ = Neutronenflußdichte der Bestrahlungsquelle [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$]
- σ = Wirkungsquerschnitt [barn; 1 barn = 10^{-24} cm^2]
- λ = Zerfallskonstante des Produktnuklides [s^{-1}]
- t_B = Bestrahlungszeit [s]
- t_A = Abklingzeit [s]
- N = Teilchenzahl des Targetnuklides.

Bei der Bestrahlung mit thermischen oder epithermischen Neutronen ($E_n < 1 \text{ keV}$) laufen bevorzugt (n,γ) -Reaktionen ab (KRUGER, 1971). Mit wachsender Energie E_n der Neutronen nimmt jedoch die (n,γ) -Reaktionsausbeute wegen der $1/v$ -Abhängigkeit (v = Geschwindigkeit der Neutronen) des Wirkungsquerschnittes σ ab. Gleichzeitig wächst aber im Bereich der schnellen Neutronen die Ausbeute an (n,p) -, (n,α) - und $(n,2n)$ -Reaktionsprodukten, die durch Schwellwertreaktionen erzeugt werden. Dadurch kann der Nachweis der (n,γ) -Reaktionsprodukte erheblich gestört werden. Die Bestrahlung erfolgt deshalb im allgemeinen an einem Ort im Reaktor, an dem das Verhältnis von thermischen zu schnellen Neutronen möglichst groß ist.

Nach Gl. (1) ist es prinzipiell möglich, ein Element durch Messung der Aktivität nach der Bestrahlung quantitativ zu bestimmen, wenn alle anderen Parameter bekannt sind. In den meisten Fällen ist jedoch zumindest der Wirkungsquerschnitt σ wegen seiner Targetnuklid-spezifischen funktionellen Abhängigkeit von der Neutronenenergie E_n , nicht hinreichend genau zu bestimmen. Deshalb wird in der quantitativen Spurenanalyse über die Neutronenaktivierungsspektrometrie im allgemeinen nach der Relativmethode vorgegangen. Bei diesem Verfahren werden Proben zusammen mit Standardsubstanzen unter identischen Bedingungen bestrahlt. Später werden elementspezifische Aktivitäten von Proben und Standards unter gleicher Meßgeometrie bestimmt und miteinander verglichen. Die Berechnung des Gehalts der Probe an dem zu bestimmenden Element erfolgt nach Gleichung (2) über die ermittelten Impulsraten I , die ihrerseits den induzierten Aktivitäten proportional sind:

$$m_P = m_S \cdot \frac{I_P}{I_S} \cdot \exp[\lambda \cdot (t_{A,P} - t_{A,S})], \quad (2)$$

mit

- m_P $\hat{=}$ Masse des zu bestimmenden Elementes in der Probe [μg]
- m_S $\hat{=}$ Masse des zu bestimmenden Elementes im Standard [μg]
- I_P $\hat{=}$ Impulsrate des zu bestimmenden Elementes in der Probe [Ips]
- I_S $\hat{=}$ Impulsrate des zu bestimmenden Elementes im Standard [Ips]
- $t_{A,P}$ $\hat{=}$ Abklingzeit der Probe [s]
- $t_{A,S}$ $\hat{=}$ Abklingzeit des Standards [s].

Der große Vorteil dieses rechnerisch sehr einfachen Verfahrens ist darin zu sehen, daß die genaue Kenntnis der die Aktivität bestimmenden Parameter nicht notwendig ist. Gl. (2) zeigt aber auch ganz deutlich, daß sich bei Anwendung dieser Methode Fehler bei der Standardpräparation bzw. der quantitativen Analyse der Standardsubstanzen direkt auf das Analyseergebnis auswirken und zu systematischen Fehlern führen.

Fehler bei der quantitativen Bestimmung nach dem Relativverfahren können aber auch dadurch entstehen, daß sich Standards und Proben in ihrer Matrixzusammensetzung stark unterscheiden. Durch Verwendung von Standardmaterialien, die in ihrer chemischen Zusammensetzung mit den Proben vergleichbar sind, kann ein großer Teil der Fehlerquellen stark eingeschränkt werden, wie unterschiedliche Selbstabschirmung (RANDLE, 1974) der γ -Strahlung in Probe und Standard sowie Unterschiede in Peakform und Untergrund für identische γ -Linien in Probe und Standard.

3.1.2 Probenvorbereitung

Kassiterit-Proben

Das in Abschnitt 2.2 beschriebene Mahlgut wurde ohne weitere Vorbereitung für die Neutronenaktivierungsspektrometrie eingesetzt. Ca. 100 mg der Probensubstanz wurden in metallfrei gezogene Quarzampullen (Suprasil) eingewogen und abgeschmolzen. Die Einfüllhöhe betrug für alle Proben etwa 1 cm, um eine einheitliche Geometrie zu gewährleisten.

Standards

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß Kassiterite unter anderem auch Gallium und Wolfram in unterschiedlichen Gehalten enthalten. Da zur Zeit der Durchführung dieser Arbeit kein Multielementstandard zur Verfügung stand, der diese Elemente in sicher nachweisbaren Gehalten enthielt, mußten entsprechende Standardlösungen hergestellt werden. Die Präparation wurde in Anlehnung an KOCH (1974) durchgeführt. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. (Fa. Merck, Darmstadt) wurde im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,470 g davon wurden in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst und mit HNO_3 suprapur leicht angesäuert. Der W- und Na-Gehalt der Lösung betrug

$$\begin{aligned} &2,74 \times 10^{-4} \text{ g W/g Lösung} \\ &6,86 \times 10^{-5} \text{ g Na/g Lösung} \end{aligned}$$

0,182 g Ga (6-9; Spex Industries, USA) wurden unter leichtem Erhitzen in 1 : 1 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ bidest. gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der Ga-Gehalt der Lösung betrug

$$1,95 \times 10^{-4} \text{ g Ga/g Lösung.}$$

Von den beiden Standardlösungen wurden nacheinander jeweils 50 μl in eine Quarzampulle eingewogen, im Trockenschrank bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und abgeschmolzen.

Als weitere Standards wurden der Granit G-2 und der Andesit AGV-1 des USGS (United States Geological Survey) sowie reines SnO_2 -Pulver (Spex Industries, USA) verwendet. Ein Kassiterit-Standard stand nicht zur Verfügung.

3.1.3 Bestrahlung und Messung

Die Bestrahlungen wurden in der Hilfsvorrichtung des Forschungsreaktors BER II im Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH bei Neutronenflußdichten ϕ_{therm} zwischen 3×10^{12} und $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Das Verhältnis der thermischen zu epithermischen bzw. schnellen Neutronen beträgt in diesen Positionen

$$\frac{\phi_{\text{therm}}}{\phi_{\text{epitherm}}} \approx 70 \quad \frac{\phi_{\text{therm}}}{\phi_{\text{schnell}}} > 10^3$$

Wegen der stark unterschiedlichen Halbwertszeiten (HWZ) der Produktnuklide wurden zwei Serien von Bestrahlungen mit unterschiedlichen Bestrahlungszeiten t_B vorgenommen. Die Messung der γ -Aktivität der Proben

erfolgte nach zwei verschiedenen Abklingzeiten t_A , deren Wahl ebenfalls in den unterschiedlichen Halbwertzeiten der Produktnuclide begründet ist. Tabelle (2) zeigt die auf diese Weise quantitativ bestimmbar Elemente, die zur Messung herangezogenen Produktnuclide sowie die Bestrahlungs- und Meßdaten.

Element	Produkt-nuklid	γ -Energie ¹⁾ [MeV]	HWZ ¹⁾ [h]	t_B [h]	t_A [h]	Meßzeit [s]
Na	Na-24	1,369	15,0	5	1	2000
		1,732	15,0	5	1	2000
Ga	Ga-72	0,630	14,0	5	1	2000
		0,834	14,1	5	1	2000
W	W-187	1,051	14,1	5	1	2000
		0,480	24,0	5	1	2000
Sc	Sc-46	0,618	24,0	5	1	2000
		0,686	24,0	5	1	2000
Fe	Fe-59	0,889	2014,	100	28	7000
		1,121	2014,	100	28	7000
Sn	Sn-113	1,099	1070,	100	28	7000
		1,292	1070,	100	28	7000
Sb	Sb-125	0,255	2760,	100	28	7000
		0,392	2760,	100	28	7000
Hf	Hf-181	0,823	230,	100	28	7000
		0,428	24265,	100	28	7000
Ta	Ta-182	0,464	24265,	100	28	7000
		0,482	1020,	100	28	7000
		1,189	2760,	100	28	7000
		1,221	2760,	100	28	7000
		1,231	2760,	100	28	7000

¹⁾ ERDTMANN, 1973)

Tab. 2: Ober die NAS quantitativ bestimmte Elemente mit den für die Analyse herangezogenen Produkt-nukliden, γ -Energien, Halbwertzeiten (HWZ), Bestrahlungszeiten (t_B), Abklingzeiten (t_A) und Meßzeiten.

Ober einen automatischen Probenwechsler (Kapazität 50 Proben) wurden die Proben vor einen koaxialen Ge(Li)-Detektor (CANBERRA, USA) gebracht, der für Photonen der Energie 1,3325 (Co-60) eine Halbwertbreite von 1,76 keV, eine relative γ -Ausbeute von 17 % (bezogen auf 3" x 3" NaJ(Tl) in 25 cm Abstand als Punktquelle) sowie ein Peak-zu-Compton-Verhältnis von 48 : 1 besitzt. Die Meßposition wurde dabei so gewählt, daß die aktivste Probe einer Meßserie eine Totzeit ≤ 30 % besaß. Die Detektorsignale wurden in einem laudungsempfindlichen Vorverstärker (CANBERRA 2001) verstärkt und in einem Hauptverstärker (CANBERRA 2010) geformt und nochmals verstärkt. Diese Signale wurden in einem 100 MHz Analog-Digital-Konverter (mit Analy= sator totzeitkorrektur; Konversionszeit = $9,76 \times 10^{-6}$ s) analysiert und entsprechend ihrer γ -Energie in 4096 Kanälen eines Vielkanalanalysators (CANBERRA 8100 bzw. CANBERRA 8180) gespeichert. Es wurde der Bereich bis $E_\gamma = 2$ MeV aufgenommen. Nach Ende der aktiven Meßzeit wurden die Spektren auf ein IBM-kompatibles Magnetband (PERTEC, 9-Spur, codiert) geschrieben. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach dem hauseigenen Programmsystem SPECI (BRATTER, 1976) und nach dem in der Arbeitsgruppe C-5 des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH entwickelten System QUANTA (SCHLEY, in Vorbereitung).

3.1.4 Beurteilung des Analyseverfahrens

Wegen der großen Zahl von Kassiteritproben mit zum Teil nur sehr geringen Probenmengen war es nicht möglich, alle Proben mehrfach zu bestrahlen und zu messen. Um trotzdem Aussagen über die Güte der Analysewerte machen zu können, wurden die statistischen Untersuchungen an geologischen Multielement-Standards sowie an den hergestellten Einzelstandards durchgeführt.

Bei der 100-Stunden-Bestrahlung enthielten neun Bestrahlungsbüchsen zwei G-2-Proben und drei Bestrahlungsbüchsen jeweils eine G-2- und eine AGV-1-Probe, so daß immer ein Standard als Probe gegen den zweiten Standard ausgewertet werden konnte. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (3) und (4) aufgeführt. Diese Tabellen enthalten neben den Meßwerten mit den Fehlern der Zählstatistik weiterhin die nach DOERFEL (1966)

Probe	Sc		Fe [%]		Hf	Ta		
	0,899 MeV	1,120 MeV	1,099 MeV	1,292 MeV	0,482 MeV	1,089 MeV	1,221 MeV	1,231 MeV
151/G-2	3,79±0,01	3,77±0,01	1,87±0,01	1,88±0,01	8,47±0,05	0,97±0,05	0,87±0,03	0,95±0,06
153/G-2	3,75±0,01	3,73±0,01	1,89±0,01	1,91±0,01	7,96±0,05	0,75±0,05	0,90±0,04	0,95±0,08
653/G-2	3,72±0,01	3,73±0,02	1,85±0,01	1,87±0,01	8,20±0,08	0,99±0,06	1,03±0,05	0,92±0,08
147/G-2	3,74±0,01	3,76±0,01	1,87±0,01	1,90±0,01	7,96±0,07	0,98±0,08	0,86±0,05	0,9 ±0,1
139/G-2	3,74±0,02	3,72±0,02	1,87±0,01	1,85±0,01	8,5 ±0,1	0,85±0,09	0,85±0,06	0,8 ±0,1
148/G-2	3,54±0,01	3,52±0,01	1,78±0,01	1,76±0,01	8,06±0,06	0,76±0,06	0,87±0,04	0,87±0,09
157/G-2	3,67±0,01	3,69±0,01	1,83±0,01	1,83±0,01	8,36±0,06	0,94±0,07	0,94±0,04	1,2 ±0,1
159/G-2	3,68±0,01	3,69±0,01	1,85±0,01	1,83±0,01	8,26±0,07	0,90±0,08	0,88±0,05	1,0 ±0,1
652/G-2	3,66±0,02	3,69±0,02	1,83±0,01	1,85±0,01	8,51±0,09	0,78±0,09	1,07±0,08	0,8 ±0,1
$\bar{x} \pm s$	3,70±0,07	3,70±0,07	1,85±0,03	1,85±0,05	8,3 ±0,2	0,9 ±0,1	0,92±0,08	0,9 ±0,1
σ [%]	1,5	1,5	1,4	1,9	2,1	8,6	6,7	10,0
Literaturwert	3,70 ¹⁾		1,85 ¹⁾		8,3 ²⁾	0,91 ¹⁾		
Nachweisgrenze	0,02	0,01	0,007	0,006	0,1	0,2	0,1	0,2

(¹⁾ FLANAGAN, 1972; ²⁾ SCHLEY, 1978)

Tab. 3: Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Analyseverfahrens durch neun unabhängige Bestimmungen des Standards G-2.

Probe	Sc		Fe [%]		Hf	Ta		
	0,889 MeV	1,120 MeV	1,099 MeV	1,292 MeV	0,482 MeV	1,089 MeV	1,221 MeV	1,231 MeV
885/AGV-1	12,7±0,03	12,8±0,03	4,60±0,01	4,54±0,02	5,06±0,05	0,91±0,05	0,89±0,03	0,76±0,06
886/AGV-1	12,7±0,04	12,6±0,1	4,57±0,02	4,57±0,02	4,99±0,06	0,93±0,08	0,96±0,05	1,0 ±0,1
887/AGV-1	12,7±0,04	12,8±0,04	4,60±0,02	4,61±0,03	5,23±0,07	0,99±0,09	0,94±0,05	1,0 ±0,1
$\bar{x} \pm s$	12,7±0	12,7±0,1	4,59±0,02	4,57±0,04	5,1 ±0,1	0,94±0,04	0,93±0,04	0,9 ±0,1
Literaturwert	12,0 ¹⁾		4,73 ¹⁾		5,2 ¹⁾	0,90 ¹⁾		
Nachweisgrenze	0,02	0,01	0,01	0,01	0,2	0,2	0,1	0,3

(¹⁾ ABBEY, 1977)

Tab. 4: Überprüfung der Richtigkeit des Analyseverfahrens durch drei unabhängige Bestimmungen des Standards AGV-1.

für die Beurteilung der Analysenwerte notwendigen Daten, wie

$$\text{Mittelwert} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (3)$$

$$\text{Standardabweichung} \quad s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (4)$$

$$\text{relatives Vertrauensintervall des Mittelwertes} \quad \sigma = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{t(P, f)}{\sqrt{n}} \cdot s \cdot \frac{100\%}{\bar{x}}. \quad (5)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

- x_i = Wert der Einzelmessung
- n = Anzahl der Einzelmessungen
- P = Wahrscheinlichkeit der Reproduzierbarkeit
- f = $n-1$ = Zahl der Freiheitsgrade
- t = Wert aus der t-Verteilung für gegebenes P und f .

Tabelle (3) ist zu entnehmen, daß das relative Vertrauensintervall σ des Mittelwertes \bar{x} für die Elemente Hf, Fe und Sc unter zwei Prozent liegt ($P = 0,95$; $f = 8$; $t = 2,31$) und für Ta ca. acht Prozent beträgt. Die schlechtere Reproduzierbarkeit beim Ta ist darauf zurückzuführen, daß der Ta-Gehalt im G-2 relativ gering ist ($0,91 \mu\text{g/g}$). Ein Vergleich mit den Fehlern der Zählstatistik zeigt, daß diese für die Elemente Hf, Fe und Sc, deren Gehalte im G-2 erheblich über der Nachweisgrenze liegen, vernachlässigbar sind. Die Reproduzierbarkeit wird allein durch Fehler bei der Probenvorbereitung (Wägefehler, Inhomogenitäten im Standard), während der Bestrahlung (Flußgradient) und Messung (Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie) sowie bei der Auswertung (systematische Fehler, die durch das Auswerteprogramm auftreten) bestimmt. Beim Ta dagegen dominiert der Fehler der Zählstatistik.

Tabelle (4) zeigt den Vergleich der drei unabhängigen Bestimmungen des Standards AGV-1 mit in der Literatur (ABBEY, 1977) veröffentlichten Daten. Die sehr gute Übereinstimmung der Werte bestätigt die Richtigkeit der Methode.

Bei der Angabe der Fehler der Einzelmessung wurde so verfahren, daß relative Fehler von $\rho = 2\%$ angenommen werden, sofern die Zählstatistik keine größeren Werte liefert. Anderenfalls werden die Fehler der Zählstatistik herangezogen. Das Vertrauensintervall Δx des Einzelwertes x berechnet sich dann nach DOERFEL (1966) gemäß Gleichung (6) zu:

$$\Delta x = t \cdot s. \quad (6)$$

Bei der Kurzbestrahlung ($t_B = 5 \text{ h}$) wurden für die quantitative Auswertung hergestellte Standardlösungen verwendet. Um auch Aussagen über die Güte dieser Messungen machen zu können, wurden elf Proben dieser Standards gemeinsam in einer Bestrahlungsbüchse bestrahlt. Zehn dieser Proben wurden durch Vergleich mit der elften Probe ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle (5) zusammengefaßt.

Tabelle (5) ist zu entnehmen, daß das relative Vertrauensintervall δ des Mittelwertes \bar{x} zwischen 2,7 und 4,3 liegt ($P = 0,95$, $t = 2,26$). Die Fehler der Zählstatistik sind im allgemeinen kleiner. Ausnahmen bilden die in der Intensität etwas schwächeren Peaks von Ga und Na bei 1,051 MeV bzw. 1,732 MeV. Neben den bereits bei der Diskussion der Langzeitbestrahlung erwähnten Fehlerquellen, ist als Hauptursache für die Streuung der Meßwerte die Präparation der Standardproben anzusehen (z.B. Wägeungenauigkeit beim Abfüllen der Standardlösungen in die Quarzampullen, Substanzverluste beim Trocknen). Wegen der Schwerflüchtigkeit der eingesetzten Standardsubstanzen dürfte der Substanzverlust beim Trocknen (50°C) zu vernachlässigen sein.

Im Folgenden wird bei der Angabe der Fehler der Einzelmessung von einem relativen Fehler $\rho = 4\%$ ausgegangen, sofern die Zählstatistik keine größeren Fehler liefert. Das Vertrauensintervall Δx des Einzelwertes wird hiermit, wie oben beschrieben, nach Gleichung (6) berechnet.

Eine systematische Untersuchung der Richtigkeit dieser Bestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da die zur Verfügung stehenden Standards kaum ausreichende Mengen an W und Ga enthalten, bzw. wegen der hohen Aktivität (Na, Mn) nach 24 Stunden Abklingzeit nicht meßbar waren. Um einen Hinweis über die Richtigkeit des Verfahrens zu bekommen, wurde eine Probe des Standards AGV-1 (bei einer Analysatortotzeit von 55 %) gegen einen der hergestellten Standards ausgewertet. Die gefundenen Werte stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten sehr gut überein (Tabelle 6). Wolfram konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber auch in der Literatur nicht angegeben.

Probe	Na		Ga			W		
	1,369 MeV	1,732 MeV	0,630 MeV	0,834 MeV	1,051 MeV	0,480 MeV	0,618 MeV	0,686 MeV
395/GaW	35,0±0,4	31 ± 2	97 ± 1	98,7±0,5	97 ± 1	137 ± 1	140 ± 2	139 ± 1
398/GaW	35,3±0,4	35 ± 2	96 ± 1	98,0±0,5	95 ± 1	139 ± 1	141 ± 2	141 ± 1
390/GaW	35,4±0,4	31 ± 2	101 ± 1	102, ±1	98 ± 1	143 ± 1	144 ± 2	144 ± 1
392/GaW	34,9±0,4	32 ± 2	92 ± 1	94,3±0,5	92 ± 1	139 ± 1	140 ± 2	141 ± 1
394/GaW	34,7±0,4	34 ± 2	96 ± 1	97,8±0,5	93 ± 1	135 ± 1	137 ± 2	137 ± 1
397/GaW	37,0±0,4	33 ± 2	102 ± 1	102, ±1,	95 ± 1	143 ± 1	142 ± 2	144 ± 1
399/GaW	34,2±0,3	30 ± 2	95 ± 1	95,0±0,5	95 ± 1	134 ± 1	136 ± 2	135 ± 1
400/GaW	34,3±0,4	30 ± 2	93 ± 1	95,9±0,5	91 ± 1	134 ± 1	135 ± 2	135 ± 1
405/GaW	38,0±0,4	35 ± 2	109 ± 1	110, ±1,	109 ± 1	155 ± 1	158 ± 2	156 ± 1
403/GaW	37,5±0,4	34 ± 2	99 ± 1	101, ±1	99 ± 1	141 ± 1	142 ± 2	142 ± 1
$\bar{x} \pm s$	36 ± 1	33 ± 2	98 ± 5	99 ± 5	96 ± 5	140 ± 6	142 ± 6	141 ± 6
σ [%]	2,7	4,3	3,7	3,3	3,8	3,2	3,3	3,1
theor. Wert	34,3		97,5			137		
Nachweisgrenze	0,3	2,0	1,5	0,3	4,0	0,6	2,6	0,5

Tab. 5: Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Analyseverfahrens durch zehn unabhängige Bestimmungen des hergestellten Standards.

Probe	Na [%]	Ga [$\mu\text{g/g}$]
	1,369 MeV	0,834 MeV
495/AGV-1	2,6 ± 0,3	19 ± 3
Literaturwert (ABBEY, 1977)	3,2	20

Tab. 6: Überprüfung der Richtigkeit des Analyseverfahrens anhand einer Bestimmung des Standards AGV-1.

3.2 Funkenquellenmassenspektrometrie (SSMS, spark source mass spectrometry)

Die Funkenquellenmassenspektrometrie (SSMS) ist die einzige simultane Multielementtechnik, mit der im allgemeinen alle chemischen Elemente im Atommassenbereich von 7 bis 240 mit relativ einheitlicher Empfindlichkeit (0,5 - 2,0; URE, 1978) und Nachweisgrenzen um 0,01 - 0,1 ppm bestimmt werden können. Inwieweit jedoch im Einzelfall auf die Bestimmung einzelner Elemente verzichtet werden muß oder höhere Nachweisgrenzen auftreten, hängt von der Gesamtzusammensetzung des zu analysierenden Probenmaterials ab.

Zahlreiche Veröffentlichungen über die Anwendung der SSMS bei der Lösung geochemischer Fragestellungen (MORRISON, 1969; NEIVA, 1975; KYLE, 1976; URE, 1978; SCHNEIDER, 1978) zeigen, daß diese Methode seit den ersten Arbeiten von TAYLOR (1965) und NICHOLS (1967) auf diesem Gebiet immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die zum Teil relativ hohen Fehler für die Reproduzierbarkeit (30 - 40 %) und Richtigkeit (Faktor 2 bis 3) können dabei vielfach in Kauf genommen werden, da die durch geochemische Prozesse hervorgerufenen Veränderungen in den Spurenelementgehalten oft Größenordnungen betragen. Wegen des großen Zeit- und Kostenaufwandes ist diese Methode jedoch für Routineuntersuchungen, bei denen große Probendurchsätze er-

forderlich sind, wenig geeignet.

3.2.1 Grundlagen des Verfahrens

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht in der Erzeugung von Ionen, die anschließend über ein Analysatorsystem nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt und registriert werden.

Den schematischen Verlauf des Ionenstrahls in einem in der chemischen Analytik von Feststoffen üblicherweise verwendeten Funkenquellenmassenspektrometer zeigt Abb. 2 (nach WEST, 1979).

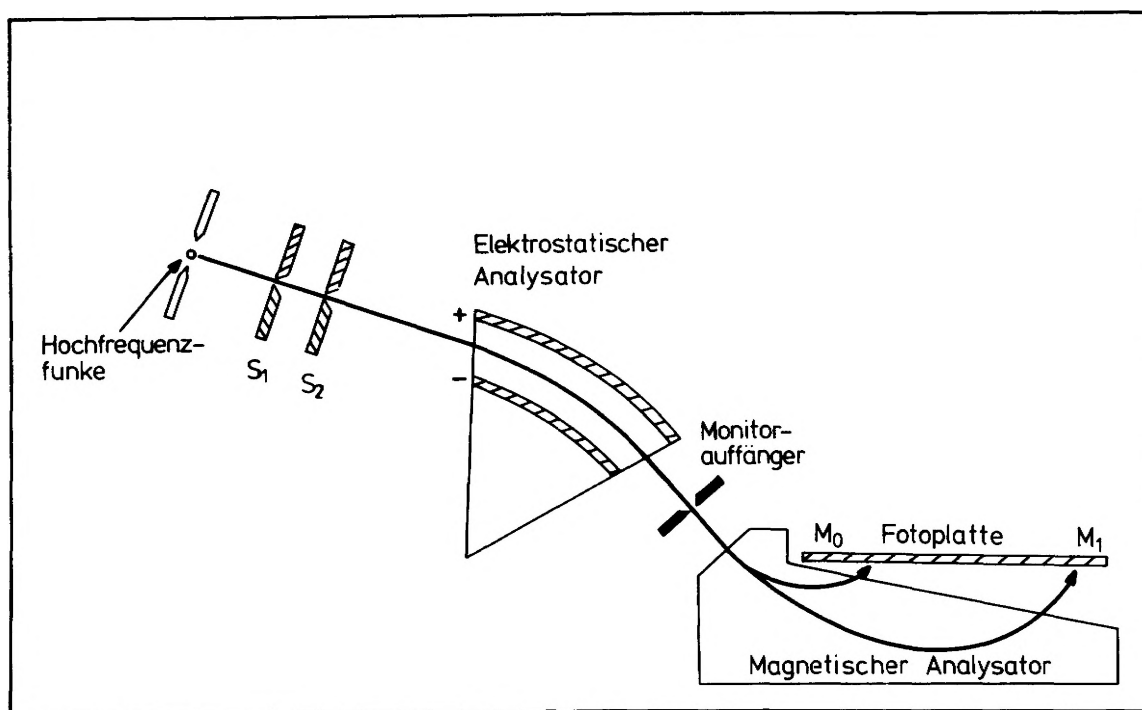


Abb. 2: Schematischer Verlauf des Ionenstrahls in einem doppelfokussierenden Funken-Massenspektrometer mit MATTAUCH-HERZOG-Geometrie (MATTAUCH, 1934).

Die Vakuumentladung hat sich als günstigste Quelle zur Erzeugung der Ionen aus leitenden Festkörperelektroden herausgestellt, da hierbei die Zusammensetzung des Ionenstromes der Probenzusammensetzung relativ gut entspricht und die Empfindlichkeit für alle Elemente sehr ähnlich ist (BINGHAM, 1975). Die Ionenerzeugung in der r.f.-Quelle (r.f. $\hat{=}$ radio frequency) erfolgt über einen Hochfrequenzsender mit etwa 1 MHz Träger-Frequenz. Die positiven Ionen werden über ein Schlitzenblenden-System S_1 , S_2 aus dem Plasma des Funkens über eine Beschleunigungsspannung U_B beschleunigt und fokussiert (LUCK, 1974). Auf diese Weise erzeugte Ionen besitzen eine breite Energieverteilung (1 - 3 keV [BINGHAM, 1975]). Um am Detektor scharf fokussierte Ionenstrahlen zu erhalten, verwendet man doppelfokussierende Funkenquellenmassenspektrometer mit MATTAUCH-HERZOG-Geometrie (MATTAUCH, 1934) bzw. mit doppelfokussierenden ionenoptischen Systemen nach NIER-JOHNSON (JOHNSON, 1953). Die Fokussierung bezüglich der Energie erfolgt bei Geräten dieses Typs in einem elektrostatistischen Analysator (ESA). Der aus dem ESA austretende Ionenstrahl mit sehr enger Energiebandbreite (FRANZEN, 1963) wird geteilt und über ein Monitor-Integrator-System als Gesamtionenstrom gemessen. Der in den magnetischen Analysator eintretende Ionenstrahl wird im Magnetfeld nach seinem m/e -Verhältnis (m = Masse des Nuklids, e = Ladung des Nuklids) aufgetrennt. Bei Konstanzhaltung des Magnetstroms, der Beschleunigungsspannung und der ESA-Spannung ist der Radius der einzelnen Ionenbahnen im Magnetfeld nur vom m/e -Verhältnis der Ionen abhängig (FRANKLIN, 1971). In der Bildebene P , in der der Detektor angeordnet ist, wird dann der Spalt S_2 von den individuellen Ionenstrahlen abgebildet. Auf diese Weise

entsteht ein Linienspektrum, in dem die Intensität der einzelnen Massenspektrallinien der Häufigkeit der jeweiligen Ionenart im Gesamtionenstrom, vor dessen Eintritt in den Analysator, entsprechen soll (MAI, 1970).

Die r.f.-Funkenionenquelle liefert einen diskontinuierlichen Ionenstrom. Aus diesem Grund sollte der Ionennachweis über integrierend arbeitende Detektoren erfolgen. Dazu bietet sich die fotografische Registrierung der ionensensitiven Fotoplatten vom SCHUMANN-Typ an. Die Fotoplatte hat dabei den großen Vorteil, daß bei einer Messung normalerweise das gesamte Spektrum im Bereich von 7 - 240 Atommasseneinheiten (amu, atom mass units) registriert wird. Daneben erfolgt der Ionennachweis sehr häufig durch elektrische Registrierung nach dem "Peak-switch"-Verfahren über Fotomultiplier mit hoher Empfindlichkeit. Dabei können jedoch innerhalb einer Messung nur Ionen registriert werden, die sich in ihren Atommassen um nicht mehr als den Faktor zwei unterscheiden.

3.2.2 Probenvorbereitung

Ausgangsmaterial für die Elektrodenherstellung ist das nach dem in Abschnitt 2.2 beschriebene Verfahren erhaltene Gesteinspulver.

Bei der Analyse von nichtleitenden geologischen Proben muß dem Gesteinspulver eine elektrisch leitende Trägersubstanz zugeführt werden, die mit dem Probenmaterial kalt verpreßbar und in ausreichender Reinheit herstellbar ist. Als Trägermaterial eignen sich Graphit sowie reinstes Metallpulver (Au, Ag oder Al) (MAI, 1970). In der vorliegenden Arbeit wurde Ag-Pulver (DEGUSSA, 9,999 %, Hanau) eingesetzt, da dieses im Gegensatz zu Graphit ein weniger linienreiches Spektrum aufweist und damit zu weniger Interferenzen führt. Um eine ausreichende mechanische Stabilität der Elektroden zu gewährleisten, mußte ein Proben/Silber-Verhältnis von 1 : 3 gewählt werden.

Da der Probenverbrauch während einer kompletten Analyse im allgemeinen nur zwischen 2 und 5 mg beträgt (LUCK, 1974), können sich Inhomogenitäten in der Probe, der Mischung und den Elektroden stark auf das Analyseergebnis auswirken. Um möglichst weitgehende Homogenität zu erzielen, wurden die Ausgangsproben auf eine Korngröße von $< 20 \mu$ herunter gemahlen, die Proben-Silber-Mischung 24 Stunden durch Rotation innig vermischt und anschließend nochmals sechs Minuten in der Mikroschneilmühle vermahlen. Das auf diese Weise erhaltene Pulver wurde in Polyäthylenschutzzylindern in einem AEI-Preßgesenk (AEI, 1966) mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einem Druck von ca. 8 t/cm^2 zu Elektroden von 11 mm Länge und 2 mm Durchmesser verpreßt.

3.2.3 Experimentelle Durchführung

Die Durchführung der Analysen erfolgte an einem Funkenquellenmassenspektrometer MS 702 (AEI, England) gekoppelt mit einem "Ion beam chopper" (RUTHERFORD, USA) und fotografischer Registrierung (ILFORD Q-2 Fotoplatten, England). Um Analysefehler durch oberflächliche Kontaminationen zu vermeiden, wurde vor jeder Messung ohne Registrierung des Spektrums zehn Minuten vorgefunkelt. Zur Analyse wurden dann jeweils 16 nach Expositionen (0,02 - 100 nC) abgestufte Spektren eines Elektrodenpaares auf einer Fotoplatte registriert. Um im Bereich kleinerer Expositionen (bis 6 nC) längere Expositionszeiten ohne Änderung der Funkenparameter zu erreichen, wurde in diesem Bereich der "Ion beam chopper" benutzt. Tabelle 7 zeigt die üblichen Arbeitsparameter.

Die exponierten Fotoplatten wurden mit einem modifizierten ID-13 Entwickler (FRANZEN, 1967) bei $(8.0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ acht Minuten entwickelt und fixiert.

Mit einem über einen Kleinrechner ALPHA 16 (COMPUTER AUTOMATION INC., USA) gesteuerten Mikrodensitometer S 3000 (OPTRONICS INTERNATIONAL, USA) wurden die auf den Fotoplatten registrierten Spektren spurenweise digitalisiert und die Schwärzungsbereiche sowie die zugehörigen Entfernungswerte von den jeweiligen Startpositionen auf ein Magnetband gespeichert.

Beschleunigungsspannung	20 kV
Magnetstrom	300 mA
Funkenspannung	40 kV
Funkenbrenndauer	200 μ s
Wiederholungsfrequenz	100 s ⁻¹
Quellendruck	1,33 x 10 ⁻⁴ Pascal
ESA-Ablenkspannung	\pm 1 kV
ESA-Radius	15 inch
Magnetfeldstärke	16 kG
Analysatordruck	1,33 x 10 ⁻⁶ Pascal
Expositionsbereich	0,02 - 100 nC
Auflösung	2500

Tab. 7: Übliche Arbeitsparameter für das MS 702

3.2.4 Auswertungsverfahren

Über Methoden zur Auswertung von Fotoplatten in der r.f.-Funkenquellenmassenspektrometrie gibt es zahlreiche Publikationen (FRANZEN, 1966 ; SCHUY, 1967; DEGREVE, 1970; FRISCH, 1973). Die Vielzahl der unterschiedlichen Verfahren zeigt, daß eine endgültige Lösung dieses Problems zur Zeit noch nicht angegeben werden kann. In der Arbeitsgruppe Geochemie des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH wurde deshalb ein Programmsystem entwickelt, das der gerätetechnischen Ausstattung und den analytischen Anforderungen angepaßt ist. Neben der automatischen Auswertung der Fotoplatten wird auch eine rechnerunterstützte Weiterverarbeitung der Meßdaten ermöglicht. Im folgenden Abschnitt werden die Grundzüge des Programms zusammengefaßt. Eine ausführliche Beschreibung gibt BÜRSTENBINDER (a: 1977, b: in Vorbereitung).

Die in 3.2.3 beschriebene Auswerteeinheit ermöglicht wahlweise die Messung der Schwärzung oder der Transmission. Zur Zeit werden nur Schwärzungen gemessen. Ob und wie weit durch Transmissionsmessungen die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Ergebnisse verbessert werden können, wurde bisher in der Arbeitsgruppe nicht untersucht.

Die Messung der Schwärzungsdichte erfolgt über einen Meßspalt von 200 μ Höhe und 10 μ Breite. Vorversuche haben gezeigt, daß das Optimum zwischen der Genauigkeit der Aufzeichnung und einer ausreichenden Glättung der Spektren bei einer Schrittweite von $\Delta x = 10 \mu$ liegt. Da die Peakbreiten zwischen 100 μ und 400 μ liegen, ist bei dieser Schrittweite die mathematisch begründete Anzahl von mindestens sieben Meßwerten zur Beschreibung eines Peaks gewährleistet. Vermessen wurde jeweils der Bereich der atomaren Masseneinheiten von 14 - 255. Damit wurde sichergestellt, daß auch die auftretenden Molekülonen $AgSn^+$, $AgSnO^+$ und Sn_2O^+ ausgewertet werden konnten (DULSKI, 1977).

Ziel des Auswerteprogramms ist es, die Peaks in den einzelnen Spektren zu erkennen, die Zuordnung von Massenzahlen zu den Peaks durchzuführen und aus allen Spektren einer Fotoplatte Mengenberechnungen für beliebige Elemente auszuführen. Entsprechend diesen Aufgabenstellungen ist das Programmsystem aus mehreren Unterprogrammen aufgebaut.

In den ersten Programmstufen wird die Untergrundapproximation, die Peakerkennung und die Approximation der Massenskala durchgeführt. Die Bestimmung der Massenspektrometer erfolgt auf $\pm 0,05$ amu genau. Durch die Wahl einer Mindesthöhe für die Peakerkennung (üblicherweise 4.9 Schwärzungseinheiten) und durch einen Test der Peakbreite wird die Anzahl der gefundenen Peaks reduziert. Vermeintliche Peaks, die durch Störungen auf der Fotoplatte (Staub, Emulsionsfehler) hervorgerufen werden, werden wegen dieser Kriterien nicht ausgewertet. Als erstes Ergebnis erhält man eine Liste aller Peaks jedes Spektrums. Darin werden die Massenzahlen und die Schwärzungswerte für das Peakmaximum, den linken und den rechten Basispunkt sowie die x-Position und die Nettoschwärzung für das Peakmaximum angegeben. Anschließend erfolgt die Mengenberechnung.

Durch Angabe der Ordnungszahlen wird festgelegt, welche Elemente ausgewertet werden sollen. Für jedes Isotop eines Elementes werden aus allen Spektren die Nettopeakhöhen zusammengefaßt und ergeben mit den

zugehörigen Expositionen die Schwärzungskurven. Mit einer Regressionsrechnung wird für den linearen Teil der Schwärzungskurven $\log E = f(\log S)$ ($E \hat{=}$ Exposition, $S \hat{=}$ Schwärzung) die Ausgleichsgerade

$$\log E = A_1 \cdot \log S + A_0 \quad (7)$$

berechnet. Zur Mengenermittlung wird daraus für jedes Isotop eines zur Auswertung herangezogenen Elements diejenige Exposition E_x ermittelt, die erforderlich wäre, um eine Schwärzung von $S = 30$ Schwärzungseinheiten zu erzielen. Der Wert 30 wurde gewählt, da er bei den meisten der beobachteten Schwärzungskurven in der Umgebung des Wendepunktes lag. Die für den Wert berechnete Exposition ist damit relativ unempfindlich gegen Schwankungen der Steigung A_1 der Regressionsgeraden. E_x berechnet sich nach Gleichung (8) zu:

$$E_x = 10^{A_1 \cdot \log 30 + A_0} \quad (8)$$

Der Betrag von E_x ist der Konzentration umgekehrt proportional. Unter Berücksichtigung der Isotopenhäufigkeit h gibt Gleichung (9) die partielle Teilchenstromdichte I_i eines Elementes i an:

$$I_i = \frac{1}{E_{x,i} \cdot h} \quad (9)$$

Bei der Umrechnung der partiellen Teilchenstromdichten I_i in Konzentrationen müssen verschiedene Effekte berücksichtigt werden, die die Größe von I_i beeinflussen. Um die unterschiedliche Sensibilität der verschiedenen Fotoplatten, die um den Faktor zwei variieren kann (BURLEFINGER, 1963; OWENS, 1963) auszugleichen, werden die partiellen Teilchenstromdichten I_i der zu bestimmenden Elemente i auf die partielle Teilchenstromdichte I_j eines inneren Standards j normiert. Für den massenabhängigen Ionennachweis über Fotoplatten geben verschiedene Autoren (OWENS, 1963; VIDALE, 1969; HONIG, 1972) an, daß die Fotoplattemempfindlichkeit S nach Gleichung (10) mit steigender Atommasse abnimmt:

$$S = (M)^y, \quad (-0,8 < y < -0,2). \quad (10)$$

Für Ilford Q2 Fotoplatten wurde am häufigsten $y = -0,5$ angegeben.

Bei der Funkenquellenmassenspektrometrie handelt es sich um ein Relativverfahren, bei dem die quantitative Auswertung durch externe oder interne Standardisierung erfolgen kann. Im folgenden Abschnitt wird eine Formel abgeleitet, die bei Kenntnis der Matrixzusammensetzung der Probe sowie Messung der kationischen oder anionischen Matrixkomponenten eine Konzentrationsberechnung durch Normierung auf die Matrix ermöglicht.

Für den mathematischen Zusammenhang zwischen der Konzentration $c_{i, \text{Verb.}}$ einer Verbindung des Elementes i und der partiellen Teilchenstromdichte I_i (Gleichung 9) dieses Elementes gilt unter Berücksichtigung der massenabhängigen Fotoplattemempfindlichkeit (Gleichung 10):

$$\begin{aligned} \frac{c_{i, \text{Verb.}}}{M_{i, \text{Verb.}}} &\sim I_i \cdot (M_i)^{0,5} \\ &= \epsilon_i \cdot I_i \cdot (M_i)^{0,5} \end{aligned} \quad (11)$$

- $c_{i, \text{Verb.}}$ $\hat{=}$ Konzentration einer Verbindung des Elementes i in der Probe
- $M_{i, \text{Verb.}}$ $\hat{=}$ Molmasse einer Verbindung des Elementes i
- M_i $\hat{=}$ Atommasse des Elementes i
- I_i $\hat{=}$ partielle Teilchenstromdichte des Elementes i
- ϵ_i $\hat{=}$ Proportionalitätsfaktor (elementspezifisch)

Für die Konzentration $c_{i, \text{Verb.}}$ ergibt sich daraus durch Umformung:

$$c_{i, \text{Verb.}} = \epsilon_i \cdot I_i \cdot (M_i)^{0,5} \cdot M_{i, \text{Verb.}} \quad (12)$$

Für eine Matrix x (mit $c_x \approx 100\%$), die aus den Teilmatrices x_j besteht, gilt dann:

$$c_x := 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} = \sum_{j=1}^n \epsilon_j \cdot I_j \cdot (M_j)^{0,5} \cdot M_{j,x_j} \quad (13)$$

Bei Spurenelementen kann in vielen Fällen die Verbindung, in welcher das entsprechende Element vorliegt, nicht angegeben werden. In diesen Fällen gilt statt Gleichung (11)

$$\frac{c_i}{M_i} = \epsilon_i \cdot I_i \cdot (M_i)^{0,5} \quad (14)$$

mit

$$c_i = c_{i,\text{Verb.}} \cdot \frac{M_i}{M_{i,\text{Verb.}}} \hat{=} \text{Konzentration des Elementes } i \text{ in der Probe.}$$

Daraus folgt

$$c_i = \epsilon_i \cdot I_i \cdot (M_i)^{1,5} \quad (15)$$

Normiert man die Konzentration des Spurenelementes (Gleichung 15) auf die Konzentration der Matrix (Gleichung 13), so erhält man eine Gleichung, die die Berechnung der Spurenelementkonzentration allein aus der Messung der partiellen Teilchenstromdichten für alle Matrixkomponenten sowie des Spurenelementes ermöglicht (Gleichung 16):

$$c_i = \frac{\epsilon_i \cdot I_i \cdot (M_i)^{1,5}}{\sum \epsilon_j \cdot I_j \cdot (M_j)^{0,5} \cdot M_{j,\text{Verb.}}} \cdot 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \quad (16)$$

Für den vorliegenden Fall einer einheitlichen Matrix ($x \hat{=} \text{SnO}_2$, $j \hat{=} \text{Sn}$, $c_x \hat{=} c_{\text{SnO}_2} := 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$) vereinfacht sich Gleichung (16) zu

$$c_i = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_{\text{Sn}}} \cdot \frac{I_i}{I_{\text{Sn}}} \cdot \left(\frac{M_i}{M_{\text{Sn}}} \right)^{0,5} \cdot \frac{M_i}{M_{\text{SnO}_2}} \cdot 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}, \quad (17)$$

$$\frac{\epsilon_i}{\epsilon_{\text{Sn}}} := \frac{1}{(\text{RSF})_{i,\text{Sn}}} \hat{=} \text{Relativer Empfindlichkeitsfaktor des Elementes } i \text{ bezogen auf Sn.}$$

Der Einfluß der elementspezifischen Ionisation kann zur Zeit nur durch eine Eichung des Analysenverfahrens mit geeignetem Standard-Referenz-Material (SRM) oder durch Vergleichsbestimmungen über andere analytische Verfahren (z.B. NAS, Atomabsorptionsspektrophotometrie, Röntgenfluoreszenzspektrometrie u.a.) ermittelt werden. Die auf solche Weise ermittelten Eichfaktoren (Relative Sensitivity Factors, RSF; siehe Abschnitt 3.2.8) erlauben eine Berechnung der Konzentration c_i (Gleichung 16). Ohne Berücksichtigung der RSF-Werte können die Analysenwerte um den Faktor 0,5 - 2 vom richtigen Wert abweichen.

3.2.5 Blindwertbestimmung

Für das Auftreten von Blindwerten in Massenspektren der Funkenquellenmassenspektrometrie sind verschiedene Effekte verantwortlich. Um auch für solche Elemente, deren Analysenwerte durch Blindwerte verfälscht werden, Auswertungen vornehmen zu können, müssen die experimentellen Bedingungen so variiert werden, daß das Auftreten dieser Störungen auf ein Minimum reduziert wird.

3.2.5.1 Blindwerte durch Oberflächenverunreinigungen

Vielfach wird bei der Auswertung von Massenspektren für einzelne Elemente ein starker Intensitätsabfall nach Exposition der ersten Spektren beobachtet. Solche Elemente können Oberflächenverunreinigungen zugeordnet werden (MAI, 1970). Auch durch sorgfältigstes Arbeiten unter Verwendung hochreiner Werkstoffe (wie in 3.2.2 beschrieben) läßt sich eine Kontamination der Elektrodenoberfläche nicht vollständig vermeiden. Um eine effektive Reinigung der Elektrodenoberflächen zu erreichen, wurde vor jeder Messung ein zehnmütiges Vorfunken ohne Exposition der Fotoplatte durchgeführt. Danach kann davon ausgegangen werden, daß in den registrierten Spektren keine Elemente auftreten, die nur als Verunreinigungen an der Oberfläche der Elektroden vorliegen.

3.2.5.2 Memory-Effekt

Ionen und Atome, die während des Funkens von den Elektroden emittiert und durch die angelegte Hochspannung beschleunigt werden, sind nicht nur auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers, sondern kugelsymmetrisch in alle Raumrichtungen gerichtet. Sie bedecken daher auch einen großen Teil der Wandungen der Ionenquelle. Hochenergetische Ionen aus dem r.f.-Funken können wiederum durch Sputter-Prozesse Ionen des an den Quellenteilen haftenden Materials ablösen und mit Ionen aus dem Funken mischen (FRANZEN, 1972). Wird nun bei einem Wechsel der Probenart keine sorgfältige Reinigung der Quellenauskleidung durchgeführt, so können die Hauptlinien der vorher analysierten Matrix das neue Spektrum verfälschen. Um das Auftreten dieses sogenannten "Memory-Effektes" zu unterdrücken, wurde die Quellenauskleidung vor jedem Wechsel der Matrix ausgetauscht. Weiterhin wurden die Quellenteile durch Abfunken reiner Silberelektroden mit einer dünnen Silberschicht bedeckt. Das Auftreten von Silberlinien als Folge des Memory-Effektes ist ohne Bedeutung, da dem Probenmaterial aus analysetechnischen Gründen Silber zugefügt werden mußte und somit keine Auswertung dieses Elementes erfolgen konnte.

3.2.5.3 Blindwert durch das Material der Quellenauskleidung

Durch Sputter-Prozesse können nicht nur Ionen aus dem auf der Quellenauskleidung abgesetzten Material herausgelöst werden, sondern auch aus dem Quellenmaterial selbst. Zur Unterdrückung oder Abschwächung von Blindwertstörungen dieser Art sind die Ionenquellenteile in der Umgebung der Elektroden und des Ionenstrahles aus Tantal gefertigt bzw. mit Tantal verkleidet (MAI, 1970), da Tantal sehr widerstandsfähig gegen Ionenzerstäubung und chemische Ätzung ist. Außerdem treten im Tantal-Spektrum nur wenige Linien auf (180-Ta und 181-Ta). Wegen der geringen Isotopenhäufigkeit des 180 Ta Isotops (0,012 %; SEELMANN-EGGEBERT, 1974) ist davon als Blindwertstörung jedoch nur die Linie des 181-Ta Isotops zu beobachten.

Um den Blindwert für Ta bei der massenspektrometrischen Bestimmung in Kassiterit zu ermitteln, wurden in Abb. 3 die bestimmten Ta-Gehalte aus der NAS gegen die aus der SSMS abgetragen. Aus dem Abknicken der Eichgeraden ist zu entnehmen, daß der Blindwert für Ta in der SSMS zwischen 5 und 100 µg/g liegt. Die große Streuung wird dadurch hervorgerufen, daß die Herauslösung von Ta-Ionen aus dem Quellenmaterial von vielen Parametern abhängt (z.B. Justierung der Elektroden zueinander und gegenüber der Wandung, Wider-

stand der Elektroden, Elektrodentemperatur, Beschleunigungsspannung), die zum Teil stark variieren. Sichere Aussagen können daher nur für Ta-Gehalte über 100 µg/g gemacht werden.

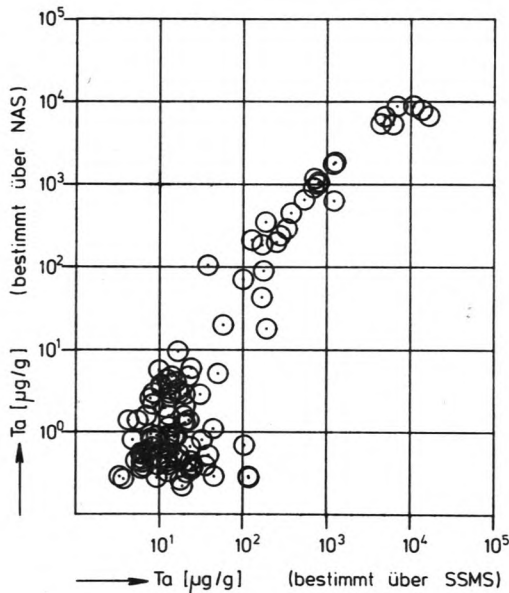


Abb. 3: Grafische Ermittlung des Ta-Blindwertes in der SSMS durch Vergleich mit der NAS.

3.2.5.4 Blindwerte durch Verunreinigungen im Leitelement

Bei der Analyse von nichtleitenden anorganischen Proben muß der Probensubstanz ein leitendes kaltverschweißendes Element zugefügt werden (siehe 3.2.2). Darin enthaltene Verunreinigungen führen zu Blindwerten im Spektrum der Probe. Durch Verwendung hochreiner Leitelemente kann dieser Effekt klein gehalten werden.

Bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurde hochreines Silber (99,999 %, DEGUSSA, Hanau) als Leitelement verwendet. Um die darin auftretenden Verunreinigungen zu ermitteln, wurden drei Analysen von reinen Silberelektroden durchgeführt. Als Spurenelemente wurden in den Massenspektren die in Tabelle 8 aufgeführten Elemente identifiziert. Fast alle diese Elemente traten erst in den höchsten Expositionen (20 - 100 nC) auf, so daß oft nur zwei bis drei Punkte der Schwärzungskurven ermittelt werden konnten. Eine Bestimmung der Konzentration ist in diesem Bereich mit einem relativ großen Fehler (≈ 50 %) behaftet. Den in Silber gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 8 die niedrigsten in Kassiteriten ermittelten Werte gegenübergestellt. Daran ist zu erkennen, daß die Bestimmung von Eisen, Calcium und Aluminium durch die Verunreinigungen im Silber nicht gestört werden. Bei der Bestimmung der anderen Elemente muß der entsprechende Blindwert jedoch berücksichtigt werden.

Element	Verunreinigung in Silber [µg/g]	Niedrigste Werte in Kassiterit (Diese Arbeit) [µg/g]
Fe	3.	160.
Ca	2.	70.
Al	1.	33.
Pb	20.	5.
Zn	5.	2.
Cr	3.	3.
Cl	10.	13.
Si	20.	40.

Tab. 8:

Spurenelementgehalte im verwendeten Leitelement im Vergleich zu den niedrigsten Gehalten, die in Kassiteriten gefunden wurden.

3.2.6 Interferenzen im Massenspektrum von Kassiterit

Massenspektren von anorganischen Festkörpern können sehr komplex zusammengesetzt sein, was die Interpretation dieser Spektren erheblich erschwert. Es können

- a) einfach geladene Ionen (A^{1+}),
- b) Thermionen
- c) mehrfach geladene Ionen (A^{n+} ; $n > 1$)
- d) Cluster (A_x^{1+})
- e) Molekülionen ($[A_x B_y C_z]^{1+}$) und
- f) Charge-Transfer-Linien ($A^{n+} \rightarrow [A^{n-1}]^+$)

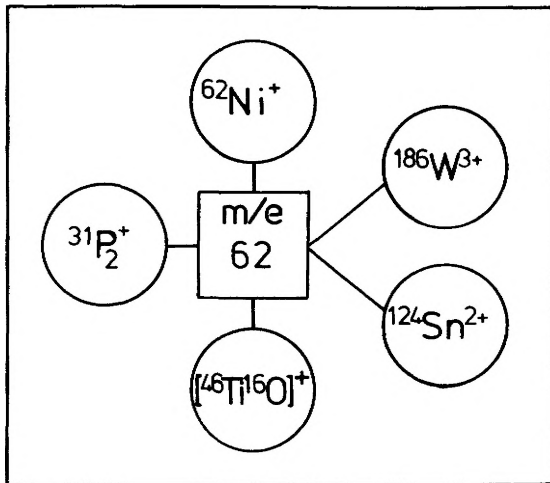
auftreten (LUCK, 1974). Die Intensität der Nebenspektren (b-e) ist jedoch gegenüber dem der einfach geladenen Ionen stark verringert (AULINGER, 1968), so daß Linien dieser Spektren im allgemeinen nur für die Matrixkomponenten und einige Nebenelemente mit höheren Konzentrationen ($> 1\%$) auftreten.

In natürlichem Kassiterit (SnO_2) treten neben den Matrixelementen Zinn und Sauerstoff häufig auch Wolfram, Eisen, Titan, Silizium und Aluminium in größeren Gehalten auf.

Abbildung 4 zeigt als Beispiel, wie die Linie bei $m/e = 62$ amu interpretiert werden kann. Den größten Anteil für diese Linie liefert dabei das doppelt geladene Ion des Nuklids ^{124}Sn . Damit ist eine qualitative oder quantitative Bestimmung des Nickels über das Nuklid ^{62}Ni ausgeschlossen.

3.2.6.1 Interferenzen durch einfach geladene Ionen

Wegen der großen Zahl von Elementen, die in natürlichem Kassiterit auftreten, ist eine sorgfältige Interpretation der einzelnen, im Massenspektrum auftretenden Linien erforderlich. Unter Zuhilfenahme einer Nuklidtabelle (AEI, 1968) sowie einer Tabelle der Nuklide mit der geringsten Interferenzwahrscheinlichkeit (FRISCH, 1973), wurden diejenigen Nuklide identifiziert, die keine oder vernachlässigbare Interferenzen

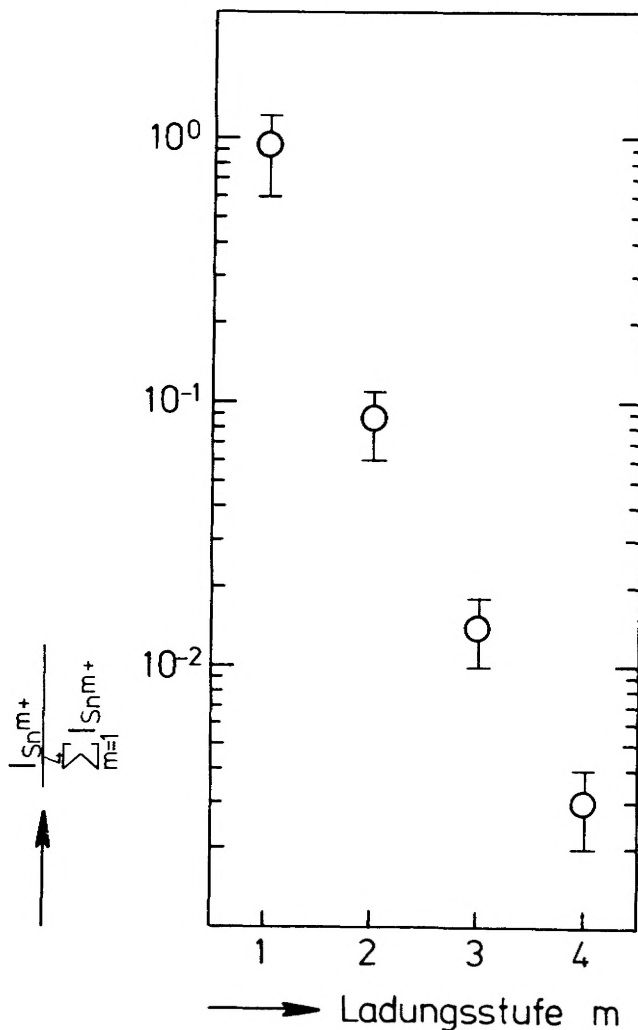


durch andere einfach geladene Ionen gleichen m/e-Verhältnisses aufweisen.

Abb. 4: Interpretationsmöglichkeiten für das Auftreten der Linie bei m/e = 62 amu im Massenspektrum von Kassiterit.

3.2.6.2 Interferenzen durch mehrfach geladene Ionen

Charakteristisch für die r.f.-Massenspektrometrie ist das überwiegende Auftreten von einfach geladenen Ionen. Im allgemeinen ist mit einer Abnahme um den Faktor 0,1 bei Zunahme um eine Ladungsstufe zu rechnen (KENNICOTT, 1972).



Zur Überprüfung dieser Regel wurde eine Analyse von reinem SnO₂ (Spex Industries, durchgeführt und die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Ladungsstufen beim Sn über mehrere Sn-Isotope bestimmt. Abbildung 5 zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Abnahme der relativen partiellen Teilchenstromdichte der verschieden geladenen Sn-Ionen um den Faktor 0,1 beim Übergang auf eine höhere Ladungsstufe zu beobachten ist. Trotz dieser starken Intensitätsabnahme wird wegen der hohen Sn-Konzentration ($c_{\text{Sn}} \approx 0,78 \text{ g/g}$) der Nachweis einiger Nuklide, die in Tabelle 9 aufgeführt sind, durch mehrfach geladene Sn-Ionen gestört.

Die Verteilung auf die verschiedenen Ladungsstufen ist dabei noch eine Funktion des Probenwiderstandes, der thermischen Leitfähigkeit der Elektroden, der Probenform (LUCK, 1974) sowie der jeweiligen Ionisierungspotentiale, wodurch bei der Untersuchung für verschiedene Elemente in unterschiedlichen Proben eine große Streubreite hervorgerufen werden kann. An 25

Abb. 5: Intensitätsverteilung der ein- und mehrfach geladenen Sn-Ionen in Kassiterit. (I_{Sn}^{m+} = partielle Teilchenstromdichte der m-fach geladenen Sn-Ionen.)

Kassiteritproben mit unterschiedlichen W-Gehalten wurde das Intensitätsverhältnis zwischen den $(183\text{-W})^+$ und $(183\text{-W})^{2+}$ Ionen bestimmt. Dieses Paar wurde ausgewählt, da die beiden zugehörigen Linien bei $m/e = 183$ amu und $m/e = 91,5$ amu interferenzfrei waren. Unabhängig vom W-Gehalt streuten die Werte zwischen

$$10 \geq \frac{I_{183}}{I_{91,5}} \geq 1,5.$$

Durch dieses zum Teil starke Auftreten der doppelt geladenen W-Ionen wird in vielen Fällen der Nachweis des monoisotopischen 93-Nb gestört bzw. unmöglich gemacht. Der Grad der Störung ist dabei vom Gehalt der Elemente W und Nb abhängig. Sichere Analysenwerte können nur angegeben werden, wenn $[\text{Nb}] > 0,5 [\text{W}]$ ist.

In Tabelle 9 sind die Nuklide aufgeführt, deren Nachweis durch mehrfach geladene Ionen der Haupt- und Nebenelemente W, Sn, Fe und Ti, die häufig in höheren Konzentrationen auftraten, gestört werden konnte. Mehrfach geladene Ionen der Elemente Si und Al störten nicht, da der Bereich $m/e < 19$ amu nicht ausgewertet wurde.

Ladung des Störnuklides	2+	3+	4+	5+
Störnuklid	Durch Interferenz gestörtes Nuklid			
186-W 184-W 183-W 182-W	93-Nb 92-Mo, 92-Zr 92-Zr	62-Ni 61-Ni	46-Ti, 46-Ca	
124-Sn 122-Sn 120-Sn 118-Sn 117-Sn 116-Sn 115-Sn 114-Sn 112-Sn	62-Ni 61-Ni 60-Ni 59-Co 58-Ni, 58-Fe 57-Fe 56-Fe	40-Ca, 40-K 39-K	31-P 30-Si 29-Si 28-Si	24-Mg 23-Na
58-Fe 57-Fe 56-Fe 54-Fe	29-Si 28-Si 27-Al	19-F		
50-Ti 48-Ti 46-Ti	25-Mg 24-Mg 23-Na			

Tab. 9:
Mögliche Interferenzen durch mehrfach geladene Ionen der in Kassiterit enthaltenen Haupt- und Nebenelemente.

3.2.6.3 Interferenzen durch Cluster und Molekülionen

In Massenspektren von Kassiteriten treten viele Linien auf, die nur Clustern oder Molekülionen zugeordnet werden können (DULSKI, 1977). Mit Hilfe eines Computerprogramms (LEE, 1973) wurden die Massenzahlen und relativen Häufigkeiten für die Isotope vermuteter Molekülionen berechnet und mit dem Muster der Intensitäten der entsprechenden Linien im Spektrum verglichen. Um vergleichbare Peakverteilungsmuster zu erhalten, wurde jeweils auf eine Linie normiert, die nur dem entsprechenden Moleküliön zuzuordnen ist. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen zwei Beispiele für die Molekülionen $(\text{TiO})^+$ und $(\text{SnO})^+$. Die experimentellen Werte stellen dabei Mittelwerte aus zehn unabhängigen Bestimmungen einer Probe dar.

Um einen Hinweis auf die Ausbeute auftretender Molekülionen zu bekommen, wurde aus den zehn Analysen für die Molekülionen $(\text{TiO})^+$ und $(\text{SnO})^+$ das Intensitätsverhältnis zwischen den einfach geladenen Ionen Ti^+ bzw. Sn^+ und den zugehörigen Molekülionen berechnet. Für die interferenzfreien Linien ergaben sich folgende Werte:

$$\frac{I_{\text{TiO}^+}}{I_{\text{Ti}^+}} = (1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$$

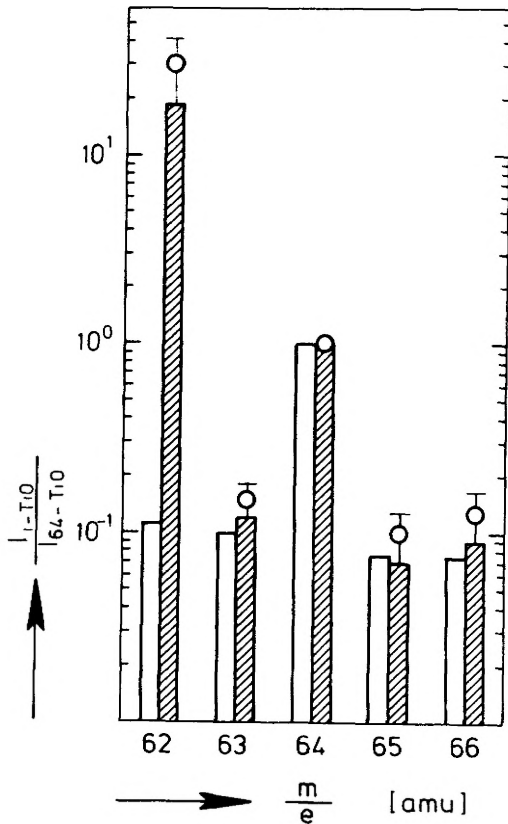


Abb. 6: Normiertes Peakverteilungsmuster für das Molekülion $(TiO)^+$
 □ Berechnet ▨ Gefunden

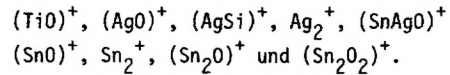
und

$$\frac{I_{SnO^+}}{I_{Sn^+}} = (7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

Da beim Molekülion $(TiO)^+$ keine völlig interferenzfreie Linie auftrat, wurde nur die Linie bei $m/e = 64$ amu herangezogen, bei der die Interferenzen den relativ geringsten Anteil liefern. Der ermittelte Wert für das Intensitätsverhältnis ist nur als obere Grenze anzusehen.

Die Abbildungen 6 und 7 lassen auch deutlich erkennen, daß die Linien der Molekülionen vielfach nicht interferenzfrei sind. Das gravierendste Beispiel dafür liefert die Linie bei $m/e = 62$ amu in Abbildung 8. Die starke Abweichung um den Faktor 300 vom theoretischen Wert resultiert aus der Interferenz mit dem doppelt geladenen $124-Sn$ -Isotop.

In den Massenspektren von Kassiteriten wurden folgende Cluster und Molekülionen identifiziert:



Durch das Auftreten dieser Cluster und Molekülionen bedingt, treten Interferenzen auf, die bei der Bestimmung einiger Nuklide zu berücksichtigen sind. In Tabelle 10 sind die Nuklide aufgeführt, deren Nachweis durch Cluster und Molekülionen gestört oder verhindert worden ist.

Gestörtes Nuklid	Störung	Gestörtes Nuklid	Störung
62-Ni	$(TiO)^+$	130-Ba	$(SnO)^+$
64-Ni	"	132-Ba	"
63-Cu	"	134-Ba	"
65-Cu	"	135-Ba	$(AgSi)^+, (SnO)^+$
64-Zn	"	136-Ba	$(SnO)^+$
66-Zn	"	137-Ba	$(AgSi)^+$
123-Sb	$(AgO)^+$	138-Ba	$(SnO)^+$
123-Te	"	140-Ce	$(SnO)^+$
125-Te	"	232-Th	$(Sn_2)^+$
128-Te	$(SnO)^+$	235-U	$(Sn_2)^+, (SnAgO)$
130-Te	"	238-U	$(Sn_2)^+, (SnAgO)$
133-Cs	"		

Tab. 10:

Mögliche Interferenzen durch Cluster und Molekülionen der im Kassiterit enthaltenen Haupt- und Nebenelemente.

Als weitere Störungsquelle für den Nachweis von Spurenelementen ist das Auftreten einer deutlichen Untergrundschwärzung im Bereich starker Linienschwärzungen anzusehen. Als Hauptursache für die Ausbildung eines solchen "Halo-Bereiches" gilt die lokale statische Aufladung der Fotoplattoberfläche beim Auftreffen hoher Ionenströme. Wegen der guten Isolatoreigenschaften der Fotoplatto werden solche Ladungen nur relativ langsam abgebaut, so daß später auftreffende Ionen gestreut werden (KENNICOTT, 1972). Halos traten

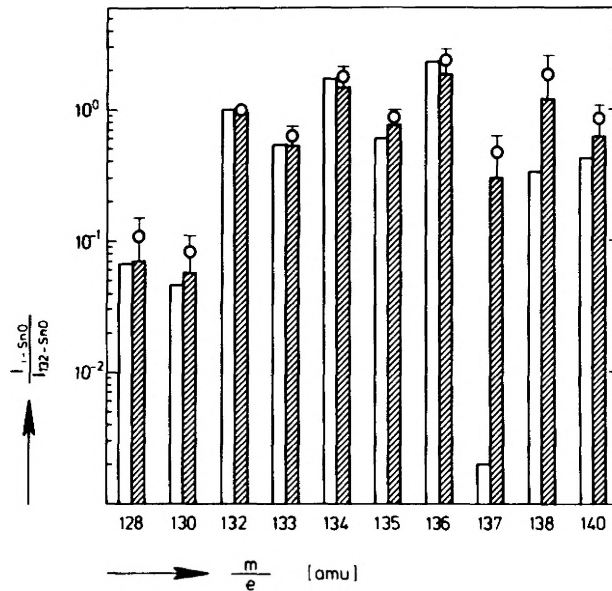


Abb. 7: Normiertes Peakverteilungsmuster für das Molekülion $(\text{SnO})^+$

□ Berechnet ▨ Gefunden

in Kassiteritmassenspektren für hohe Expositionen im Bereich der einfach geladenen Sn, Ag und O- Ionen auf. Erschwert wird dadurch der Nachweis von Sb (121, 123), Te (123, 125, 126), In (113), Cd (106, 108, 110, 111, 113) und F (19).

Unter Berücksichtigung aller in 3.2.6 beschriebenen Effekte wurden die Massenspektren von 153 analysierten Kassiteritproben ausgewertet. Für die routinemäßige, quantitative Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente können danach die in Tabelle 11 aufgeführten Nuklide herangezogen werden. In Einzelfällen muß bei der Auswertung einzelner Nuklide eine Prüfung auf schwache Interferenzen durchgeführt werden.

3.2.7 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse bei der Untersuchung nichtleitender, komplex zusammengesetzter Proben mit Hilfe der Funkenmassenspektrometrie wird im Mittel mit $\pm 20 - 30 \%$ angegeben (MORRISON, 1972). Die Hauptursachen für Streuungen dieser Größenordnung sind in der natürlichen Probeninhomogenität, Schwankungen der instrumentellen Parameter und Unsicherheiten bei der fotografischen Auswertung der Fotoplatten zu suchen (JAWORSKY, 1974). Einige Autoren (NICHOLS, 1967; MORRISON, 1972; TAYLOR, 1977) erreichten durch veränderte Versuchsbedingungen Reproduzierbarkeiten zwischen ± 3 und 10% .

Um Aussagen über die Güte der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Analysenergebnisse machen zu können, wurde die Reproduzierbarkeit für die fotografische Auswertung und für den gesamten Analysevorgang unter den für Kassiteritanalysen angewandten Standardbedingungen ermittelt.

Element	Nuklid	Massenzahl a)	Häufigkeit a) %	Element	Nuklid	Massenzahl a)	Häufigkeit a) %
Pb 1)	208-Pb	207,977	52,65	Ga	71-Ga	70,925	39,80
	207-Pb	206,976	21,54		69-Ga	68,926	60,20
	206-Pb	205,974	24,43	Zn 1)	68-Zn	67,925	18,59
W	186-W	185,954	28,66	Fe	56-Fe	55,935	91,60
	184-W	183,951	30,66		54-Fe	53,940	5,90
	183-W	182,950	14,32	Mn	55-Mn	54,938	100,00
	182-W	181,948	26,22		Cr 1)	53-Cr	52,941
Ta 1)	181-Ta	180,948	99,98	52-Cr	51,940	83,70	
				V	51-V	50,944	99,74
Sn	115-Sn	114,903	0,35	Ti	50-Ti	49,945	5,40
	114-Sn	113,903	0,65		49-Ti	48,948	5,56
	112-Sn	111,905	0,96		48-Ti	47,948	73,63
Nb	93-Nb 2)	92,906	100,00		47-Ti	46,952	7,42
					46-Ti	45,953	7,99
Zr	94-Zr	93,906	17,46	Cl 1)	37-Cl	39,966	24,28
	90-Zr	89,904	51,45		35-Cl	34,969	75,72
Y	89-Y	88,905	100,00	Si 1)	28-Si 2)	27,977	92,23
Sr	88-Sr	87,906	82,58		Al	27-Al 2)	26,981
	86-Sr	85,909	9,87	Mg	26-Mg	25,983	11,09
Rb	85-Rb	84,912	72,27	Na	23-Na	22,990	100,00
As	75-As	74,922	100,00	F	19-F	18,998	100,00

Tab. 11: In Kassiterit mit Hilfe der Funkenquellenmassenspektrometrie bestimmbare Elemente.

(a) AEI, 1968)

Von Fall zu Fall auftretende Störungen:

1) Blindwert

2) Interferenz durch doppelt geladene Ionen der Haupt- und Nebenelemente

3.2.7.1 Reproduzierbarkeit der Schwärzungsmessungen

Die vollständige Auswertung einer einzelnen Fotoplatte wurde zehnmal nach dem in 3.2.4 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Fotoplatte neu justiert und die Untergrundschrägung bestimmt. Ausgewertet wurden diejenigen Schwärzungslinien, die den in Tabelle 11 aufgeführten Nukliden zugeordnet werden konnte, sofern mehr als zwei Punkte der Schwärzungskurven für die Berechnung zur Verfügung standen. Berechnet wurden jeweils die reziproken Werte R für die nach Gleichung (8) (s. 3.2.4) berechnete Exposition E_x . Die Ermittlung der Größe $R = 1/E_x$ läßt eventuelle Zusammenhänge zwischen der Reproduzierbarkeit und dem Expositionsbereich, in dem der lineare Teil der Schwärzungskurve liegt, erkennen. Es ist zu vermuten, daß bei sehr starken Linien (hohe Konzentration, kleines E_x) und bei sehr schwachen Linien (niedrige Konzentration, großes E_x), wo jeweils nur wenige Punkte der Schwärzungsgeraden zur Auswertung zur Verfügung stehen, größere Streuungen auftreten als im mittleren Konzentrationsbereich.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Neben den den Schwärzungslinien zugeordneten m/e-Verhältnissen enthält Tabelle 12 die aus zehn Messungen gewonnenen Mittelwerte \bar{R} und das relative Vertrauensintervall des Mittelwertes δ (siehe 3.1.4) für $P = 0,95$, $f = 9$ und $t = 2,26$ (DOERFEL, 1966).

Die ermittelten Reproduzierbarkeiten lagen im allgemeinen zwischen 3 und 17 %. In einem Fall bei 29 %. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Stärke der Schwärzungslinien und der Reproduzierbarkeit war nicht zu beobachten, wenn man davon absieht, daß die größte Streuung bei der schwächsten Linie auftrat ($\delta = 29\%$ für $\bar{R} = 0,0054$).

Allgemein ist die Streuung auf Inhomogenitäten der Schwärzungslinien sowie der Fotoplattemulsionen zurückzuführen. Die größeren Streuungen traten hauptsächlich im Bereich $19 < m/e < 37$ auf. In diesem Bereich war ein stärkeres Halo zu beobachten, das durch die hohen partiellen Ionenströme der O^+ und Ag^{3+}

$\frac{m}{e}$ Verhältnis	\bar{R}	δ [%]	$\frac{m}{e}$ Verhältnis	\bar{R}	δ [%]
19	1,8	15	71	0,033	6
23	1,2	10	75	0,18	9
26	1,1	6	85	0,18	13
27	160,	17	88	0,014	3
28	90,	14	89	0,0099	4
35	2,1	12	90	0,017	9
37	0,28	13	94	0,0058	29
46	0,79	5	112	18,	6
47	0,67	6	114	12,	6
48	9,6	4	115	5,7	4
49	0,51	7	181	0,044	6
50	0,52	8	182	0,17	6
51	0,83	6	183	0,095	6
52	0,17	6	184	0,20	10
54	9,2	7	186	0,18	5
55	3,3	3	206	0,0079	9
68	98,	5	207	0,0074	14
69	0,055	6	208	0,016	4

Tabelle 12: Reproduzierbarkeit der fotografischen Auswertung einer zehnmal ausgewerteten Fotoplatte.

Ionen hervorgerufen wurde. Die Subtraktion des in diesem Fall höheren Untergrundes kann als Ursache für die schlechtere Reproduzierbarkeit in diesem Gebiet angesehen werden.

3.2.7.2 Reproduzierbarkeit des gesamten Analysevorganges

Von einer größeren aufgemahlten Menge (≈ 5 g) Kassiterit wurden nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren zehn Elektrodenpaare hergestellt. Diese wurden im Massenspektrometer abgefunkt und die exponierten Fotoplatten anschließend ausgewertet. Die beobachteten Reproduzierbarkeiten können durch zufällige Fehler der Probenvorbereitung, durch Probeninhomogenitäten, den Abfunkprozeß sowie die fotografische Auswertung erklärt werden.

Bei der Auswertung der zehn verschiedenen Fotoplatten einer Kassiteritprobe wurden für die in dieser Probe identifizierten Nuklide die jeweiligen Teilchenstromdichten I_i (Gleichung (9), 3.2.4) ermittelt. Da selbst zwischen Fotoplatten einer Serie Unterschiede in der Empfindlichkeit von bis zu 50 % (OWENS, 1963) auftreten können, wurden alle Werte zur Vermeidung dieser Fehlerquelle auf die aus dem Nuklid Sn-114 berechnete Teilchenstromdichte des Sn normiert. In Tabelle 13 sind für alle ausgewerteten Nuklide die Mittelwerte $\langle I_i / I_{Sn-114} \rangle$ und das relative Vertrauensintervall des Mittelwertes aufgeführt. Zusätzlich wurden für einige Elemente Berechnungen der Isotopenverhältnisse durchgeführt. Um alle Isotopenverhältnisse in einer Abbildung darstellen zu können, wurden die berechneten Werte auf die theoretischen Verhältnisse normiert. Abbildung 8 zeigt für einige ausgewählte Elemente die normierten Isotopenverhältnisse und deren Streuung. In Tabelle 14 sind die zugehörigen Werte mit dem relativen Vertrauensintervall des Mittelwertes aufgeführt.

Tabelle 13 ist zu entnehmen, daß die Reproduzierbarkeiten für die meisten Nuklide zwischen 15 und 30 % lagen. Größere Streuungen traten für die Elemente Cl, Na und F sowie für das Nuklid Mg-24 auf. Die Reproduzierbarkeit des gesamten Analysevorganges wird neben der fotografischen Auswertung im wesentlichen durch Inhomogenitäten im Probenmaterial und Schwankungen während des Abfunkprozesses bestimmt. Änderungen während des Abfunkens können zu einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen ein- und mehrfachgeladenen Ionen führen. Kurzzeitige Schwankungen der Beschleunigungsspannung können zu einer Verbreiterung der Schwärzungslinien führen, was bei der Auswertung Fehler bewirkt, da zur Berechnung nur die Peakhöhen herangezogen wurden. Die inhomogene Verteilung der Elemente im Kassiteritgitter, in festen oder flüssigen Einschlüssen sowie in dem Elektrodenmaterial ($SnO_2 + Ag$) können sich verschieden auswirken. Zum einen werden die ermittelten Gehalte zwischen den einzelnen Proben differieren und zum anderen werden für eine einzelne Probe die Punkte, die zur Berechnung der Schwärzungsggeraden herangezogen werden, stärker streuen. Die aufgeführten Fehlerquellen sollten sich aber nicht auf die Bestimmung der Isotopenverhältnisse auswirken. Tabelle 14 und Abbildung 8 bestätigen das.

Nuklid i	$(\frac{I_i}{I_{Sn-114}})$	δ [%]	Nuklid i	$(\frac{I_i}{I_{Sn-115}})$	δ [%]
Pb-208	$1,3 \times 10^{-4}$	22	Fe-56	$2,9 \times 10^{-2}$	31
Pb-207	$1,3 \times 10^{-4}$	26	Fe-54	$2,8 \times 10^{-2}$	22
Pb-206	$1,4 \times 10^{-4}$	27	Mn-55	$3,3 \times 10^{-5}$	21
W-186	$8,7 \times 10^{-3}$	17	Cr-53	$2,1 \times 10^{-4}$	22
W-184	$8,1 \times 10^{-3}$	19	Cr-52	$2,0 \times 10^{-4}$	26
W-183	$8,1 \times 10^{-3}$	20	V-51	$3,6 \times 10^{-4}$	18
W-182	$8,4 \times 10^{-3}$	19	Ti-50	$1,9 \times 10^{-2}$	22
Ta-181	$1,5 \times 10^{-3}$	29	Ti-49	$1,7 \times 10^{-2}$	17
Sn-115	$9,3 \times 10^{-1}$	5	Ti-48	$2,1 \times 10^{-2}$	29
Sn-114	1,0		Ti-47	$1,8 \times 10^{-2}$	23
Sn-112	$1,1 \times 10^0$	2	Ti-46	$1,7 \times 10^{-2}$	15
Zr-94	$7,2 \times 10^{-4}$	14	Cl-37	$2,2 \times 10^{-4}$	30
Zr-90	$7,3 \times 10^{-4}$	14	Cl-35	$2,5 \times 10^{-4}$	39
Y-89	$6,4 \times 10^{-5}$	15	Si-28	$1,5 \times 10^{-2}$	30
Sr-88	$1,1 \times 10^{-4}$	21	Al-27	$2,3 \times 10^{-2}$	25
Sr-86	$1,1 \times 10^{-4}$	18	Mg-26	$3,3 \times 10^{-3}$	27
Rb-85	$6,8 \times 10^{-6}$	25	Mg-25	$3,2 \times 10^{-3}$	25
As-75	$7,5 \times 10^{-4}$	19	Mg-24	$3,2 \times 10^{-3}$	40
Ga-71	$3,4 \times 10^{-4}$	26	Na-23	$8,4 \times 10^{-3}$	47
Ga-69	$3,3 \times 10^{-4}$	23	F-19	$1,9 \times 10^{-4}$	93
Zn-68	$5,6 \times 10^{-5}$	26			

Tabelle 13: Reproduzierbarkeit des gesamten Analysevorganges bei der Durchführung von zehn unabhängigen Analysen einer Probe.

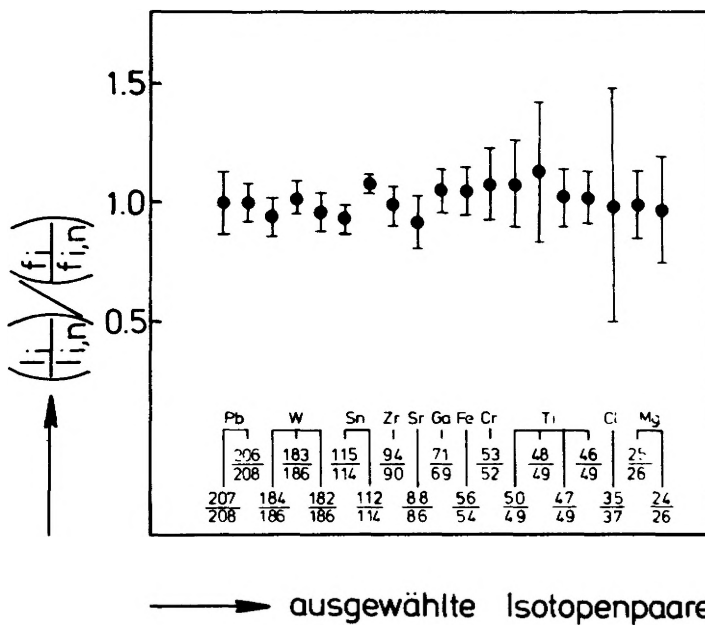


Abb. 8: Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Isotopenverhältnissen an einigen ausgewählten Isotopenpaaren.

Element	Isotopenpaar	Berechnetes Isotopenverh. Theoretisches Isotopenverh. a)	δ [%]
Pb	207/208	1,00 ± 0,13	10,
	206/208	1,00 ± 0,08	6,5
W	184/186	0,94 ± 0,08	6,3
	183/186	1,02 ± 0,07	5,0
	182/186	0,96 ± 0,08	6,1
Sn	115/114	0,93 ± 0,06	5,0
	112/114	1,08 ± 0,03	1,8
Zr	94/90	0,99 ± 0,08	6,2
Sr	88/86	0,92 ± 0,11	9,2
Ga	71/69	1,05 ± 0,09	6,4
Fe	56/54	1,05 ± 0,10	7,6
Cr	53/52	1,08 ± 0,15	11,
Ti	50/49	1,08 ± 0,18	13,
	48/49	1,13 ± 0,29	20,
	47/49	1,02 ± 0,12	9,3
	46/49	1,02 ± 0,11	8,6
Cl	35/37	0,99 ± 0,49	38,
Mg	25/26	0,99 ± 0,14	11,
	24/26	0,97 ± 0,22	18,

Tab. 14: Reproduzierbarkeit für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen einiger Isotopenpaare (a) AEI, 1968)

In fast allen Fällen liegen die Reproduzierbarkeiten für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse unter 15 % und damit ähnlich denen für die fotografische Auswertung. Größere Abweichungen treten für die Isotopenpaare Ti-48/Ti-49, Cl-35/Cl-37 und Mg-24/Mg-26 auf. Der Grund für dieses Verhalten kann durch auftretende Interferenzen ($m/e = 48$: Ti-48⁺, Ca-48⁺, (Mg-24)₂⁺; $m/e = 24$: Mg-24⁺, Ti-48²⁺, Ca-48²⁺) erklärt werden. Die Bildung der mehrfachgeladenen Ionen sowie der Molekülionen (bzw. Cluster) wird durch die Abfunkbedingungen stark beeinflusst. Schwankungen der Maschinenparameter führen damit auch zu stark streuenden Anteilen dieser Ionenarten im Ionenstrom und damit zu unterschiedlich starker

Interferenz. Beim Cl waren für beide Isotope stark streuende Peak-Höhen-Expositions-Wertepaare zu verzeichnen, was sich auf die Bestimmung der Isotopenverhältnisse auswirkt.

Bei zehn unabhängigen Analysen einer Kassiteritprobe treten relative Vertrauensintervalle des Mittelwertes für die bestimmten Elemente zwischen 15 und 30 % auf. Für den Fehler der Einzelmessung ergeben sich daraus nach Gleichung (6) (3.1.4) Werte zwischen 45 und 90 %. Das bedeutet, daß die Elementgehalte bei der Bestimmung mit Hilfe der Funkenquellenmassenspektrometrie im Mittel um den Faktor zwei bis drei streuen können. Dieser relativ große Unsicherheitsfaktor kann jedoch in Kauf genommen werden, wenn die zu untersuchenden geochemischen Prozesse Veränderungen um mehrere Größenordnungen hervorrufen.

3.2.8 Relative Empfindlichkeitsfaktoren

In Abhängigkeit von verschiedenen Geräteparametern (Quellenempfindlichkeit, Transmissionsfaktor) und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Elemente (Verdampfungsenthalpie, Ionisierungspotential) variieren die Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter den Bedingungen der Hochfrequenzfunkenquelle für die einzelnen Elemente. Aus diesem Grund unterscheidet sich die Zusammensetzung des Gesamtionenstromes von der Elektrodenzusammensetzung. Bei der quantitativen Auswertung von Massenspektren muß diese elementspezifische Empfindlichkeit berücksichtigt werden. Das geschieht durch Einführung der "Relativen Empfindlichkeitsfaktoren" (RSF, relative sensitivity factor). Der RSF eines Elementes x bezogen auf ein Element y in der Matrix z wird gemäß Gleichung 18 definiert (FARRAR, 1972):

$$RSF \left(\frac{x}{y} \right)_z = \left[\frac{(c_x/c_y)_{\text{gemessen}}}{(c_x/c_y)_{\text{wahr}}} \right]_z \quad (18)$$

Darin bedeuten $(c_x/c_y)_{\text{gemessen}}$ das Verhältnis der Konzentrationen der Elemente x und y in der Matrix z gemessen mit Hilfe der SSMS und $(c_x/c_y)_{\text{wahr}}$ das tatsächliche Konzentrationsverhältnis der Elemente x und y in der Matrix z.

Die Bestimmung der RSF wird üblicherweise über Standard Referenz Materialien (SRM) durchgeführt, für die die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse bekannt sind. Sofern für einzelne Matrices keine Stan-

dards zur Verfügung stehen, können die wahren Konzentrationen durch Vergleichsanalysen über andere Analysemethoden ermittelt werden.

In vielen Fällen liegen jedoch keine Angaben über RSF in komplexen Matrices vor, so daß mit einem einheitlichen Wert von RSF = 1 gerechnet werden muß. Dabei ist die Frage zu klären, wie groß der dabei zu erwartende Fehler ist. Verschiedene Autoren (HONIG, 1966; AHEARN, 1967; URE, 1978) geben Zusammenstellungen von RSF verschiedener Elemente in unterschiedlichen Matrices. Bei der Interpretation dieser Daten ist aber zu beachten, daß diese Werte aus mehreren Gründen nicht vergleichbar sind. So unterscheiden sich z.B. die Definitionen der RSF wegen der verschiedenen Korrekturen, die vor Berechnung der RSF durchgeführt wurden. Außerdem unterscheiden sich die Arbeitsparameter der jeweiligen Massenspektrometer. Allgemein hat sich in diesen Arbeiten jedoch gezeigt, daß die RSF für die meisten Elemente in den verschiedenen Matrices zwischen 0,5 und 2 liegen. Das bedeutet, daß bei Verwendung eines Einheitswertes anstelle von berechneten RSF die ermittelten Konzentrationen für die meisten Elemente um weniger als den Faktor 2 vom wahren Wert abweichen. Größere Abweichungen sind für solche Elemente zu erwarten, die selbst leicht verdampfbar sind oder unter den Bedingungen des Hochfrequenzfunken leicht flüchtige Verbindungen bilden.

Für die SnO₂-Matrix liegen zur Zeit keine Literaturdaten über die RSF von Elementen vor. Ein Kassiteritstandard steht ebenfalls nicht zur Verfügung. Um einen Hinweis über die Größe der RSF einiger Elemente zu bekommen, wurden diese für W, Ta, Hf, Ga, Fe und Na durch Vergleich mit über die NAS ermittelten "wahren" Konzentrationen nach Gleichung (18) berechnet. Tabelle 15 zeigt die ermittelten RSF, die Standardabweichung sowie die Zahl der Meßwerte, die zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen werden konnten. Die Korrektur der masseabhängigen Fotoplattenempfindlichkeit wurde vor Berechnung der RSF vorgenommen.

Element x	RSF(x/Sn) _{SnO₂}	Zahl der Werte
W	0,5 ± 0,2	102
Ta	0,8 ± 0,4	23
Hf	1,1 ± 0,4	10
Sn	1,0	
Ga	1,5 ± 0,7	85
Fe	0,7 ± 0,4	87
Na	1,5 ± 1,1	60

Tab. 15: RSF einiger ausgewählter Elemente in Kassiterit mit Sn als Bezugsэлемент.

Tabelle 15 ist zu entnehmen, daß die RSF innerhalb des vermuteten Bereiches zwischen 0,5 und 2,0 liegen. Die auftretenden Streuungen sind größer als die für die Reproduzierbarkeit des Analyseverfahrens (siehe 3.2.7.2). Die Ursache dafür ist mit darin begründet, daß die massenspektrometrischen Analysen über einen Zeitraum von drei Jahren durchgeführt wurden. Während dieser Zeit wurden im Rahmen von Servicearbeiten am Massenspektrometer kleinere Veränderungen vorgenommen. Dadurch können sich veränderte Transmissionsfaktoren ergeben haben. Außerdem wurde die

Ionenoptik neu justiert, wodurch sich die Parabeln der partiellen Ionenströme verschoben haben können. Um die Auswirkung solcher Veränderungen der Arbeitsbedingungen bei zukünftigen Arbeiten erkennen zu können, muß während eines Meßzyklusses jeweils eine Standardprobe als Vergleich gemessen werden.

4. GEOCHEMIE

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 120 Kassiterit-Proben aus 15 Lagerstätten des bolivianischen Sn-Gürtels sowie aus verschiedenen Vorkommen der brasilianischen Sn-Provinz Rondonia auf ihre Neben- und Spurenelementgehalte untersucht. Um die für Kassiterite dieser Region gewonnenen geochemischen Erkenntnisse hinsichtlich ihrer weltweiten Gültigkeit zu überprüfen, wurden zusätzlich 41 Kassiterit-Proben aus Afrika, Asien, Australien und Europa analysiert. Die Probenbeschreibung ist in Tabelle I

Routinemäßig war die quantitative Bestimmung folgender 23 Elemente in Kassiterit möglich:

a) mittels SSMS

Pb, W, Sn, Zr, Y, Sr, Rb, As, Ga, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Cl, Si, Al, Mg, Na und F,

b) mittels NAS

W, Ta, Hf, Sn, Ga, Fe, Sc und Na.

Eine quantitative Bestimmung des Elementes Nb, das von verschiedenen Autoren (SCHRÖCKE, 1955; FESSER, 1968; WOLF, 1972; SCHNEIDER, 1978) als für die genetische Deutung von Kassiterit-Lagerstätten bedeutsam beschrieben wird, war wegen der beobachteten Interferenz durch W (siehe 3.2.6.2) nur in den Fällen möglich, bei denen $[Nb] > 0,5 \times [W]$ war.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen XI bis XX des Anhangs aufgeführt. Bei den Elementen, die über beide Methoden bestimmbar waren, sind wegen der besseren Reproduzierbarkeit und Richtigkeit die Ergebnisse der NAS angegeben. Bei den Daten der SSMS handelt es sich um Werte, die ohne Berücksichtigung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren ermittelt wurden. Mit Abweichungen bis zu einem Faktor zwei vom richtigen Wert muß daher gerechnet werden.

Als Kriterium dafür, welche der bestimmten Elemente hinsichtlich der Genese von Sn-Lagerstätten bedeutsam sein könnten, wurde das Verhalten der einzelnen Elemente in den unterschiedlichen Lagerstätten herangezogen. In den Abb. 9 bis 17 sind Histogramme der auf das Matrixelement Sn bezogenen Atomverhältnisse einiger Elemente für die verschiedenen Lagerstätten dargestellt. Während die Gehalte der meisten Elemente in allen Lagerstätten über den gesamten Wertebereich, der für die entsprechenden Elemente beobachtet wurde, streuen (Beispiel Cr, Abb. 17), zeigen folgende Elemente ein zum Teil charakteristisch unterschiedliches Verhalten für einzelne Lagerstätten bzw. Lagerstättentypen:

W, Ta, Hf, Nb, Zr, Ga, Fe, Ti und Sc.

In den folgenden Kapiteln wird das Verhalten dieser neun Elemente diskutiert.

4.1 Das Verhalten einzelner Elemente

4.1.1 Zirkonium und Hafnium

Zirkonium und Hafnium bilden wegen der ähnlichen Ionenradien (Zr^{4+} : 0,80 Å, Hf^{4+} : 0,79 Å; WHITTAKER, 1970) sowie ihres ähnlichen geochemischen Charakters ein eng zusammenhängendes Paar und treten deshalb in der Natur auch immer gemeinsam auf (RANKAMA, 1950). Im Gegensatz zu Zirkonium bildet Hafnium jedoch keine eigenständigen Minerale.

Ältere Untersuchungen von HEVESY (1923, 1924) zeigten, daß das Hf/Zr-Gewichtsverhältnis in vielen Zr-Mineralen nur innerhalb sehr enger Grenzen schwankt. Durch Verbesserung und Weiterentwicklung der analytischen Meßmethoden konnten Hf/Zr-Verhältnisse in weiteren Gesteinen und Mineralen bestimmt werden. Dabei wurde deutlich, daß zum Teil erhebliche Verschiebungen im Hf/Zr-Verhältnis auftreten können. Eine Zusammenstellung neuerer Daten gibt FLEISCHER (1955). Danach beträgt das Hf/Zr-Verhältnis in der Erdkruste ca. 0,02. Minerale aus alkalischen Gesteinen (z.B. Nephelin Syenite) besitzen geringere Hf/Zr-Verhältnisse als Zirkone aus granitischem Gestein. Minerale aus granitischen Pegmatiten besitzen allgemein die höchsten Hf/Zr-Verhältnisse. Besonders hohe Werte ($Hf/Zr > 1$) zeigt das Sc-Mineral Thortveitit ($Sc_2Si_2O_7$) (GOLDSCHMIDT, 1954; FLEISCHER, 1955). Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß Sc bevorzugt durch Hf ersetzt wird.

Im russischsprachigen Raum gibt es zahlreiche Publikationen über das Vorkommen von Zr und Hf in Kassiteriten russischer Sn-Lagerstätten. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten (GMELIN, 1958 a, b) zeigt, daß beide Elemente in Zinnstein häufig auftreten. SCHRÖCKE (1955) und WOLF (1972) geben für Kassiterite des Erzgebirges, Boliviens und anderer Sn-Provinzen Zr-Gehalte bis 1000 µg/g an. Hf konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Zr- und Hf-Gehalte in 161 Kassiteriten verschiedener Sn-Vorkommen bestimmt. Zum Teil lagen die Hf-Gehalte unter der Nachweisgrenze der NAS, die in Abhängigkeit von der Gesamtzusammensetzung der Probe zwischen 0,1 und 0,6 µg/g variierte.

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Histogramme der Hf/Sn- und Zr/Sn-Atomverhältnisse in Kassiteriten aus Lagerstätten verschiedener Sn-Provinzen. Abgesehen von der Provinz Rondonia zeigen die südamerikani-

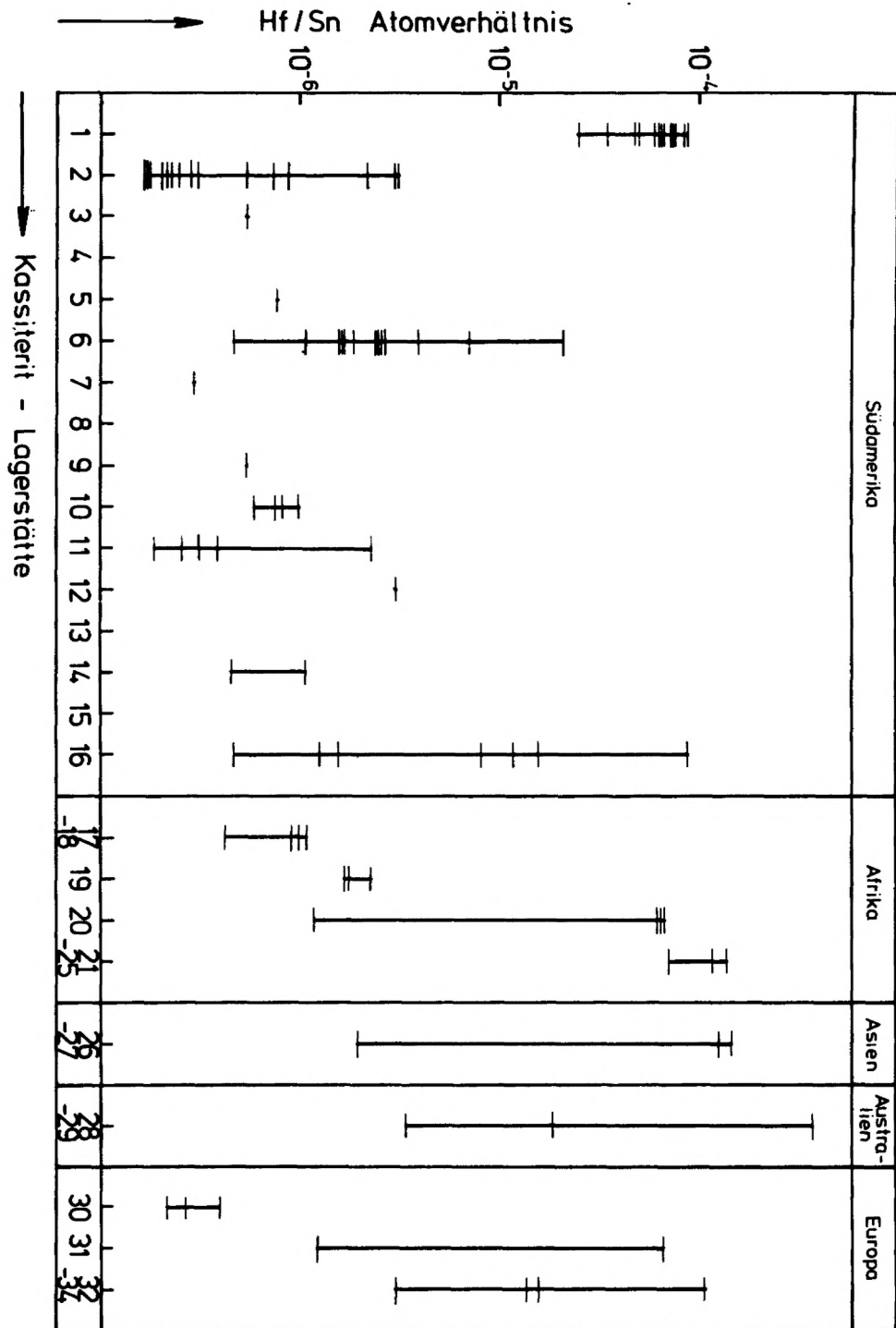


Abb. 9: Histogramm der Hf/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (— Meßwerte; | Wertebereich)

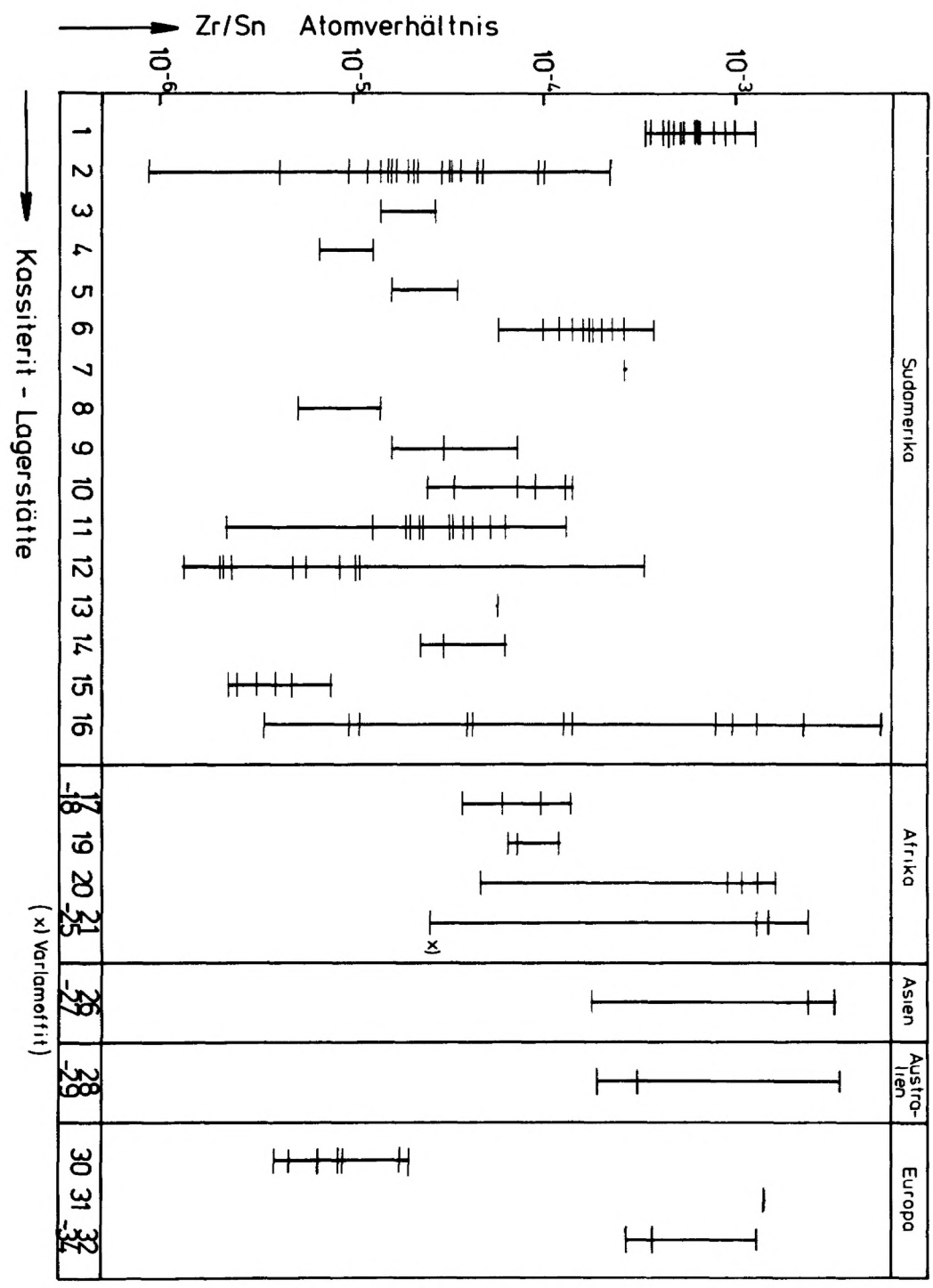


Abb. 10: Histogramm der Zr/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (— Meßwerte; | Wertebereich)

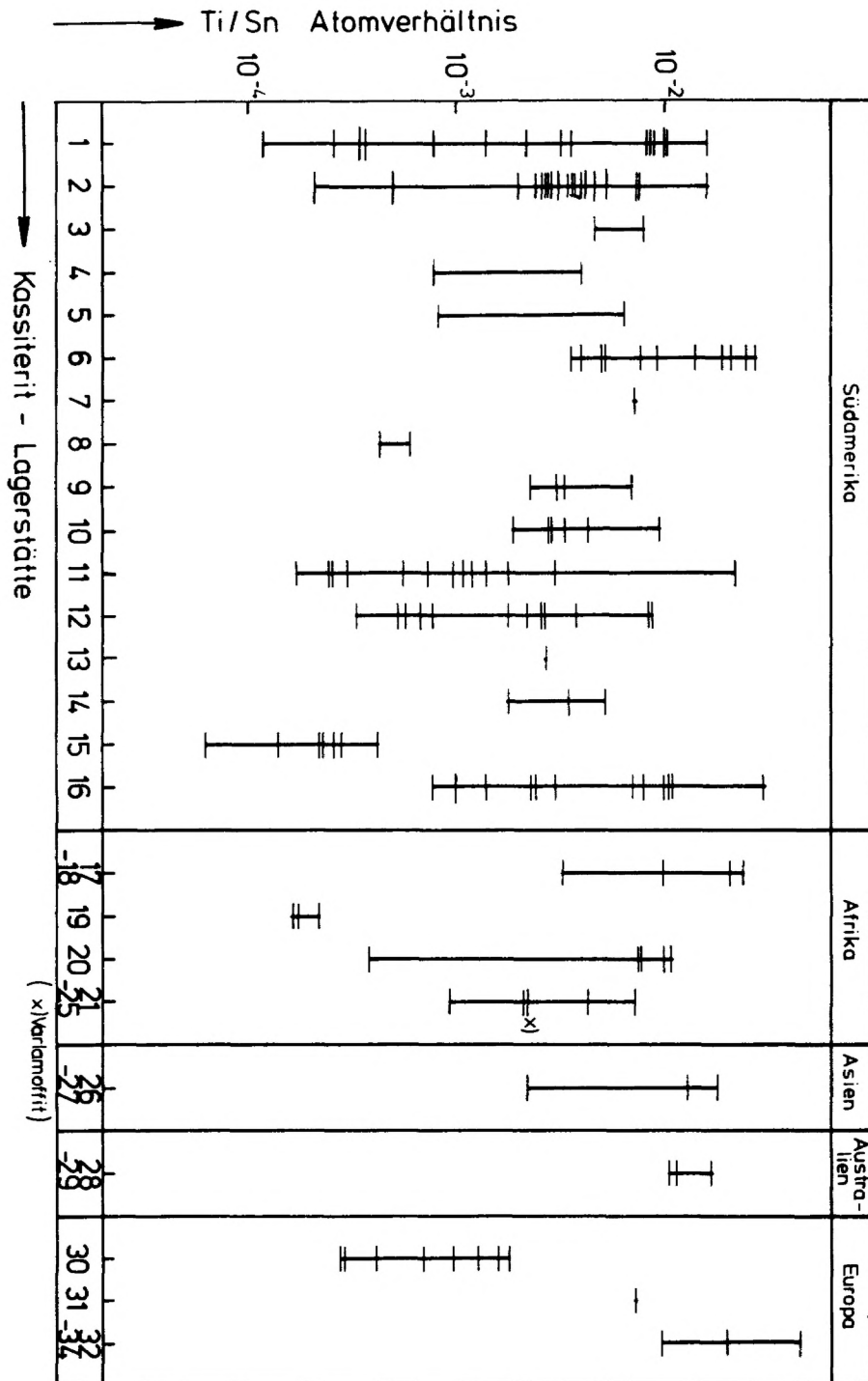


Abb. 11: Histogramm der Ti/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1)
 (— Meßwerte; | Wertebereich)

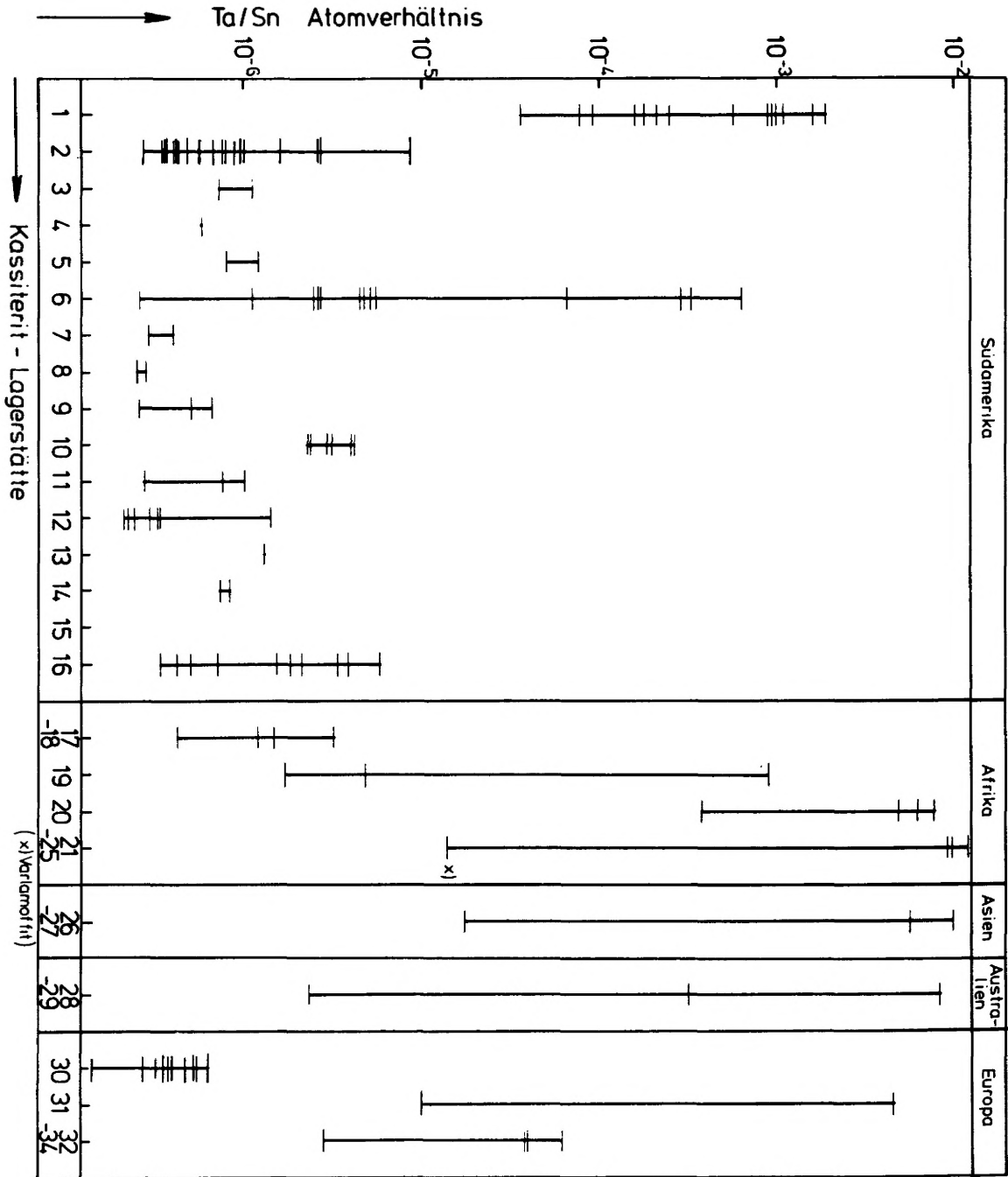


Abb. 12: Histogramm der Ta/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1)
 (— Meßwerte; | Wertebereich)

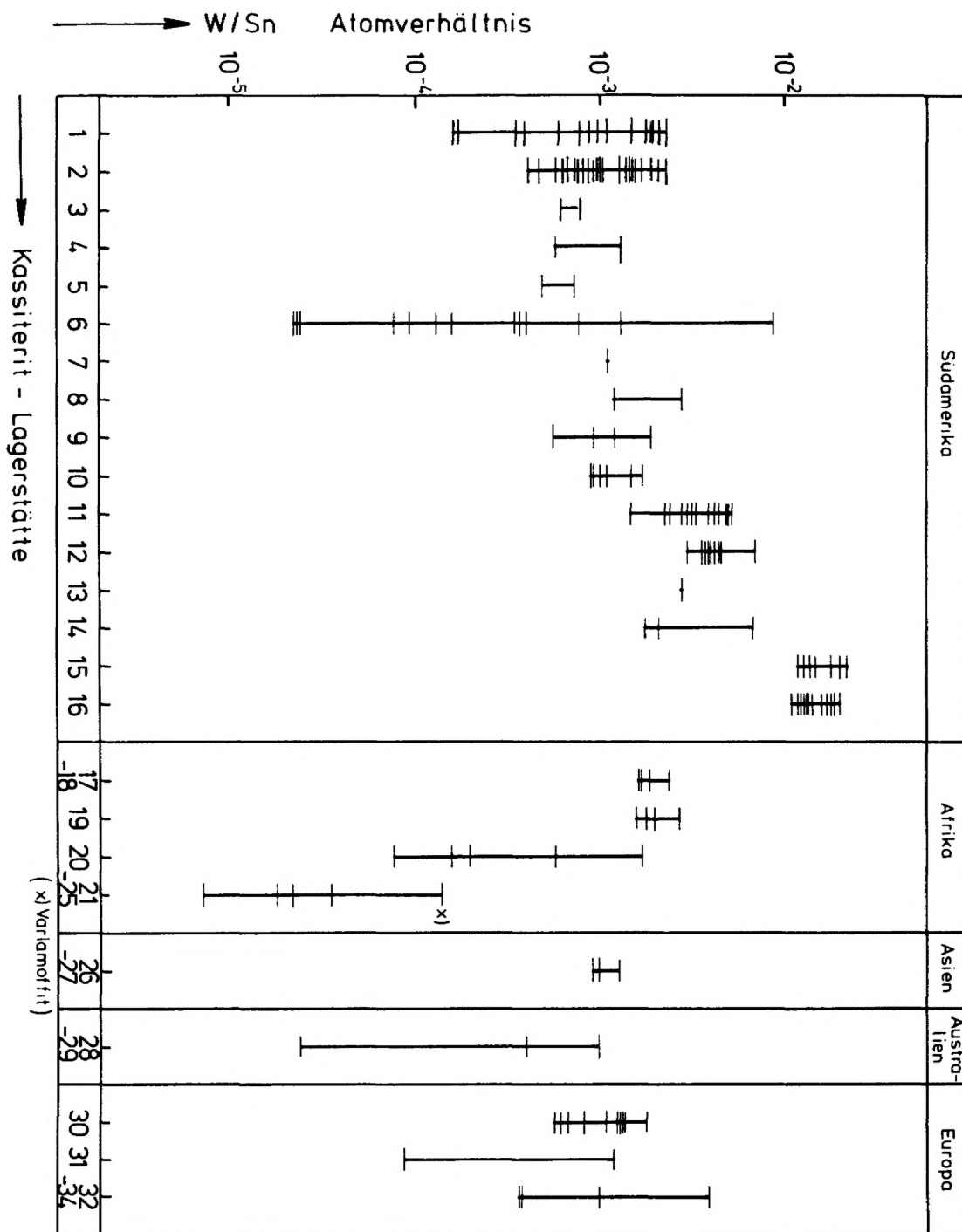


Abb. 13: Histogramm der W/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (— Meßwerte; | Wertebereich)

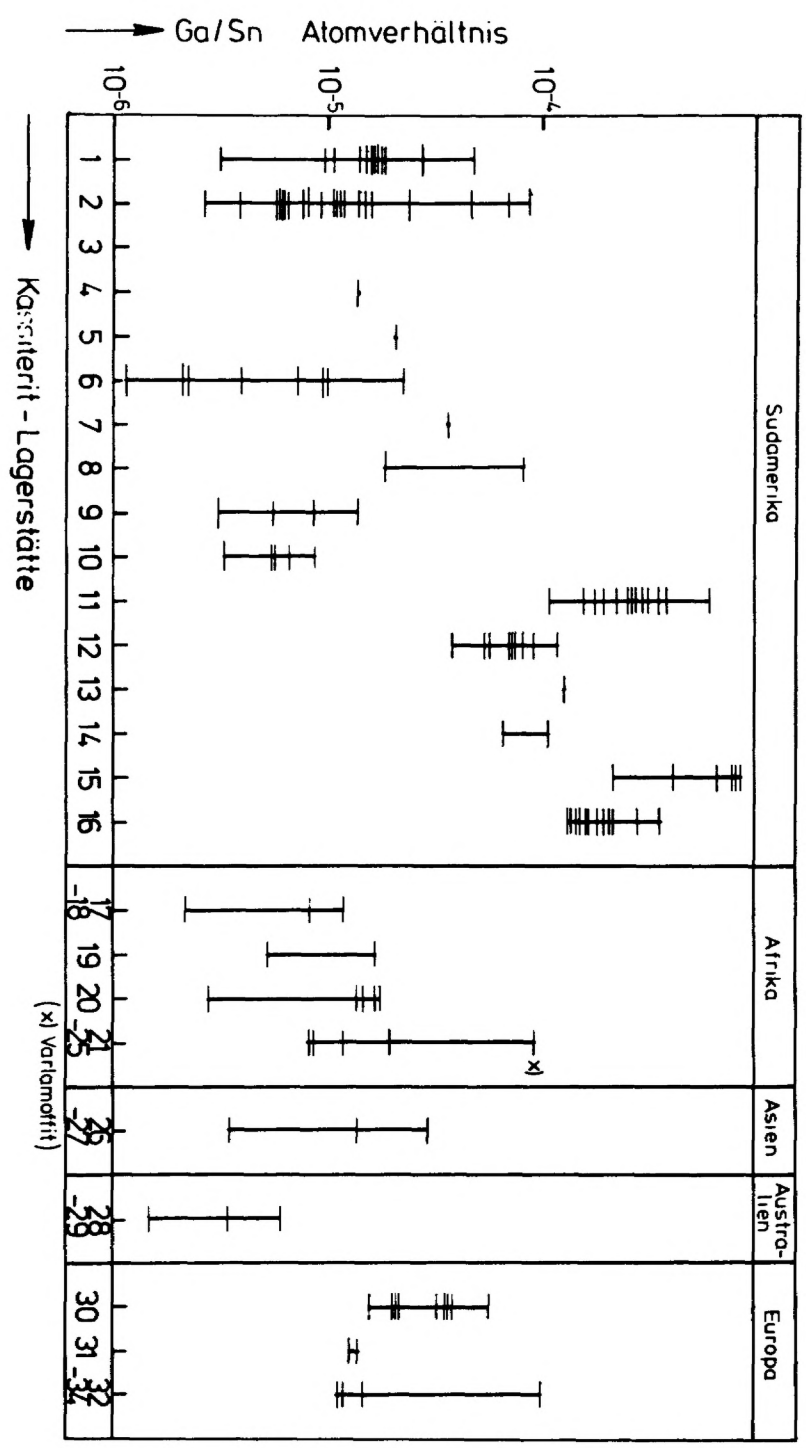


Abb. 14: Histogramm der Ga/Sn-Atomverhältnisse von Kassiteriten aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (- Meßwerte; | Wertebereich)

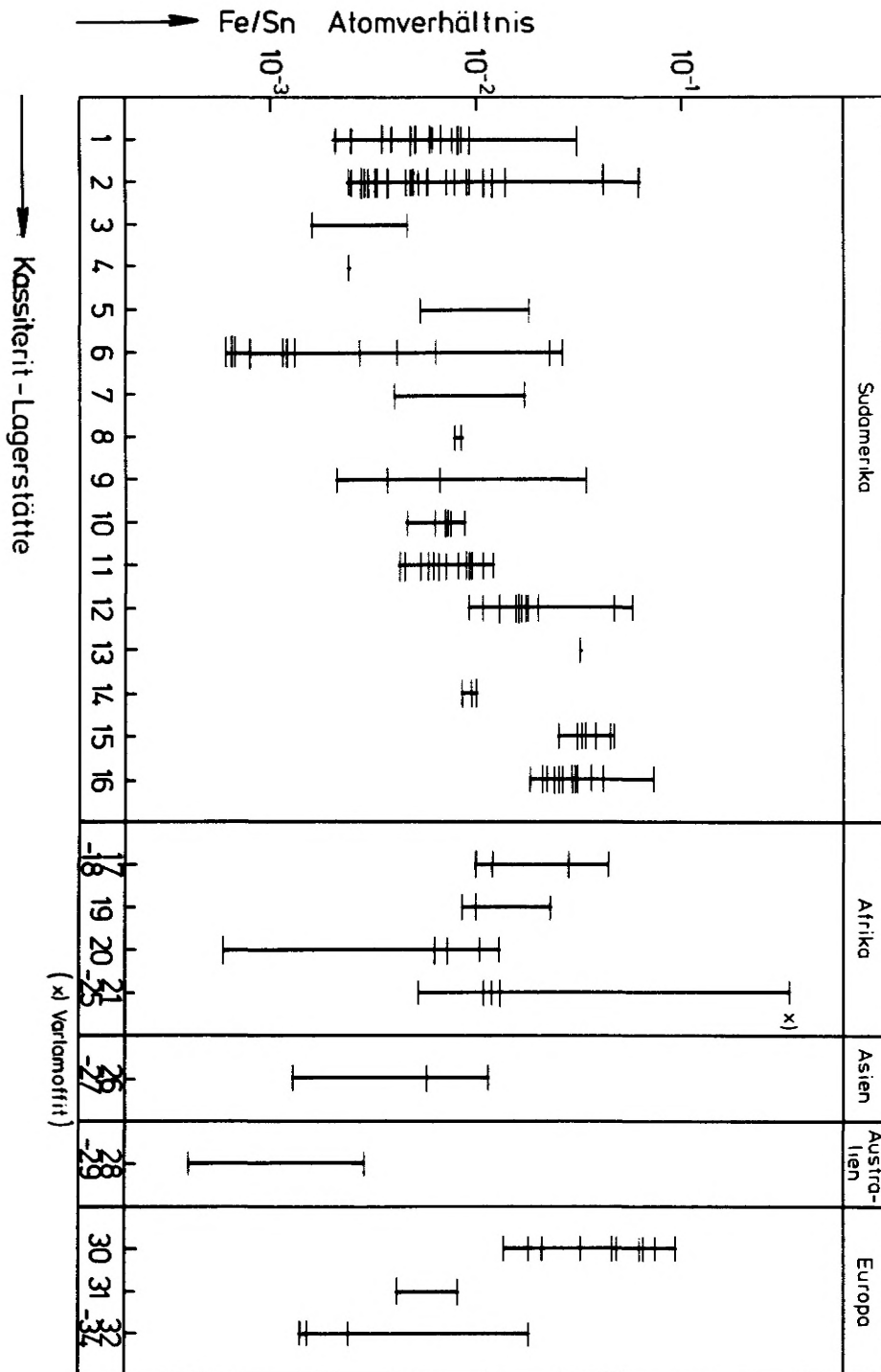


Abb. 15: Histogramm der Fe/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1)
 (— Meßwerte; | Wertebereich)

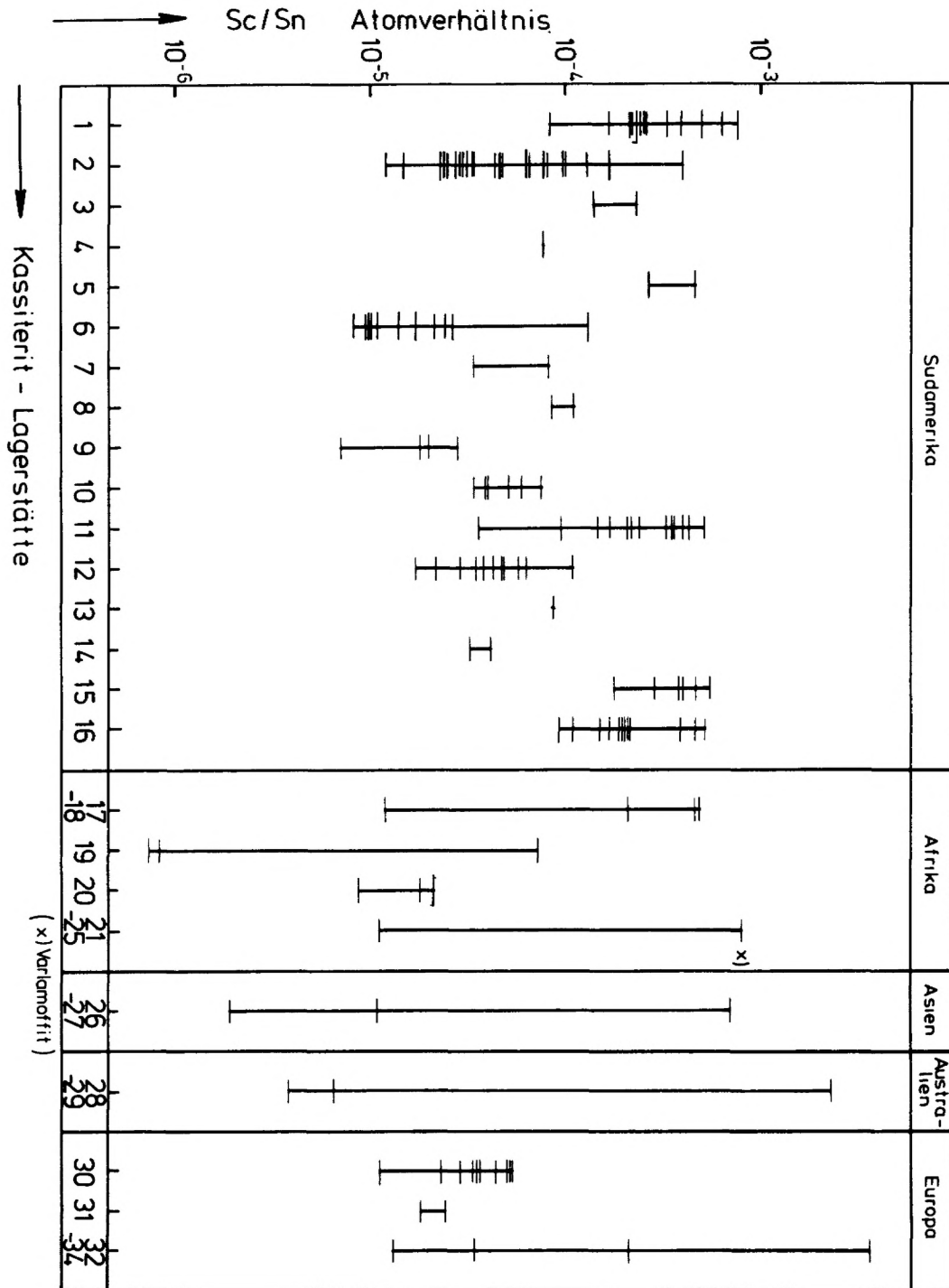


Abb. 16: Histogramm der Sc/Sn-Atomverhältnisse von Kassiteriten aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (— Meßwerte; | Wertebereich)

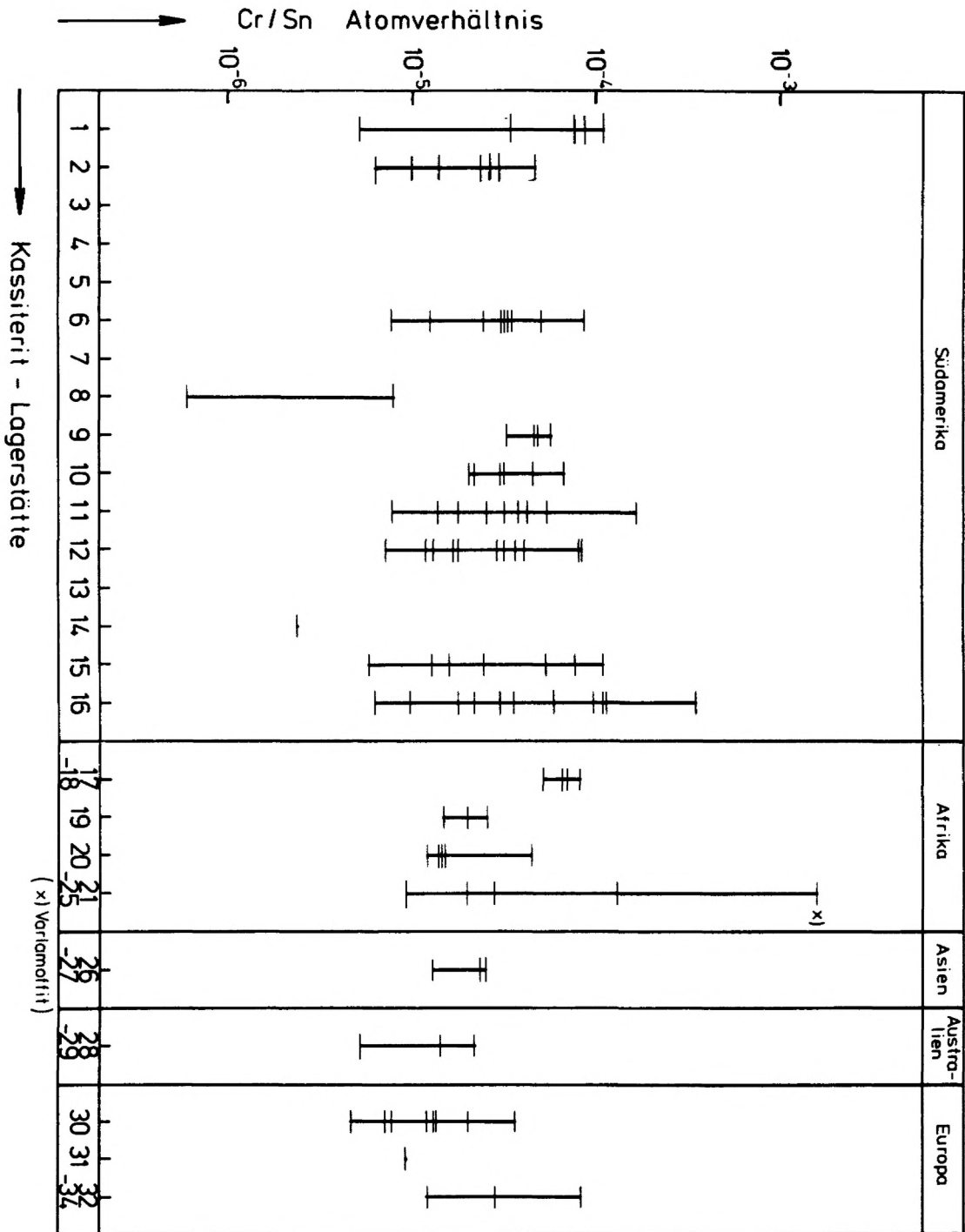


Abb. 17: Histogramm der Cr/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (Meßwerte; Wertebereich)

schen Kassiterit-Proben in den einzelnen Lagerstättentypen stark streuende Zr- und Hf-Gehalte. Am deutlichsten ist dieses Verhalten in der Lagerstätte Chorolque zu beobachten. Allgemein nehmen die Zr- und Hf-Gehalte von den präkambrischen Pegmatiten und Sn-Graniten der Gruppe I über die Kassiterite der Ganglagerstätten (Gruppe III) zu denen der Mantos (Gruppe II) ab. Außer der Lagerstätte Chorolque zeigen die anderen südamerikanischen Lagerstätten keine signifikanten Unterschiede gegenüber denen der Gruppe II.

Ein Vergleich aller untersuchten Lagerstätten zeigt, daß sich Zinnstein-Proben aus Vorkommen pegmatitischen Ursprungs, Sn-Graniten oder deren Seifen durch hohe Hf/Sn- und Zr/Sn-Atomverhältnisse auszeichnen. Da aber auch vereinzelt hohe Werte für Lagerstätten eindeutig hydrothermalen Bildung zu beobachten sind (z.B. Chorolque, Gruppe IVc), können die auf die Matrixkomponente normierten Absolutgehalte für eine genetische Deutung nur bedingt herangezogen werden.

In Abbildung 18 ist das Histogramm der Hf/Zr-Gewichtsverhältnisse für Kassiteritproben aus den verschiedenen Lagerstätten und Sn-Vorkommen dargestellt. Die Werte variieren zwischen 0,007 und 0,39. Im südamerikanischen Raum zeigen die Proben der Gruppe I (Präkambische Pegmatite und deren Seifen) signifikant erhöhte Werte (0,09 - 0,39) gegenüber denen der Gruppen II bis IVc (0,007 - 0,07). Kassiterit-Proben der Lagerstätte Chorolque, die zum Teil ähnlich hohe Hf- und Zr-Gehalte besitzen, wie die der brasilianischen Sn-Provinz Rondonia, unterscheiden sich dagegen in den Hf/Zr-Verhältnissen eindeutig von diesen.

Kassiterite der anderen Sn-Provinzen zeigen den gleichen Trend. Für die eindeutig aus Pegmatiten, Sn-Graniten oder deren Seifen stammenden Proben der Vorkommen 20 (Uis, Namibia), 21 - 25 (Zentralafrika), 26 - 27 (Asien) und 28 - 29 (Australien) werden ebenfalls erhöhte Hf/Zr-Verhältnisse beobachtet (Abb. 18).

Über die Natur der Lagerstätten Leeuwoort, Rooiberg und Zaaiplaats liegen keine eindeutigen Aussagen vor. CROCKER (1974) gibt für das "Zaaiplaats tin-field" teilweise pegmatitischen sowie mittel-thermalen Ursprung an. LEUBE (1963) spricht die Vorkommen Rooiberg und Zaaiplaats dagegen als eindeutig hydrothermal an. Die ermittelten Hf/Zr-Gewichtsverhältnisse deuten auf eine hydrothermale Bildung hin.

Die gegenüber den Lagerstätten der Gruppe IVa - IVc teilweise leicht erhöhten Hf/Zr-Verhältnisse der Gruppe II (Mantos) können als Indiz dafür angesehen werden, daß diese Proben durch Aufarbeitung von Paläoseifen entstanden sind.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Hf/Zr-Verhältnis als ein geochemischer Indikator zur Deutung der Genese von Kassiterit-Lagerstätten herangezogen werden kann.

4.1.2. Titan

Kassiterit (SnO_2) und Rutil (TiO_2) kristallisieren im gleichen Gittertyp (RAMDOHR, 1967). Die Ionenradien der Ionen Sn^{4+} und Ti^{4+} unterscheiden sich etwa um 10 % (Sn^{4+} : 0,77 Å; Ti^{4+} : 0,69 Å; WHITTAKER, 1970). Nach den Regeln von GOLDSCHMIDT (1937) sollte damit die isomorphe Substitution (Diadochie) zwischen Sn^{4+} und Ti^{4+} sowie die Ausbildung von SnO_2 - TiO_2 -Mischkristallen zu erwarten sein. Da in natürlichen Zinnsteinen im allgemeinen nur Ti-Gehalte unter 3 % ermittelt werden (PADUROW, 1956), kann nicht von einer unbegrenzten Mischbarkeit ausgegangen werden.

Untersuchungen über die Mischbarkeit zwischen Kassiterit und Rutil (LIETZ, 1955; PADUROW, 1956) zeigen, daß totale Isomorphie erst bei Temperaturen über 1350°C auftritt. Das Phasendiagramm wurde experimentell für Temperaturen oberhalb 900°C untersucht (PADUROW, 1956), wo die Grenzen der Mischbarkeit bereits auf beiden Seiten 15 - 20 mol% betragen. Die Extrapolation der Mischungslücke zu tieferen Temperaturen (SCHUILING, 1967) zeigt die relativ starke Abnahme der Mischbarkeit. Inwieweit die im Labor bei wasserfreiem Arbeiten ermittelten Ergebnisse auf die natürlichen Verhältnisse, bei denen zum Teil erhebliche Wassermengen auftreten, übertragen werden können, müßte überprüft werden.

Für Kassiterite, die syngenetisch mit Rutil gebildet wurden, könnte der TiO_2 -Gehalt im Kassiterit als Geothermometer zur Bestimmung der Bildungstemperatur herangezogen werden (SCHUILING, 1967). Da jedoch selbst in Einkristallen, die von Einschlüssen frei sind, stark schwankende Gehalte von TiO_2 gefunden wurden (SCHUILING, 1967), muß die Brauchbarkeit dieser Methode stark angezweifelt werden.

LEHMANN (1978) konnte an bolivianischen Rutilen zeigen, daß Kassiterit-Rutil-Phasen nur dann erwartet werden können, wenn Ti und Sn in größeren Gehalten gemeinsam durch unterschiedliche geochemische Prozesse in Lösung gebracht werden.

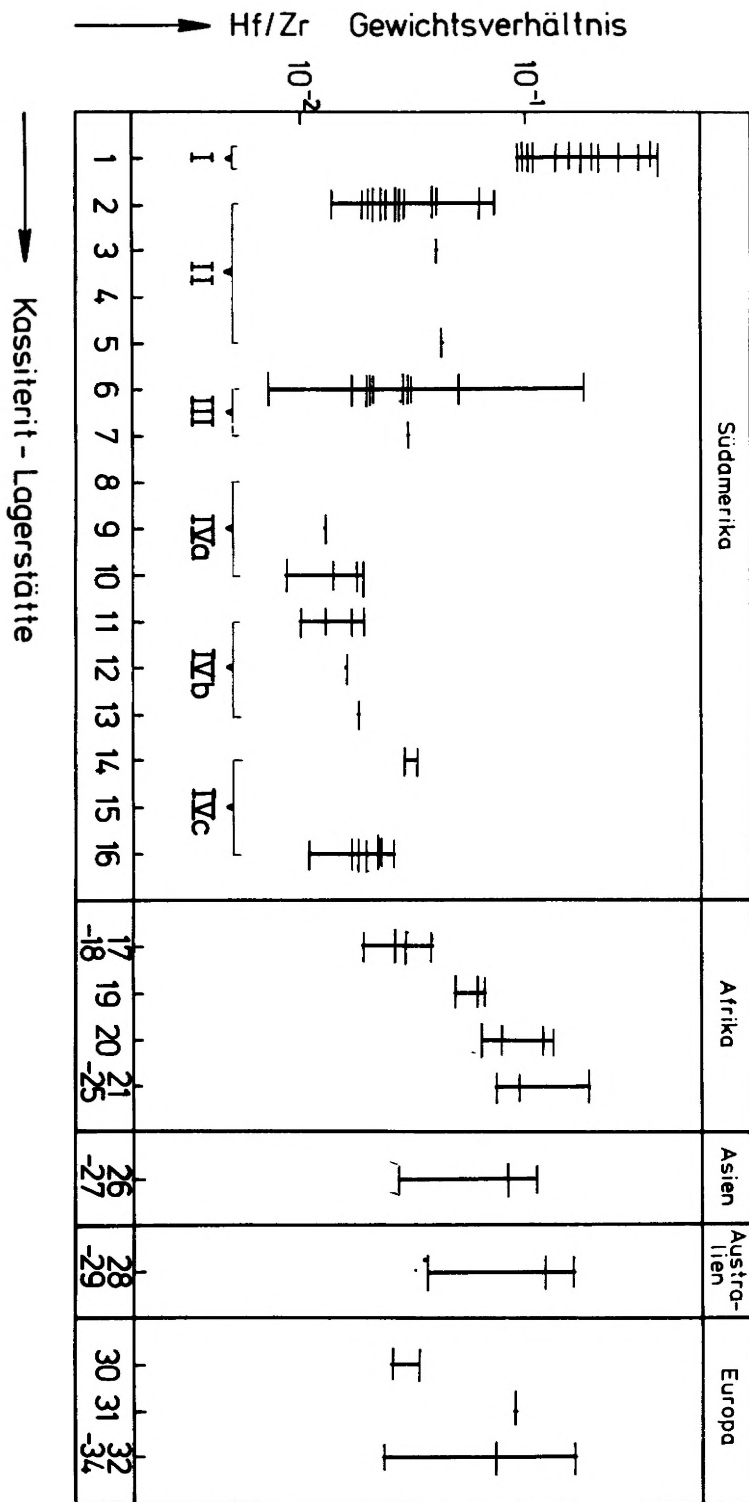


Abb. 18: Histogramm der Hf/Zr-Verhältnisse von Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten (Liste der Lagerstätten siehe 2.1, Tab. 1) (- Meßwerte; | Wertebereich)

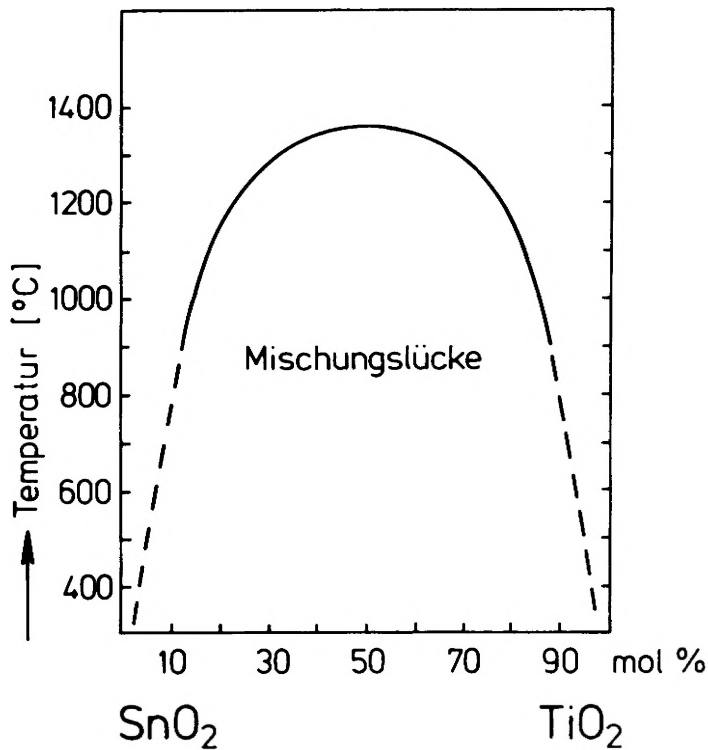


Abb. 19: Phasendiagramm des Systems $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$
 (— experimentell bestimmt; PADURÓW, 1956
 --- extrapoliert, SCHUILING, 1967)

Ganglagerstätte Chojlla auf. Allgemein ist kein Zusammenhang zwischen den Absolutgehalten und den verschiedenen Lagerstättentypen zu erkennen. Auch die Kassiterite anderer Zinnprovinzen unterscheiden sich nicht von denen der südamerikanischen Sn-Provinz.

In der Abb. 20 sind für die brasilianische Sn-Provinz Rondonia und für Bolivien die Zr/Sn- gegen die Ti/Sn-Atomverhältnisse abgetragen. Allgemein ist eine positive Korrelation zwischen Zr und Ti zu beobachten. Lediglich die Proben der Gruppe I sowie die der Lagerstätte Chorolque zeigen ein gänzlich anderes Verhalten. In der Provinz Rondonia treten stark streuende Ti-Gehalte (40 - 5000 $\mu\text{g/g}$) auf, während die relativ hohen Zr-Gehalte (200 - 800 $\mu\text{g/g}$) nur geringe Streuung zeigen. In der Lagerstätte Chorolque tritt der umgekehrte Effekt auf. Während die Zr-Gehalte stark variieren (2 - 3000 $\mu\text{g/g}$), schwanken die Ti-Gehalte geringer (200 - 9000 $\mu\text{g/g}$). Aus diesem Verhalten kann vermutet werden, daß es für den Einbau von Zr und Ti in das Kassiterit-Gitter Grenzen gibt, die durch kristallphysikalische Parameter begründet sein müssen. Diese Überlegung wird durch die Ergebnisse für Kassiterite aus anderen Sn-Provinzen unterstützt (Abb. 21). Weltweit wurden in Kassiteriten unterschiedlichster Bildungsbedingungen keine Zr/Sn-Atomverhältnisse $> 5 \times 10^{-3}$ (= ca. 3000 $\mu\text{g/g}$ Zr) und keine Ti/Sn-Atomverhältnisse $> 5 \times 10^{-2}$ (= ca. 16000 $\mu\text{g/g}$ Ti) beobachtet. Die gegenüber Ti geringere Einbaufähigkeit des Zr könnte damit zu erklären sein, daß SnO_2 und ZrO_2 nicht isotyp sind (SCHROCKE, 1955).

Der Verlauf der Korrelationsdiagramme zwischen Zr und Ti für einzelne Lagerstätten wird vom Verhältnis Zr/Ti in der Ausgangsschmelze bzw. Ausgangslösung bestimmt. Abbildung 22 zeigt schematisch Korrelationskurven für drei hypothetische Anfangsbedingungen Zr/Ti. Die anfänglich (Zustand 1, 2 und 3) an Zr und Ti ungesättigte fluide Phase reichert sich während der fraktionierten Kristallisation oder durch Wechselwirkungen mit Zr- und Ti-haltigem Nebengestein an diesen Elementen an. Damit erhöhen sich auch die bei der Kassiterit-Kristallisation mitgefällten Anteile von Zr und Ti, solange die für den Einbau in das Kassiteritgitter auftretenden Grenzkonzentrationen nicht erreicht sind.

Aus den bisherigen Arbeiten über Spuren- und Nebenelemente bolivianischer Kassiterite (SCHROCKE, 1955; FESSER, 1968; WOLF, 1972) geht hervor, daß Titan in Proben aus verschiedenen Lagerstätten auftritt. Ein Zusammenhang zwischen Absolutgehalt und Paragenese ist nicht zu erkennen (SCHROCKE, 1955). Lagerstätten im Norden Boliviens zeigen zwar höhere Ti-Gehalte als die südliche Gruppe, jedoch liegen die Maximalwerte in der Cordillera Quimsa Cruz, und auch im Süden führen einige Lagerstätten erhöhte Konzentrationen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysierten Kassiterite weisen Ti-Gehalte zwischen 20 und 9000 $\mu\text{g/g}$ auf. In den verschiedenen Lagerstätten der südamerikanischen Sn-Provinz zeigen die Ti-Gehalte meist große Streubreiten (Abb. 11). Wie bereits beim Hf und Zr beobachtet (4.1.1), zeigt die Lagerstätte Chorolque auch für Ti eine große Variationsbreite. Die insgesamt höchsten Ti-Gehalte weisen die Proben der

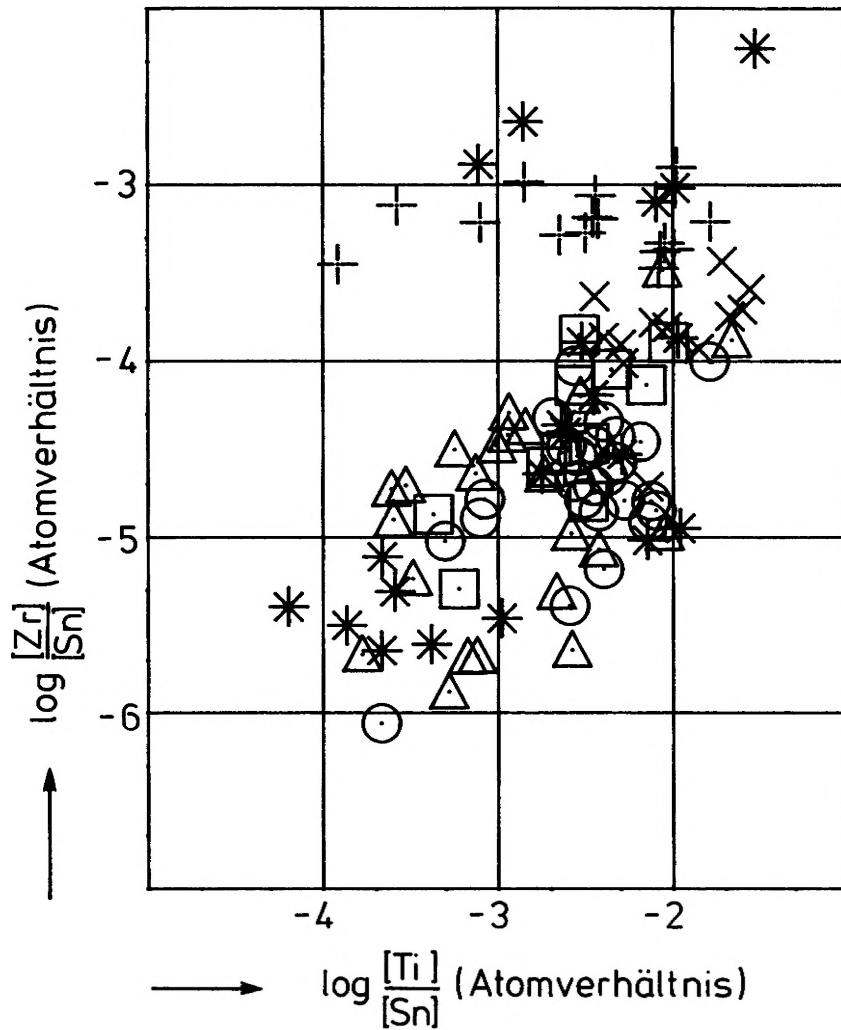


Abb. 20: Zr/Sn-Ti/Sn-Korrelationsdiagramm für Kassiterite der brasilianisch-bolivianischen Sn-Provinz
(+ Rondonia, O Mantos, X mesozoische Batholithe, □ tertiäre Batholithe,
Δ tin-porphyrines, * tertiäre Subvulkane)

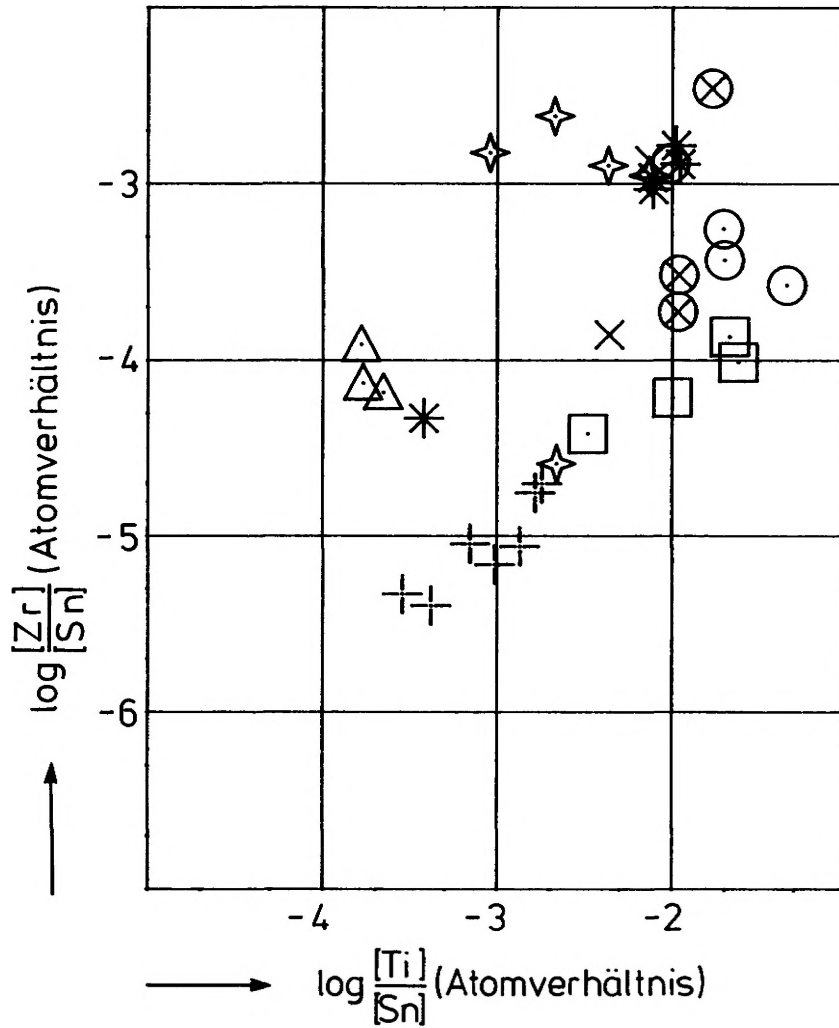


Abb. 21: Zr/Sn-Ti/Sn-Korrelationsdiagramm für Kassiterite aus Afrika, Asien, Australien und Europa
+ Europa(Italien), × Europa(England), ○ Europa(DDR, CSSR), □ Afrika(RSA: Leeuwpoort, Rooiberg), △ Afrika(RSA: Zaaiplaats), * Afrika(Namibia: Uis), ☆ Afrika(Sambia, Ruanda, Katanga), ◇ Asien(Thailand, Malaysia), ⊗ Australien(Tasmanien, W-Australien)

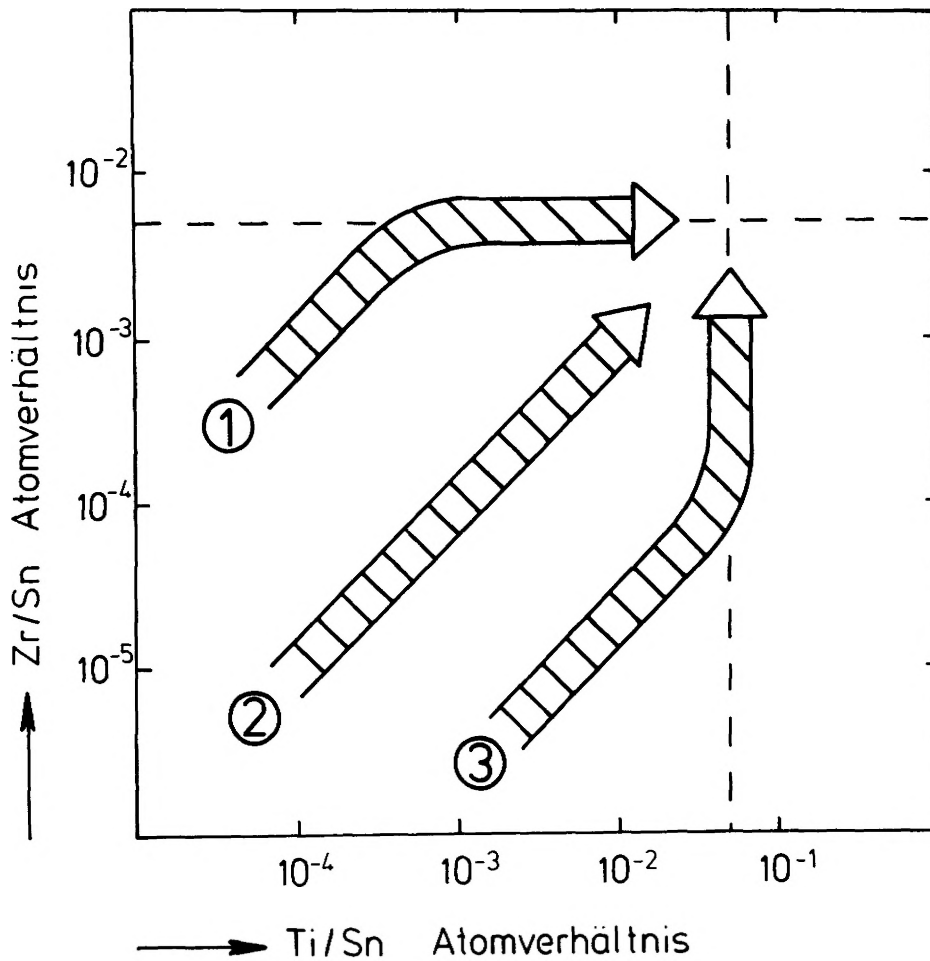
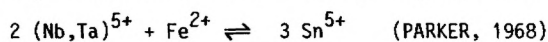


Abb. 22: Zr/Sn-Ti/Sn-Korrelationsdiagramm für drei verschiedene, hypothetische Ausgangsverhältnisse Zr/Ti.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Kassiterite der Gruppe I (Präkambrische Pegmatite, Sn-Granite und deren Seifen) aus einer fluiden Phase entstanden sein müssen, die ein relativ hohes Zr/Ti-Atomverhältnis besessen haben muß. Inwieweit diese Annahme auch für Zinnsteine aus Pegmatiten anderer Sn-Provinzen zutrifft, kann aus den wenigen Analysen nicht eindeutig geklärt werden. Das Nichtüberschreiten der angegebenen Grenzwerte spricht aber dafür, daß auch hier die gleichen Sättigungsgrenzen eingehalten werden.

4.1.3 Niob und Tantal

Ähnlich wie Zr und Hf bilden Nb und Ta ein Elementpaar mit strengem geochemischen Zusammenhang. Die Ähnlichkeit ihrer chemischen und kristallphysikalischen Eigenschaften ist verantwortlich für das gemeinsame Auftreten dieser Elemente in vielen komplexen Mineralen und Gesteinen (VLASSOV, 1966). Die meisten einseitigen Nb-Ta-Mineralen sind Oxide. Daneben treten diese beiden Elemente in Form von isomorpher Substitution für Elemente wie Ti, W, Sn, Zr und Hf in oxydischen Mineralen auf. So zeigen z.B. Kassiterite recht unterschiedliche Gehalte an Nb und Ta. Die niedrigsten Gehalte zeigen dabei Kassiterite der Kassiterit-Sulfid-Formation (bis 0,08 % Nb₂O₅ und 10⁻⁶ µg/g Ta₂O₅) während die höchsten Gehalte in Zinnsteinen aus granitischen Pegmatiten beobachtet wurden (bis 2,4 % Nb₂O₅ und 4 % Ta₂O₅) (VLASSOV, 1966). Um die Elektroneutralität zu gewährleisten, kann der Ladungsausgleich in diesem Fall gemäß dem Austauschmechanismus



durch den gleichzeitigen Einbau von Fe²⁺ in das Kassiteritgitter erfolgen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kassiterit-Proben besaßen z.T. Ta-Gehalte, die unter der Nachweiskgrenze der NAS (0,1 - 0,5 µg/g Ta) lagen. Die gemessenen Gehalte betragen zwischen 0,2 und 8900 µg/g Ta.

Zinnstein-Proben der südamerikanischen Sn-Provinz zeigen im allgemeinen größere Streuungen bezüglich ihrer Ta-Gehalte, auch wenn die Proben aus einer Lagerstätte stammen (Abbildung 12). Den größten Wertebereich nehmen dabei die Kassiterite der Lagerstätte Chojlla ein (0,3 - 360 µg/g Ta). Für Südamerika ist weiterhin zu erkennen, daß die Ta-Gehalte aus präkambrischen Pegmatiten, Sn-Graniten bzw. deren Seifen eindeutig am höchsten sind und zu den Manto-Lagerstätten stark abnehmen. Bezüglich der Absolutgehalte an Ta zeigen die übrigen Lagerstätten gegenüber den Mantos keine deutlichen Unterschiede.

Ta verhält sich in allen untersuchten Lagerstätten ähnlich. Es treten überall relativ große Streuungen auf und die höchsten Werte zeigen Kassiterite aus Pegmatiten und deren Seifen.

Nb scheint sich ähnlich wie Ta zu verhalten. Wegen der Interferenz zwischen Nb und W bei der Bestimmung mittels der SSMS konnten nur Werte weniger Proben ermittelt werden. Dabei zeigte es sich jedoch, daß pegmatitische Zinnsteine Nb-reich sind (bis 2 % Nb), während alle Proben aus anderen Lagerstätten nur wenig Nb zu enthalten scheinen.

4.1.4 Wolfram

Abbildung 13 zeigt das Histogramm der W/Sn-Atomverhältnisse von Kassiterit-Proben aus Lagerstätten der verschiedenen Sn-Provinzen. W war in allen untersuchten Proben vertreten. Die ermittelten Gehalte lagen zwischen 7 µg/g und 2,2 %. Eine Probe (84 SXX, Llallagua/Bolivien) zeigt einen W-Gehalt von 4,7 %, der für Proben dieser Lagerstätte außergewöhnlich hoch ist. Er ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung durch Wolframit zurückzuführen. Als Hinweis dafür ist der gleichfalls sehr hohe Fe-Gehalt von 1,3 % anzusehen.

Kassiterite der südamerikanischen Sn-Provinzen Rondonia/Brasilien und Bolivien besitzen in den einzelnen Lagerstätten sowie in den verschiedenen Lagerstättentypen (Gruppe I bis IVc) W-Gehalte, die im allgemeinen relativ wenig streuen. So liegen z.B. die ermittelten Gehalte für 19 Proben der tertiären subvulkanischen Lagerstätten Potosi und Chorolque (Gruppe IVc) zwischen 1,3 und 2,2 % (Mittelwert: $[W] = (1,6 \pm 0,3) \%$). Lediglich die Lagerstätte Chojlla zeigt bezüglich der Schwankung der W-Gehalte ein gänzlich anderes Verhalten. 13 Proben dieser Sn-W-Lagerstätte zeigen Werte zwischen 26,5 und 8900 µg/g, die sich über den gesamten Streubereich verteilen, ohne eine charakteristische Häufung erkennen zu lassen. Die absolut höchsten Werte treten dabei in den Sohlen (Sohle -60 bis 4) auf.

Für den südamerikanischen Raum ist weiterhin zu erkennen, daß von den Kassiteriten der Gruppe I (Präkambische Pegmatite, Sn-Granite bzw. deren Seifen) zu denen der Gruppe IVc (tertiäre Subvulkane) die W-Gehalte ansteigen. Die Proben der Lagerstätten Potosi und Chorolque weisen die höchsten W-Gehalte aller analysierten Kassiterite auf.

Bei den außersüdamerikanischen Sn-Provinzen werden zum Teil größere Schwankungen in den W-Gehalten beobachtet, auch wenn die Proben einer Lagerstätte entstammen. Die niedrigsten Werte zeigen Zinnsteine aus den süd- und zentralafrikanischen Pegmatiten (RSA [Uis], Sambia, Ruanda, Katanga).

Betrachtet man alle untersuchten Kassiterit-Proben, so ist festzustellen, daß die W-Gehalte im Kassiterit weltweit über einen ähnlichen Bereich streuen. Anhand der Absolutgehalte ist danach eine Zuordnung zu einer bestimmten Zinnprovinz nicht möglich.

4.1.5 Fraktionierung zwischen den Elementen W-Sn-Ta

Wie aus der Beschreibung des Verhaltens einiger charakteristischer Elemente hervorgeht, lassen sich aus den absoluten Elementgehalten keine eindeutigen Schlüsse über die Genese von Kassiteriten ziehen. Weitaus aussagekräftiger sind dagegen Elementverhältnisse zwischen einzelnen Spuren- und Nebenelementen. Aufgrund geochemischer Prozesse können zwischen einzelnen Elementen starke Fraktionierungen auftreten, die zu Verschiebungen in den Elementverhältnissen um mehrere Größenordnungen führen können.

In Analogie zu den Untersuchungen, die MÜLLER (1976, 1977, in Vorbereitung) und Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Geochemie des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH über die Fraktionierung von La und Lanthaniden in Ca-Mineralen unterschiedlichster Genese durchführten, sollen Elementverhältnisse gefunden werden, die als Indikatoren für die Genese von Kassiteritlagerstätten herangezogen werden können.

Das hexavalente W^{6+} -Ion besitzt für Sechserkoordination einen Ionenradius von 0,68 Å (WHITTAKER, 1970).

Die Abweichung von dem des Sn^{4+} -Ions (0,77 Å) beträgt weniger als 15 %. Nach den Regeln von GOLDSCHMIDT (1937) sollte W zur Diadochie von Sn geeignet sein. Dafür spricht auch, daß viele Autoren (GMELIN, 1971) W als Spuren- oder Nebenelement in Kassiterit nachweisen konnten. Das Ausmaß des Einbaus hängt jedoch, abgesehen von kristallchemischen Grenzen, vom jeweiligen Angebot von W zur Zeit der Kassiteritmineralisation ab (GMELIN, 1971). RINGWOOD (1955a, b) bezog in seinen Regeln über die Verteilung von Elementen während der magmatischen Kristallisation die Ionenladung und die Elektronegativität mit ein. Danach sollte sich W gegenüber Sn in der Restschmelze anreichern. Beim Erreichen einer Sättigungsgrenze für den W-Gehalt der fluiden Phase wird dann die Kristallisation eigenständiger W-Mineralen (z.B. Wolframit) einsetzen. Das Atomverhältnis W/Sn kann daher zur Beschreibung der fluiden Phase und damit des Bildungsmilieus herangezogen werden.

Wegen der größeren Ähnlichkeit bezüglich der Ladungszustände und Ionenradien sowie größeren Differenzen der Elektronegativitäten zwischen Ta bzw. Nb und Sn sollten die Elemente Nb und Ta gegenüber W bevorzugt im Kassiteritgitter isomorph vertreten sein.

Betrachtet man das Verhalten der Elemente W und Ta in allen Lagerstätten der südamerikanischen Sn-Provinzen, so zeigt sich für diese beiden Elemente ein gegenläufiger Trend. In Kassiteriten der Gruppe I ist der Ta-Gehalt am größten und der W-Gehalt am niedrigsten. Zu den anderen Gruppen nimmt Ta ab und W zu. Die Ursache für die starke Ta-Abnahme läßt sich damit erklären, daß Ta im Verlauf von Verwitterungsprozessen sowie während der Sedimententwicklung zu einem geringen Teil in beständigen Mineralen, wie Kassiterit, verbleibt, daß aber die Hauptmenge mit Sedimenten, wie Tone und Bauxite, mitgefällt wird (GOLDSCHMIDT, 1954).

Durch das unterschiedliche Verhalten von W und Ta bei der Kassiteritmineralisation werden ablaufende geochemische Prozesse zu großen Fraktionierungen zwischen diesen beiden Elementen führen. Das W/Ta-Atomverhältnis wird daher als Fraktionierungsparameter gewertet.

In den Abbildungen 23 - 26 sind W/Sn gegen W/Ta Variationsdiagramme für Kassiterit-Proben aus verschiedenen Lagerstätten dargestellt. Der Vergleich der Abbildungen 23 - 25 zeigt, daß Proben der Gruppe I (Präkambriische Pegmatite, Sn-Granite bzw. deren Seifen) allgemein die niedrigsten W/Ta-Atomverhältnisse aufweisen. Die höchsten Werte werden für Proben der Gruppen IVb und IVc (Porphyries und tertiäre Subvulkanen) beobachtet. In diesen Lagerstätten treten auch die höchsten W/Sn-Atomverhältnisse auf.

Auffällig ist, daß Kassiterite pegmatitischer Bildung einem W/Sn-Grenzwert zustreben. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für die Elemente Ti und Zr beobachtet. Allerdings ist für Kassiterite der Gruppen IVb und IVc in Abbildung 25 ein zweiter Grenzwert zu erkennen, der über dem der Zinnsteine aus Pegmatiten liegt. Damit kann die Einbaufähigkeit des W im Kassiteritgitter jedoch nicht von kristallphysikalischen Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden. Die Ursache für das Auftreten zweier Grenzwerte kann in der unterschiedlichen Löslichkeit von Wolframit in den fluiden Phasen vermutet werden, die den Stoffbestand transportieren. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration erfolgt im Verlauf der fraktionierten Kristallisation keine Anreicherung von Wolfram mehr, sondern es beginnt die Kristallisation von Wolframit. Die beobachtete Kassiterit-Wolframit-Paragenese in der Provinz Rondonia (KLOOSTERMANN, 1967) bestätigt diesen Gedankengang. Da die chemische Zusammensetzung pegmatitischer Schmelzen weitaus einheitlicher ist als die hydrothermaler Lösungen, sollte erwartet werden, daß für Kassiterite aus Sn-Pegmatiten weltweit ein ähnlicher W/Sn-Grenzwert eingehalten wird wie in der Provinz Rondonia. Abbildung 26 zeigt das W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm anderer Sn-Provinzen. Darin ist genau der gleiche Grenzwert zu erkennen, wie er schon für Rondonia gefunden wurde. Eindeutig pegmatitischen Ursprung haben allerdings nur die Kassiterite der Lagerstätte Uis (AHLFELD, 1958) sowie die der Vorkommen in Zentralafrika und Südostasien. Die Lagerstätten Rooiberg und Zaaiplaats werden von LEUBE (1963) als hydrothermal angesprochen, während (CROCKER, 1974) beiden Lagerstätten auch pegmatitischen Charakter bestätigt. Das gelegentliche Auftreten von Wolframit im Bereich der Lagerstätte Uis (AHLFELD, 1958) deutet an, daß zumindest teilweise die Löslichkeit von paragenetischem Wolframit in der fluiden Phase überschritten worden sein mußte.

Zurückblickend auf die bolivianische Sn-Provinz ist in Abbildung 24 zu beobachten, daß Kassiterit-Proben der schichtgebundenen Manto-Lagerstätten (Gruppe II) und tertiärer Intrusiva (Gruppe IVa) offensichtlich den gleichen Grenzwert im W/Sn-Atomverhältnis einnehmen wie die Pegmatite. Das führt zu der Vermutung, daß diese Vererzungen ihre Herkunft von älteren Pegmatiten oder Paläoseifen ableiten. Als wei-

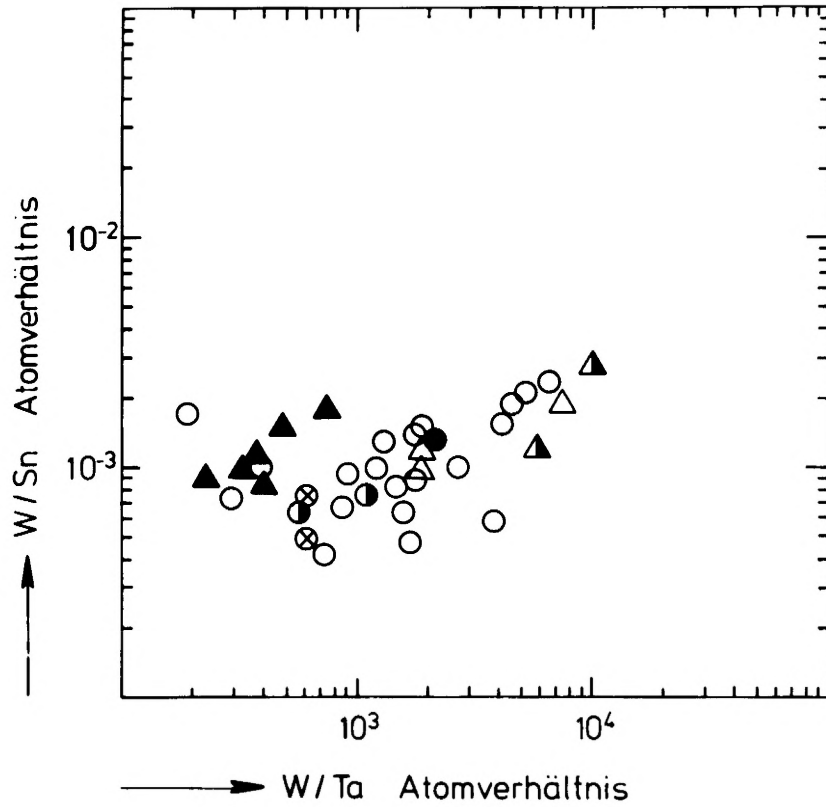


Abb. 24: W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm für Kassiterite der Gruppen II (Mantos) und IVa (Tertiäre Batholithe)

- | | |
|--------------|-------------|
| Gruppe II: | Gruppe IVa: |
| ○ Kelluani | △ Viloco |
| ⊗ Kalauyo | ▲ Colquiri |
| ◐ Farellone | ▲ Argentina |
| ● Huallatani | |

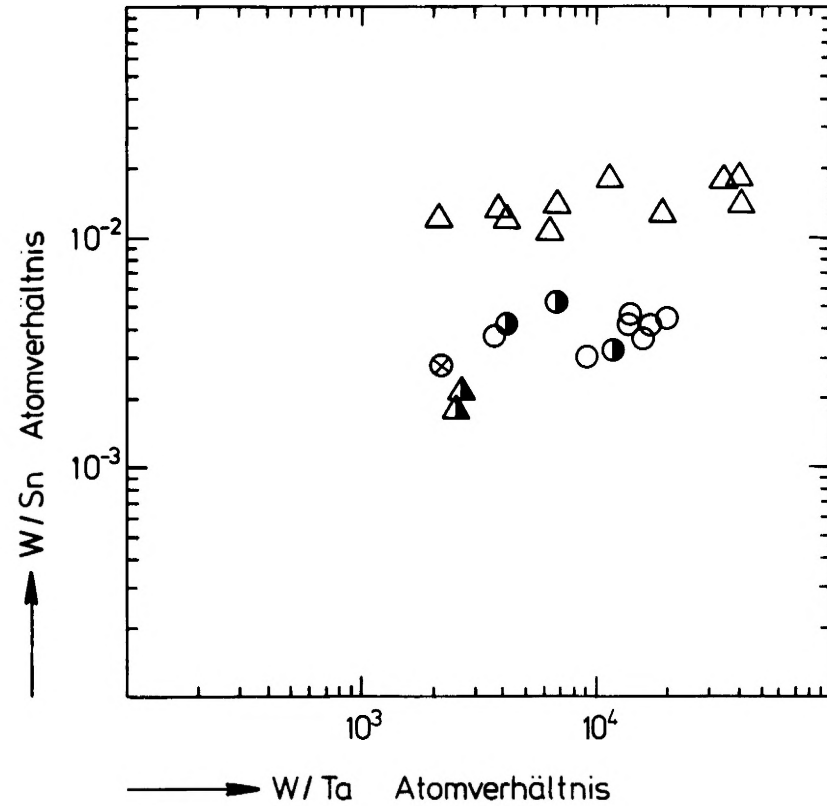


Abb. 25: W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm für Kassiterite der Gruppen IVb (tin-porphyrries) und IVc (Tertiäre Subvulkane)

- | | |
|-------------|-------------|
| Gruppe IVb: | Gruppe IVc: |
| ○ Siglo XX | △ Chorolque |
| ● Huanuni | ▲ Tasna |
| ⊗ Avicaya | |

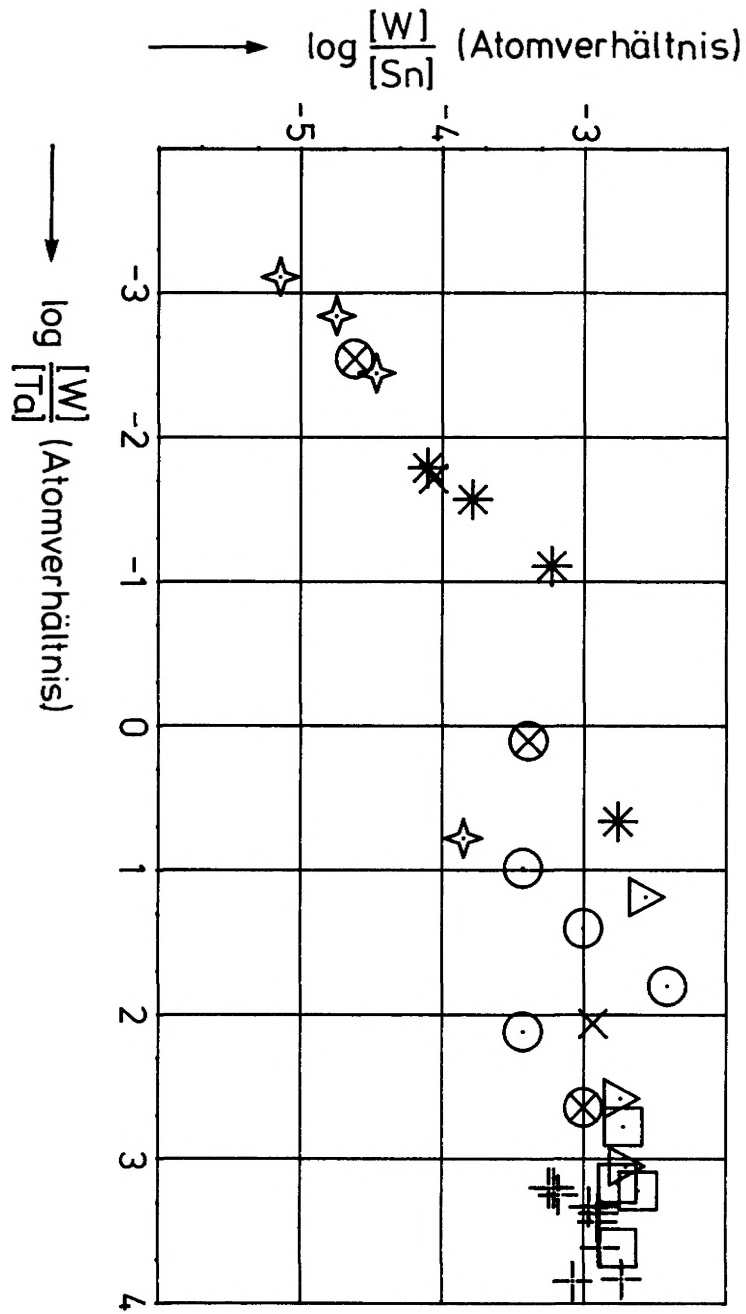


Abb. 26: W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm für Kassiterite aus Afrika, Asien, Australien und Europa
+ Europa(Italien), × Europa(England), ○ Europa(DDR, CSSR), □ Afrika(RSA: Leeuwoort, Rooiberg), △ Afrika(RSA: Zaaiploats), * Afrika(Namibia: Uis), ☆ Afrika(Sambia, Ruanda, Katanga), ◇ Asien(Thailand, Malaysia), ⊗ Australien(Tasmanien, W-Australien)

terer Hinweis dafür können die im Mittel erhöhten Hf/Zr-Verhältnisse gedeutet werden (Abbildung 18).

Kassiterite der Gruppen IVb und IVc (tin-porphyrines und tertiäre Subvulkane) zeigen ein anderes Verhalten. Sn-Vorkommen dieser Typen sind eindeutig aus hydrothermalen Lösungen gebildet (LEHMANN, 1979). Im Gegensatz zu allen anderen Lagerstätten treten hier größere W/Sn-Atomverhältnisse auf. Die Ursache dafür könnte in einer erhöhten Löslichkeit von Wolframit in den hydrothermalen Lösungen gegenüber der in pegmatitischen Schmelzen begründet sein.

Aus dem Auftreten zweier Sättigungsgrenzwerte für das W/Sn-Atomverhältnis in Abhängigkeit von der Natur der erzführenden Lösung muß geschlossen werden, daß diese Grenzen nicht von kristallphysikalischen Eigenschaften, sondern von der Löslichkeit des Wolframits in der jeweiligen fluiden Phase abhängt.

4.1.6 Gallium

Die gemessenen Gehalte an Ga lagen für alle Proben zwischen 0,5 und 400 µg/g. In einigen Fällen konnten die Ga-Gehalte wegen Erreichens der Nachweisgrenze (bis 2 µg/g) nicht bestimmt werden.

Ga zeigt innerhalb der einzelnen Lagerstätten relativ einheitliche Werte. Anhand der Ga/Sn-Atomverhältnisse (Abbildung 14) lassen sich die südamerikanischen Lagerstätten in zwei Hauptgruppen unterteilen. Die tertiären "tin-porphyrines" und Subvulkane zeichnen sich dabei durch besonders hohe Werte aus (20 - 400 µg/g Ga), während die übrigen Vorkommen, von Werten einzelner Proben abgesehen, Gehalte unter 20 µg/g Ga aufweisen. In Kassiterit-Proben der Mina Chojlla treten die größten Streuungen auf (0,5 - 10 µg/g Ga), ohne daß eine Häufung bei bestimmten Gehalten zu erkennen ist.

Die Lagerstätten anderer Sn-Provinzen zeigen ebenfalls nur geringe Ga-Gehalte (0,7 - 40 µg/g Ga), die wenig streuen. Danach ist zu vermuten, daß die hohen Ga-Gehalte der tertiären Subvulkane und "tin-porphyrines" Boliviens durch den speziellen Bildungsmechanismus dieser Vererzungen erklärt werden müssen.

4.1.7 Eisen

Die Fe-Gehalte aller Proben variieren zwischen 150 und 30000 µg/g.

Innerhalb einzelner Lagerstätten der südamerikanischen Sn-Provinz verhält sich Fe im allgemeinen einheitlich (Abbildung 15). Lediglich die Ganglagerstätte Chojlla weist in ihren Proben stark streuende Fe-Gehalte auf (220 - 30000 µg/g). Die absolut höchsten Fe-Gehalte zeigen Proben der tertiären Subvulkane Potosi und Chorolque.

Kassiterit-Proben aus anderen Sn-Provinzen unterscheiden sich nicht von denen aus Südamerika. Die Fe-Gehalte liegen im gleichen Bereich. Die höchsten Werte treten in den sardischen Proben auf.

4.1.8 Scandium

Alle ermittelten Sc-Gehalte lagen zwischen 0,2 und 220 µg/g.

Innerhalb der einzelnen Lagerstätten verändern sich die Gehalte nur geringfügig (Abbildung 16). Jedoch treten zum Teil recht große Unterschiede zwischen Lagerstätten der gleichen Gruppe auf. Die höchsten Werte zeigen Kassiterit-Proben der Gruppen I und IVc sowie die Lagerstätte Huanuni (Gruppe IVb). Ein einheitlicher Trend über das Verhalten des Sc von Nord nach Süd sowie ein Zusammenhang zwischen Gehalt und geologischem Alter ist nicht zu erkennen.

In den Vorkommen anderer Sn-Provinzen treten häufig sehr große Streuungen hinsichtlich der Sc-Gehalte auf, so daß keine einheitliche Aussage gemacht werden kann.

4.2 Diskussion zur Genese der Ganglagerstätte Chojlla

In der Lagerstätte Chojlla weisen die im Abbau befindlichen Gangsysteme eine für diesen Lagerstättentyp ungewöhnliche Teufenerstreckung von ca. 450 m auf. Die Teufenunterschiede sind durch verschiedene Erzparagenesen erfassbar und bieten für geochemische Untersuchungen Proben unterschiedlichster Fraktionierung an.

Für einige ausgewählte Wolframit-Proben der Mina Chojlla wurden von Dr. A. VILLALPANDO (UMSA La Paz) am Institut für angewandte Geologie der FU Berlin MnO/FeO-Verhältnisse (H/F-Quotient) bestimmt. Der H/F-Quotient gibt das Verhältnis der Endglieder Hübnerit ($MnWO_4$) und Ferberit ($FeWO_4$) der (Mn,Fe)-Wolframit-Mischkristallreihe an. Aus paragenetischen Gründen wurde bisher angenommen, daß eine positive Korrelation zwischen dem H/F-Quotienten und der Bildungstemperatur besteht (BISTE, 1978). Über diese Theorie existiert heute eine umfangreiche aber widersprüchliche Literatur (z.B. HOLLISTER, 1970; GROVES 1972). Für die Lagerstätte Chojlla ergab sich qualitativ, daß der H/F-Quotient von den tieferen Sohlen zu den oberen Sohlen abnahm. Die Abnahme verlief aber nicht stetig, sondern zeigte zwischen den Sohlen 4 und 6 einen scharfen Anstieg, um dann wieder stetig abzunehmen (SCHNEIDER, 1979). Dieses Verhalten deutet eine teufenmäßige Trennung in mindestens zwei Vererzungsphasen an.

CLARC (1970) nimmt an, daß der H/F-Quotient in erster Linie eine Funktion des Mn/Fe-Verhältnisses in der erzbringenden fluiden Phase ist. Unter Annahme einer syngenetischen Bildung von Kassiterit und Wolframit ist zu vermuten, daß das Mn/Fe-Verhältnis im Kassiterit als Analogon zum H/F-Quotienten im Wolframit angesehen werden kann. Aus diesem Grund wurden für Kassiterit-Proben aus der Mina Chojlla Mn/Fe-Verhältnisse bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Gehalten einiger ausgewählter Elemente sowie dem Hf/Zr-Verhältnissen in Tab. 16 aufgeführt. Die großen Fehler von 50% bei einigen Elementen treten auf, wenn die Werte nur massenspektrometrisch ermittelt wurden. In Abb. 27, die das Verhalten einiger Elemente in Abhängigkeit von der Teufe zeigt, ist auch das Mn/Fe-Verhältnis dargestellt.

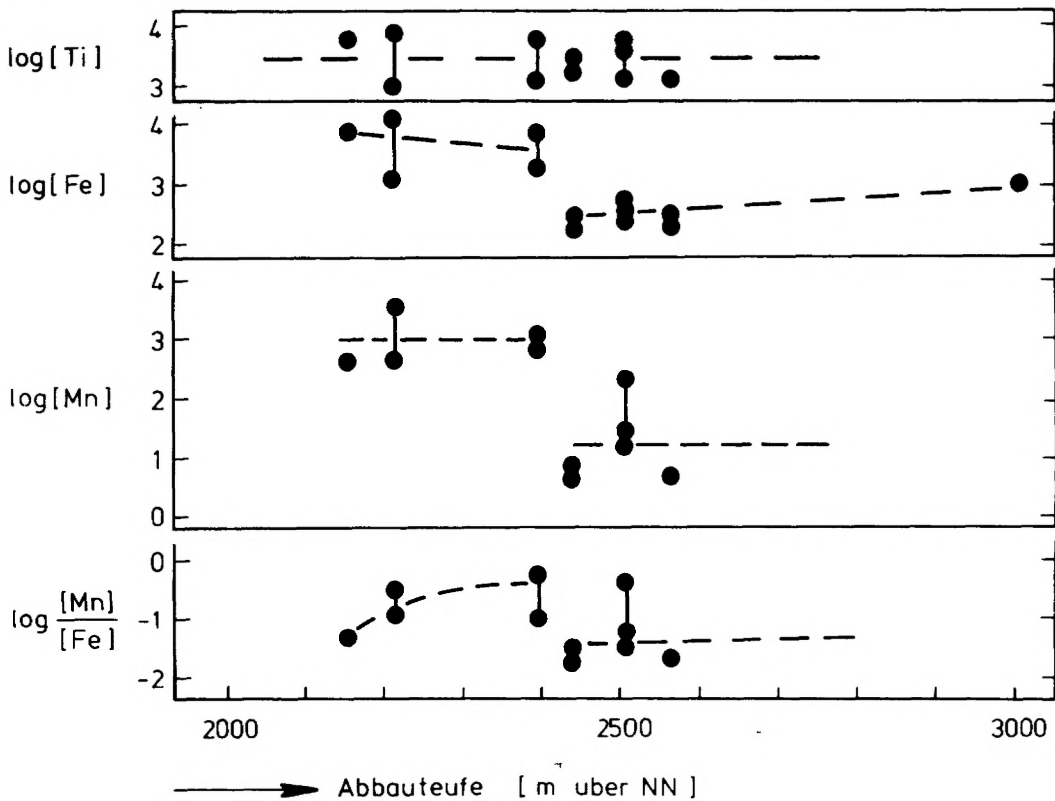


Abb. 27: Ti-, Fe- und Mn-Gehalt sowie Mn/Fe-Verhältnis in Kassiteriten in Abhängigkeit von der Teufe

Sohle	W	Ta	Hf	Zr	Fe	Mn	Ti	Hf/Zr	Mn/Fe
-60	30	400	25	140	8000	500	6000	0,18	0,06
Carmen	94	20	7,0	140	1300	600	1100	0,05	0,46
Carmen	200	630	4,7	160	3000	4000	9000	0,03	0,13
4	1400	350	2,5	120	2100	1300	8000	0,02	0,62
4	9000	71	1,7	80	8200	80	1300	0,02	0,01
4	4500	4,8	0,2	40	970	40	650	0,02	0,01
5	140	33	2,9	90	230	6	3000	0,03	0,03
5	29	7	3,0	100	250	6	2000	0,03	0,02
7	900	200	1,9	110	420	200	7000	0,02	0,48
7	420	95	0,52	70	450	17	4000	0,01	0,04
7	28	7	1,2	60	440	28	1700	0,02	0,06
9	500	100	2,2	80	290	5	1600	0,03	0,02
9	90	21	1,8	80	220	3	800	0,03	0,02
Enramada	420	95	3,1	160	1000	---	5000	---	---
			0,5	80	120	---	2500	0,02	---

Tab. 16: Elementverhältnisse und Gehalte einiger ausgewählter Elemente in Kassiteriten von verschiedenen Sohlen der Lagerstätte Chojlla (--- : Keine Auswertung möglich wegen einer Störung im Massenspektrum)

Der Verlauf der Mn/Fe-Verhältnisse in Kassiterit-Proben als Funktion von der Abbauteufe zeigt einen ähnlichen Trend wie er schon für die H/F-Quotienten in Wolframiten beobachtet wurde. Trotz der relativ großen Streuung, die zum Teil durch Ungenauigkeiten der Funkenquellenmassenspektrometrie und die natürliche Streuung der Elementgehalte in geologischem Material erklärt werden kann, läßt sich erkennen, daß Zinnstein-Proben der unteren Sohlen (-60 bis 4) im Mittel ein höheres Mn/Fe-Verhältnis besitzen als die der Sohlen 5 bis 9.

Aus dem Verhalten der Seltenerdelemente (SEE, La und Lanthaniden) bei der Bildung von Ca-Mineralen unterschiedlichster Genese, haben MÜLLER (1976, 1977, in Vorbereitung) und Mitarbeiter, wie bereits in 4.1.5 erwähnt, ein geochemisches Modell entwickelt, nach dem in einem Tb/Ca-Tb/La-Variationsdiagramm aus der Lage der Meßpunkte Aussagen über den Bildungsmechanismus bei der Kristallisation dieser Minerale gemacht werden können.

73 Fluorit-Proben aus der Lagerstätte Chojlla wurden mit Hilfe der NAS auf ihre SEE-Gehalte und auf die Gehalte einiger anderer Elemente untersucht. Die Durchführung der Analysen erfolgte nach dem bei DULSKI (1976) beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben gezeigt, daß sich die zweite Vererzungsphase der Lagerstätte Chojlla durch stark umgelagerte Flußspäte charakterisieren läßt. Da die untersuchten Proben fast ausschließlich aus den oberen Sohlen (4) stammen, kann über die erste Phase der Vererzung anhand von Fraktionierungen im Fluorit keine Aussage gemacht werden.

Die nichteinheitliche Genese der Sn-W-Lagerstätte Chojlla zeigt sich noch deutlicher im Verhalten einiger Spuren und Nebenelemente im Kassiterit. Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Abhängigkeit der Absolutgehalte einiger Elemente sowie die Abhängigkeit einiger Elementverhältnisse von der Abbauteufe. Die Elemente W, Ta, Fe und Mn zeigen dabei deutliche Unterschiede in den Sohlen -60 bis 4 und 5 bis Enramada. In den Sohlen -60 und Carmen nimmt z.B. der Ta-Gehalt Werte an, wie sie sonst nur in Kassiteriten aus Pegmatiten oder deren Seifen beobachtet wurden.

Abbildung 29 zeigt das W/Sn-W-Ta-Variationsdiagramm für Kassiterit-Proben der Mina Chojlla. Darin ist deutlich die Trennung in zwei Bereiche zu erkennen, die unterschiedlichen Bildungsbedingungen zuzuordnen sind. Proben der tieferen Sohlen (-60 bis 4) zeigen ein Verhalten, das zu der Vermutung führt, daß diese Vererzung pegmatitischen Charakter besitzt und von älteren Pegmatiten oder Paläoseifen abstammt. Das für Kassiterite dieses Typs ungewöhnlich hohe W/Sn-Atomverhältnis der Probe 46 Chj (Sohle 4, Gang NE) kann möglicherweise durch Verunreinigung mit Wolframit erklärt werden, zumal es sich bei diesem Wert um einen über die SSMS ermittelten W-Gehalt handelt. Bei der SSMS können sich Inhomogenitäten wegen des geringen Probenverbrauches stark auf das Analyseergebnis aus-

wirken. Kassiterite der oberen Sohlen (5 bis Enramada) zeigen dagegen ein Verhalten, das dem der Gruppen II und IVa entspricht.

Auch die ermittelten Hf/Zr-Verhältnisse deuten darauf hin, daß die erste Vererzungsphase in Zusammenhang mit Pegmatiten steht. Die höchsten Hf/Zr-Verhältnisse (0,18 und 0,05) zeigen Proben aus den untersten Sohlen (-60 und Carmen).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ergebnisse der Spuren- und Nebenelementfraktionierung im Kassiterit, der SEE-Fraktionierung im Fluorit sowie die Bestimmung der H/F-Quotienten im Wolframit zeigen, daß eine teufenmäßige Trennung in zwei Vererzungsphasen zu beobachten ist. Es ist zu vermuten, daß in der ersten Phase eine Aufarbeitung älterer Pegmatite oder Paläoseifen erfolgte. Die Oberprägung durch die zweite Vererzungsphase zeigt sich am deutlichsten durch die starke Umlagerung der Flußspäte.

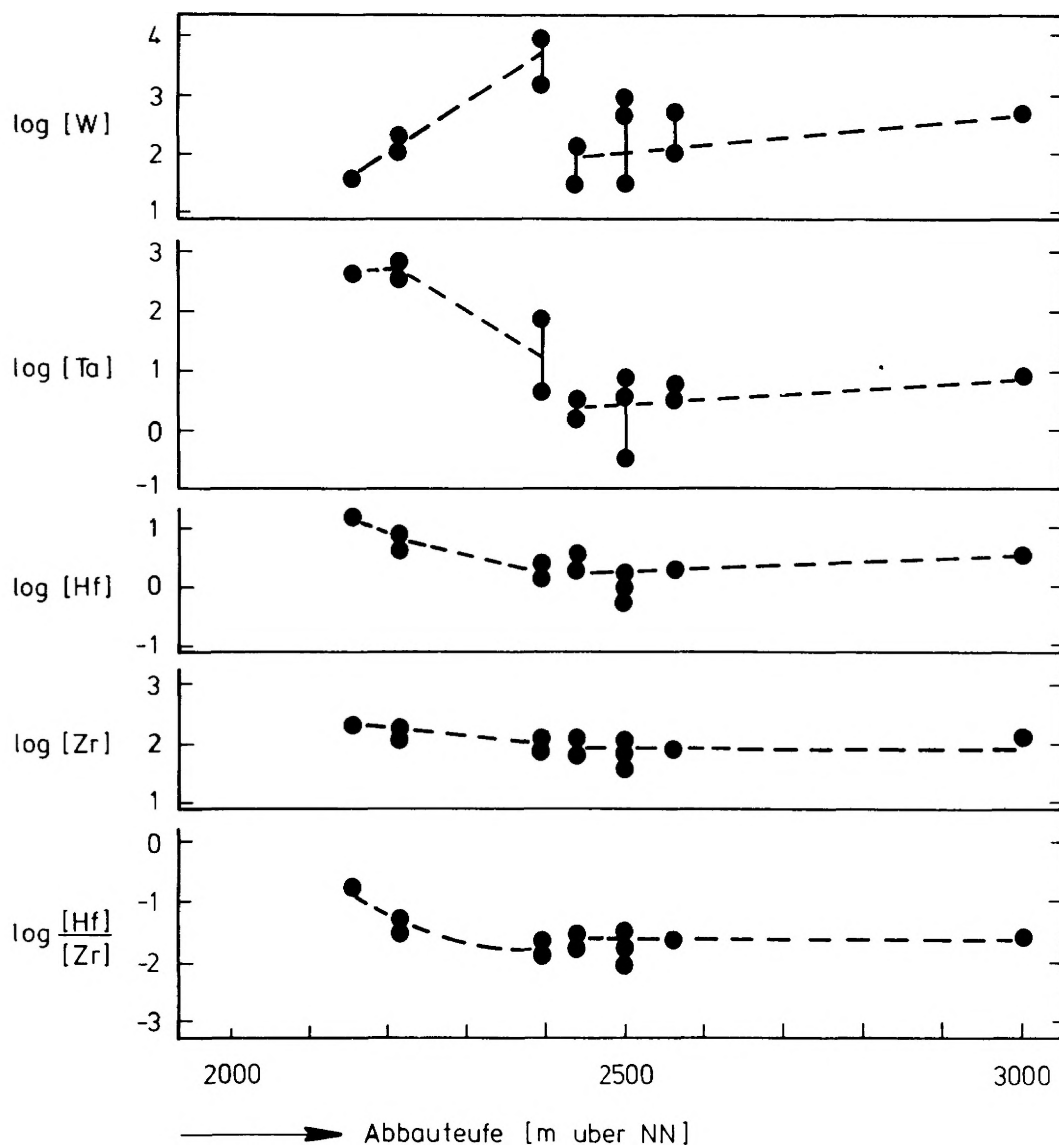


Abb. 28: W-, Ta-, Hf- und Zr-Gehalt sowie Hf/Zr-Verhältnis in Kassiteriten der Lagerstätte Chojlla in Abhängigkeit von der Abbauteufe

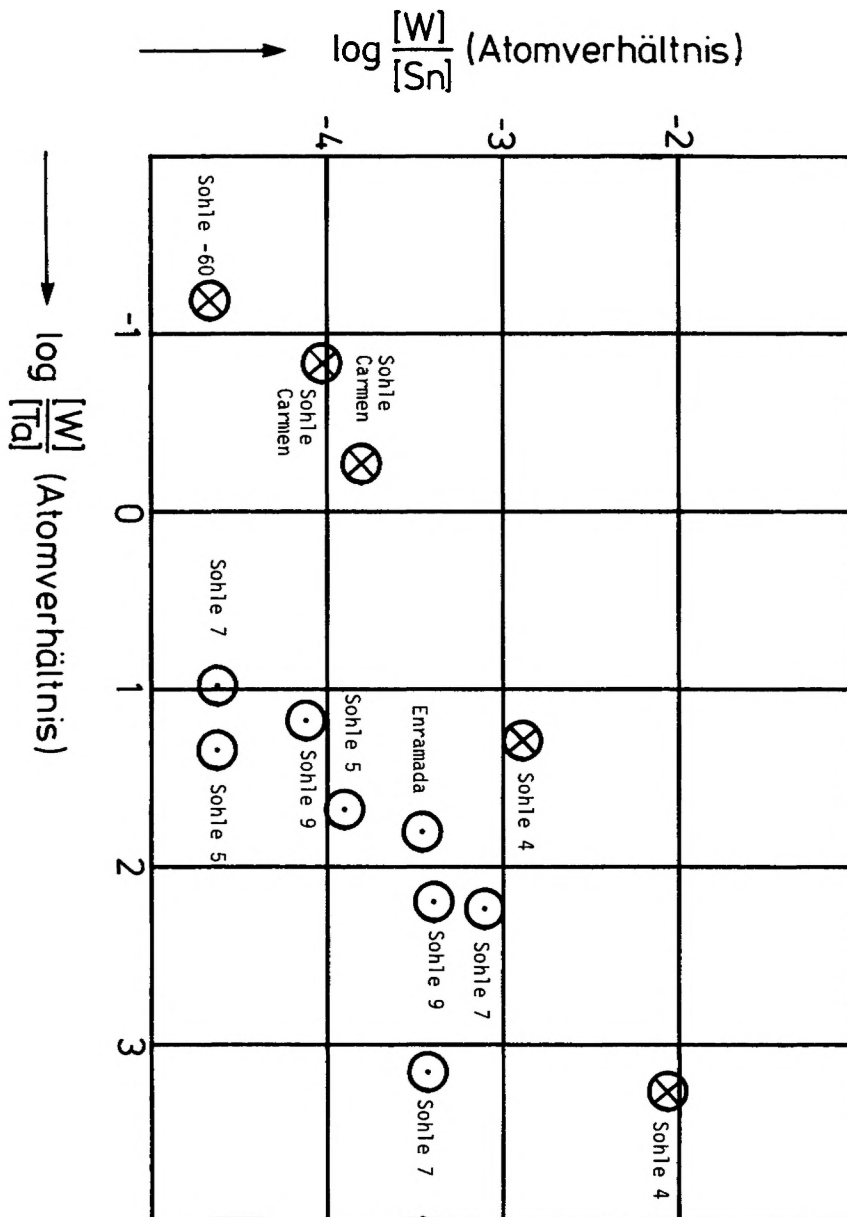


Abb. 29: W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm für Kassiterite von verschiedenen Sohlen der Lagerstätte Chojlla (⊗ 1. Vererzungsphase; ○ 2. Vererzungsphase)

4.3 Betrachtungen zum Einbau von Fremdionen in das Kassiteritgitter

In den vorangegangenen Kapiteln 4.1 und 4.2 wurde aus der Spuren- und Nebenelementzusammensetzung das Verhalten einzelner Elemente bei der Genese von Sn-W-Mineralisationen diskutiert. Für die genetische Betrachtung sind jedoch nur die Elemente interessant, die auch zum Zeitpunkt der Mineralbildung in das SnO₂-Gitter eingebaut wurden. Spurenelemente, die hauptsächlich in akzessorischen Mineralkomponenten vorkommen, vermögen höchstens durch Trends in ihren Gehalten entsprechende Beobachtungen am SnO₂ zu unterstützen.

Die Arbeiten von GOLDSCHMIDT (1937) führten zur Aufstellung von Regeln über die Diadochie von Ionen in magmatischen Mineralen unter Annahme rein ionischer Bindung. Diese Regeln erfuhren eine Erweiterung durch RINGWOOD (1955a,b) unter Einbeziehung der Elektronegativität und der Komplexbildung in silikatischen Schmelzen.

In Tab. 17 sind für Ionen, deren Radien dem des Sn⁴⁺-Ions nahe kommen (Abweichung 15%; GOLDSCHMIDT, 1937), die Ionenradien (für die Koordinationszahl VI), die Elektronegativitäten, die in silikatischen Schmelzen vermutlich auftretenden Ionen und Komplexe (RINGWOOD, 1955b) sowie die mittleren Gehalte der Elemente in "low Ca"-Graniten (nach TUREKIAN u. WEDEPOHL in RÖSLER, 1976) angegeben. Zusätzlich zeigt Tab. 17 auch die unteren und oberen Grenzen der Gehalte dieser Elemente in Kassiterit-Proben der Pegmatite, Sn-Granite und deren Seifen (Gruppe I, siehe 2.1), die eindeutig magmatischen Ursprungs sind.

Ion	W ⁶⁺	Ti ⁴⁺	Ga ³⁺	Ta ⁵⁺	Nb ⁵⁺	Fe ³⁺	Sn ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Sc ³⁺	Fe ²⁺
Ionenradius a)	0,68	0,69	0,70	0,72	0,72	0,73	0,77	0,79	0,80	0,83	0,86
Elektronegativität χ b)	1,40	1,32	1,82	1,33	1,23	1,64	1,72	1,23	1,22	1,20	1,64
In silikatischer Schmelze vermutete Ionen und Komplexe c)			Ga ³⁺			Fe ³⁺				Sc ³⁺	Fe ²⁺
	WO ₄ ²⁻	TiO ₄ ⁴⁻	GaO ₄ ⁵⁻	TaO ₄ ³⁻	NbO ₄ ³⁻		SnO ₄ ⁴⁻	HfO ₄ ⁴⁻	ZrO ₄ ⁴⁻		
Gehalte in "low-Ca"-Graniten g/g d)	2,2	1200	17	4,2	21	14200	3	3,9	175	7	14200
Gehalte in SnO ₂ -Proben aus Pegmatiten, Sn-Graniten und deren Seifen g/g e)	170 bis 2700	40 bis 5200	1,3 bis 12	50 bis 1850	bis 2000	700 bis 10000	78%	27 bis 92	204 bis 760	22 bis 220	700 bis 10000

Tab. 17: Ionenradien einiger Ionen mit der Koordinationszahl VI, Elektronegativitäten, vermutete Ionen und Komplexe in silikatischer Schmelze sowie Gehalte in "low-Ca"-Graniten und Kassiteriten magmatischen Ursprungs

a) WHITTAKER, 1970, b) COTTON, 1968, c) RINGWOOD, 1955b, d) RÖSLER, 1976, e) diese Arbeit

Unter Anwendung der RINGWOODschen (1955b) Regeln, läßt sich für den Einbau von Fremdionen in das Kassiteritgitter während der magmatischen Kristallisation aus Tabelle 17 ablesen:

- a: wegen der ähnlichen Ionenradien eignen sich alle in Tab. 17 aufgeführten Elemente zur Diadochie von Sn.
- b: Aufgrund der höchsten Ladung des Zentralions in den XO₄ⁿ⁻-Komplexionen wird sich W gegenüber den anderen Elementen am stärksten in der Restschmelze anreichern. Späte Sn-Mineralisationen werden deshalb W-reicher als die Früheren sein.
- c: Wegen gleicher Ladung, ähnlicher Ionenradien und großer Elektronegativitätsdifferenz bezüglich Sn sollte Diadochie von Sn durch die Elemente Hf, Zr und Ti möglich sein.
- d: Ta und Nb sollten sich ebenfalls zur Diadochie von Sn eignen, jedoch kann die gegenüber Sn höhere Ladung (5+) zu einer Anreicherung in der Restschmelze führen.
- e: Von den Elementen in Tab. 17, die in der silikatischen Schmelze wahrscheinlich in Form ihrer freien Ionen auftreten (RINGWOOD, 1955b), sollte Sc wegen der geringeren Elektronegativität gegenüber Fe und Ga bevorzugt werden.

Für die Elemente Ti, Nb und Ta kann das Auftreten in Kassiterit zusätzlich durch die Isotypie der Systeme Kassiterit(SnO_2)-Rutil(TiO_2) (RAMDOHR, 1967) und Kassiterit-Tapiolit($\text{Fe,Mn Ta,Nb}_2\text{O}_6$) (PARKER, 1968) erklärt werden.

Nach den oben gemachten Aussagen ist im Zuge der magmatischen Differentiation bei der Kassiterit-Bildung eine Mitfällung der Elemente Hf, Zr und Ti sowie Nb und Ta möglich. W sollte sich dagegen stärker in der Restschmelze anreichern. Der Einbau der Elemente Fe und Sc kann wegen eines eventuell notwendigen Ladungsausgleiches erfolgen. Dafür spricht auch der Befund von HANUS (1966), daß Fe isomorph im Kassiterit-Gitter vertreten ist.

Sn kann also im Kassiterit prinzipiell durch verschiedene Elemente ersetzt werden. Das Ausmaß des tatsächlichen Einbaus hängt jedoch, abgesehen von kristall-physikalischen Grenzen, vom Angebot der in einem einbaufähigen Zustand vorliegenden Spurenelemente ab (GMELIN, 1971).

Vergleicht man die für "low-Ca"-Granite angegebenen Gehalte mit denen der entsprechenden Elemente in Kassiterit-Proben aus Pegmatiten, Sn-Graniten oder deren Seifen (Anhang, Tab.I), so ist zu erkennen, daß Kassiterite dieser Gruppe für die Elemente W, Ta, Nb, Hf und Sc weitaus höhere Gehalte zeigen. Daraus ist zumindest zu erkennen, daß sich diese Elemente ebenso wie Sn in der magmatischen Restschmelze anreichern. Bei den Elementen Fe, Ti und Zr, die wegen ihrer größeren Häufigkeit bereits in "low-Ca"-Graniten in höheren Gehalten auftreten, ist dieser Effekt nicht zu beobachten, obwohl zumindest Ti und Zr zu den Elementen gehören, die sich in späten Differentiaten der magmatischen Differentiation konzentrieren. Als Ursache für dieses andere Verhalten könnte die Ausbildung eigenständiger Minerale sowie die kristall-physikalisch begrenzte Aufnahmefähigkeit des Kassiterit-Gitters für Fremdionen herangezogen werden. Indiz für die letztere Möglichkeit sind die beobachteten Sättigungsgrenzen für die Ti- und Zr-Gehalte in den untersuchten Kassiterit-Proben (s. 4.1.2).

4.4 Interpretation der geochemischen Ergebnisse im Hinblick auf die Genese der Kassiterit-Lagerstätten der brasilianisch-bolivianischen Sn-Provinz

Die spurenanalytische Untersuchung von Kassiterit-Proben der brasilianisch-bolivianischen Sn-Provinz führt zu Ergebnissen, die in geochemischer Hinsicht gedeutet werden können. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zeigen Zinnstein-Proben aus den verschiedensten Vorkommen systematische Veränderungen in den Gehalten und Verteilungsmustern einiger Elemente.

Kassiterite, die aus fluiden Phasen pegmatitischen Charakters gebildet wurden (Gruppe I), zeichnen sich allgemein durch geringe W/Sn- und W/Ta-Atomverhältnisse aus. Die gleiche Beobachtung wurde auch für Kassiterite anderer Sn-Provinzen gemacht. Dabei zeigte sich auch, daß in Zinnsteinen aus Pegmatiten und Sn-Graniten weltweit keine W/Sn-Atomverhältnisse $>5 \times 10^{-3}$ auftraten. Dagegen zeigen Kassiterite, die eindeutig hydrothermalen Ursprungs sind (Gruppe IVb und IVc), höhere W/Sn- und W/Ta-Atomverhältnisse. Aus der relativ geringen Streubreite der W/Sn-Atomverhältnisse in Proben aus verschiedenen Lagerstätten dieses Typs bei variablem W/Ta-Atomverhältnis, wird vermutet, daß der Wert von 3×10^{-2} auch hier eine natürliche Grenze darstellt. Das Auftreten verschiedener W-Konzentrationsgrenzen in Kassiteriten, die aus unterschiedlichen Systemen kristallisiert sind (pegmatitisch bzw. hydrothermal), kann nicht durch kristall-physikalische Eigenschaften bestimmt sein. Als limitierender Faktor wird die Löslichkeit von Wolframit in den erzbringenden fluiden Phasen angenommen. Als Bestätigung für diese Annahme kann das paragenetische Auftreten von Wolframit und Kassiterit in Lagerstätten angesehen werden, deren Kassiterit-Proben W-Gehalte in Höhe der Grenzwerte besitzen.

Das Verhalten der Nebenelemente Ti und Zr deutet auf Wechselwirkungen zwischen den fluiden Phasen und dem Nebengestein hin. Dem Zr/Sn-Ti/Sn-Korrelationsdiagramm ist zu entnehmen, daß für alle Kassiterite Grenzwerte für die Zr/Sn- und Ti/Sn-Atomverhältnisse auftreten, die unabhängig von der Art der erzbringenden fluiden Phasen sind. Im Gegensatz zu W wird der Einbau dieser beiden Elemente in das Kassiteritgitter durch kristall-physikalische Eigenschaften (Löslichkeit in der festen Phase) bestimmt.

Die Hf/Zr-Verhältnisse von Proben aus Lagerstätten der verschiedenen Gruppen zeigen bis um den Faktor 10 signifikant unterschiedliche Werte. Die höchsten Verhältnisse treten bei den Pegmatiten, Sn-Graniten oder deren Seifen auf (Gruppe I). Vereinzelt zeigen auch Proben der Manto-Lagerstätten (Gruppe II) und der Mina Chojlla erhöhte Hf/Zr-Verhältnisse.

Aus dem Verhalten der in 2.1 definierten Gruppen I bis IVc können Rückschlüsse auf die genetischen Zusammenhänge innerhalb der brasilianisch bolivianischen Sn-Provinz gezogen werden. Entscheidende Bedeutung für die Spuren- und Nebenelementgehalte haben dabei die physikalisch chemischen Prozesse, die unabhängig vom geologischen Alter zur Erzbildung geführt haben. Aus dem ähnlichen Verhalten der Gruppen I bis IVa im W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramm, in dem alle dem gleichen W/Sn-Grenzwert zustreben, wird vermutet, daß die erzbringende fluide Phase für alle diese Lagerstätten vergleichbaren Charakter besaß. Die fluiden Phasen, die zur Erzbildung in den Lagerstätten der Gruppen IVb und IVc geführt haben, müssen sich davon grundlegend unterscheiden haben.

Als Modell wird angenommen, daß die tertiären "tin-porphyrries" und Subvulkane ihren Sn-Gehalt aus dem metallogenetischen Bestand ihres Krustensegmentes erhalten haben. Dieses Segment könnten die silurischen Quarzite sein, die petrologische und geochemische Anzeichen von Paläoseifen zeigen. Im Verlauf des spättertiären Subvulkanismus wurden die silurischen Sedimentschichten von Intrusiva durchschlagen. Als Folge der dabei auftretenden Temperaturgradienten wurden hydrothermale Konvektionsströme hervorgerufen. Diese Lösungen können dabei die Kontaktpartien der Intrusiva als Aufstiegsbahnen verwenden (STEMPROK, 1967). Das Ausmaß der Umlagerung und Verteilung des Sn-Bestandes hängt dabei vom Angebot an Wasser ab. Da die Subvulkane (IVb und IVc) im Gegensatz zu den Batholithen wegen ihres höheren Intrusionsniveaus bis in Gebiete wasserreicher Sedimente aufsteigen, erfolgt bei ihnen eine intensivere Umlagerung und Verteilung des Sn. Die intensiven Wechselwirkungen zwischen den aufsteigenden Lösungen und dem Nebengestein zeigen besonders gut die stark streuenden Zr- und Ti-Gehalte der Proben aus der Lagerstätte Chorolque (IVc). Die anfänglich an Zr und Ti ungesättigte Lösung dürfte sich durch wiederholtes Auslaugen des Nebengesteins an diesen Elementen ständig angereichert haben.

Aufgrund der geochemischen Beobachtungen lassen sich die Lagerstätten der brasilianisch-bolivianischen Sn-Provinz in zwei Hauptgruppen einordnen, die sich in der Art der erzbringenden fluiden Phase grundlegend unterscheiden müssen. Für die Bildung der Lagerstätten der Gruppe A (bisherige Gruppen I bis IVa) wird von einer silikatreichen fluiden Phase ausgegangen, während es sich bei der Bildung der Lagerstätten der Gruppe B (bisher IVb bis IVc) um echte wässrige Lösungen gehandelt haben dürfte.

Neben den charakteristischen Unterschieden in den auftretenden W/Sn-Atomverhältnissen ist in den Abbildungen 23 - 26 (W/Sn-W/Ta-Variationsdiagramme) eine weitere Gruppierung der Lagerstätten zu erkennen. Alle Kassiterit-Proben, die aus pegmatitischen Lagerstätten stammen (Rondonia, Uis, Ruanda, Katanga) zeichnen sich durch besonders geringe W/Ta-Atomverhältnisse aus. Sie liegen in den genannten Variationsdiagrammen bei $W/Ta \approx 10^2$. Betrachtet man alle untersuchten Lagerstätten, so scheinen sich zwei Felder auszubilden. In dem linken Feld (kleine W/Ta-Atomverhältnisse) treten die als primär gebildet anzusehenden Pegmatite auf, während im rechten Feld alle anderen Lagerstätten auftreten (große W/Ta-Atomverhältnisse). Eine ähnliche Trennung zeichnet sich in einem Hf/Zr-Hf/Sn-Variationsdiagramm (Abb. 30) ab. Die primären, pegmatitischen Lagerstätten zeigen hohe Hf/Zr- und hohe Hf/Sn-Atomverhältnisse. Die anderen, als sekundär anzusehenden Lagerstätten treten dagegen im Bereich niedriger Hf/Zr- und niedriger Hf/Sn-Atomverhältnisse auf. Dabei können aber durch intensive Wechselwirkungen mit dem Nebengestein durch Aufnahme von Hf und Zr zum Teil stark erhöhte Hf/Sn-Atomverhältnisse auftreten, während das Hf/Zr-Atomverhältnis konstant bleibt.

Aus den übereinstimmenden Beobachtungen zweier unterschiedlicher Darstellungen ist zu vermuten, daß die Elementverhältnisse W/Ta, W/Sn, Hf/Zr und Hf/Sn als Indikatoren angesehen werden können, die Hinweise auf die Genese von Kassiterit-Lagerstätten geben können.

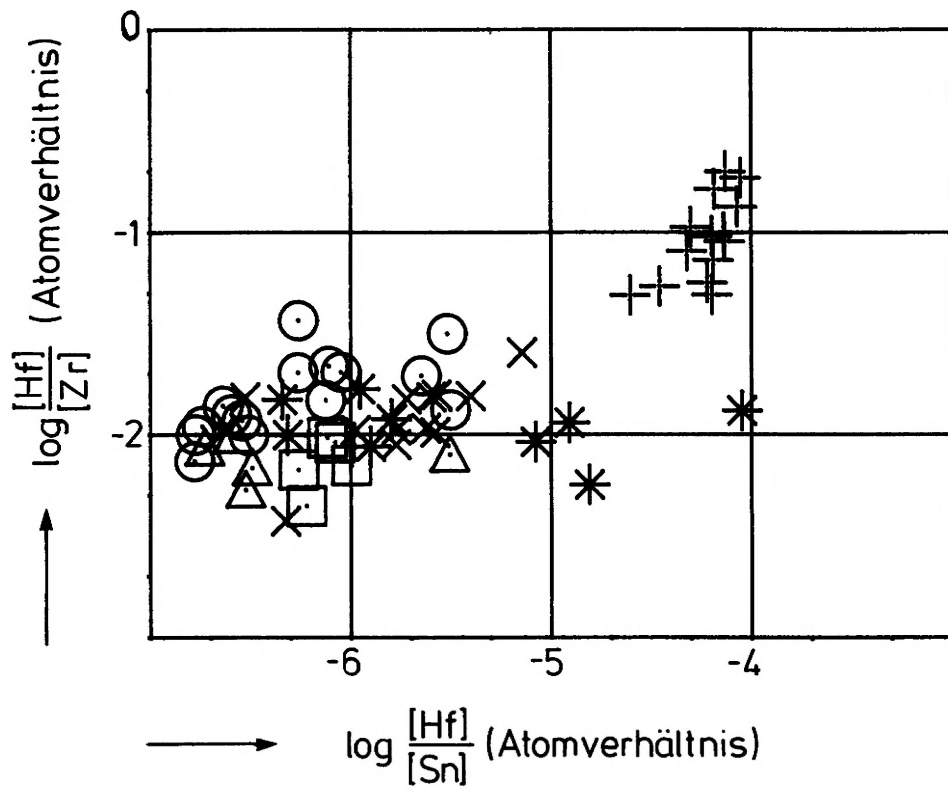


Abb. 30: Hf/Zr - Hf/Sn - Variationsdiagramm für Kassiterite aus verschiedenen Sn-Provinzen (Bolivien und Brasilien: + Rondonia, O Mantos, X mesozoische Batholithe, □ tertiäre Batholithe, Δ tin-porphyrines, * tertiäre Subvulkane, ☆ Europa, ⊗ Afrika)

5. Literaturverzeichnis

- ABBEY, S. (1977): Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. - Part 5: 1977 edition of "usable" values. - Geological Survey of Canada, paper 77-34, 31 S.
- AEI (1966): A new die for bricketting powders for spark source mass spectrographic analysis. - AEI technical information sheet A 304, Manchester, 4 S.
- AEI (1968): Data for use in spark source mass spectrometry. - AEI technical information sheet A 2021, Manchester, 9 S.
- AHEARN, A.J. (1967): - in: Trace characterization - chemical and physical. - Nat. Bur. of Std. Monograph, 100, 347-376, Washington
- AHLFELD, F. (1941): Zoning in the bolivian tin belt. - Econ. Geol., 36, 569-588
- AHLFELD, F. (1967): Metallogenetic epochs and provinces of Bolivia. The tin province (Part I). The metallogenetic provinces of the Altiplano (Part II). - Mineral. Deposita, 2, 291-311
- AHLFELD, F. (1958): Zinn und Wolfram. - Die metallischen Rohstoffe, Bd. 11, Stuttgart (Enke), 212 S.
- AULINGER, F. (1968): Massenspektroskopische Geräte. - in: KIENITZ, H. (Ed.): Massenspektrometrie, Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie GmbH), 125-154
- BERGHOLZ, J. (1978): Spurenanalyse an Pegmatiten SW-Afrikas. - Dissertation an der Technischen Universität Berlin, 157 S.
- BINGHAM, R.A., VOSSSEN, P.G.T. (1975) : Review of recent advantages in the application of spark source mass spectrometry. - Laboratory Practice, 1975, 233-238
- BISTE, M. (1978): Zur anwendung des MnO/FeO-Verhältnisses (H/F-Quotient) im Wolframit als Geothermometer. Seminarvortrag FU Berlin
- BOWEN, H.J.M. (1971): Radioactivation analysis of tin ore. - Radiochem. Radioanal. Letters, 7, 75-77
- BRÄTTER, P., LAUSCH, J., LAUSCH, K., RÖSICK, U. (1976): SPECI - ein Programmsystem zur Auswertung neutronenaktivierungsanalytischer Spurenelementbestimmungen (Beschreibung und Benutzeranleitung). - Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, HMI-B 206, 61 S., Berlin
- BÖRSTENBINDER, J., DULSKI, P., LUCK, J. (1977): DV-gestützte Auswertung von Fotoplatten in der Funkenquellenmassenspektrometrie. - XX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Prag
- BÖRSTENBINDER, J. (in Vorbereitung): Auswertungsprogramme für die Massenspektrometrie (Benutzerhandbuch). - als HMI-Bericht in Vorbereitung
- BURLEFINGER, E., EWALD, H. (1963): Die Empfindlichkeit von Ilford Q1-Platten für Ionen bis 25 keV Energie. - Z. Naturforschung, 18a, 1116-1121
- CLARC, A.H. (1970): Discussions - Manganese-Iron-Ratios in wolframite, South Gofly Mine, Cornwall. - Econ. Geol., 65, 889-892
- COTTON, F.A., WILKINSON, G. (1968): Anorganische Chemie. - Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie GmbH), 1065 S.
- CROCKER, I.T. (1974): The classification of the fluorite deposits in the Bushveld igneous complex and in the allied alkali complexes. - Geological Survey of South Africa, 23 S.
- DEGREVE, F., CHAMPETIER DE RIBES, D. (1970): Computer program for precise evaluation of photographic plates in spark source mass spectrography. - Inter. J. of Mass Spectrometry and Ion Physics, 4, 125-136
- DE SOETE, D., GIJBELS, R., HOSTE, J. (1972): Neutron activation analysis. - in: Chemical Analysis, 34, London/New York/Sidney/Toronto (Wiley Interscience)
- DJOJOSUBROTO, H., USMAN, J.E., ZAHIRUDDIN (1973): Determination of Vanadium, Zirconium, Hafnium and Tantalum in tin ores by neutron activation analysis. - Radiochem. Radioanal. Letters, 14, 257-263
- DOERFFEL, K. (1966): Statistik in der analytischen Chemie. - Leipzig (VEB Verlag für Grundstoffindustrie)
- DULSKI, P., MÖLLER, P. (1975): Neutronenaktivierungsspektrometrie und Neutronenaktivierungsanalyse in der geochemischen Analytik. - Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, HMI-B 117, 65 S., Berlin
- DULSKI, P., PAREKH, P.P., MÖLLER, P. (1976): Resolution of the two phases of limestones with respect to their trace element contents. - Proc. Int. Symp. Modern Trends in Activation Analysis, Vol. II, 964-973, München
- DULSKI, P., LUCK, J., SZACKI, W. (1977): Molecular ions in SSMS analysis of SnO₂ and SiO₂. - XX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Prag
- ERDTMANN, G., SOYKA, W. (1974): Die γ -Linien der Radionuklide (Bd. I-III). - Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-1003 C, 1112 S., Jülich
- FARRAR, H. (1972): Relating the mass spectrum to the solid sample composition. - in: AHEARN (Ed.): Trace analysis by mass spectrometry. - New York/London (Kensington Press), 239-295

- FESSER, H. (1968): Spurenelemente in bolivianischen Zinnsteinen. - Geol. Jb., 85, 605-610
- FLANAGAN, F.J. (1973): 1972 values for international geological reference samples. - Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1189-1200
- FLEISCHER, M. (1955): Hafnium content and hafnium-zirconium ratio in minerals and rocks. - Geological Survey Bulletin, 1021-A, 1-13, Washington
- FRANKLIN, J.C. (1971): Time-resolved spark source mass spectrometry; the effect of spark duration on relative sensitivity factors, ion intensity and precision of analysis. - US At. Energy Comm. Document, Y-1757/UC-4
- FRANZEN, J. (1963): Untersuchungen über die massenspektrographische Festkörperanalyse mit dem Hochfrequenzfunken als Ionenerzeuger. - Dissertation an der J. Gutenberg Universität Mainz, 25 S.
- FRANZEN, J., SCHUY, K.D. (1966): Improved precision in the evaluation of ion-sensitive photoplates by a computer program. - Z. Naturforschung, 21, 1479-1488
- FRANZEN, J. (1972): Physics and techniques of electrical discharge ion sources. - in: AHEARN (Ed.): Trace analysis by mass spectrometry, New York/London (Academic Press), 11-56
- FRISCH, M.A., REUTER, W. (1973): Automated evaluation of photographically recorded mass spectra. - Anal. Chem., 45, 1889-1897
- GMELIN (1958a): GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 42: Zirkonium. - Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie GmbH), 448 S.
- GMELIN (1958b): GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 43: Hafnium (Ergänzungsband). - Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie GmbH), 23 S.
- GMELIN (1971): GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 46: Zinn. - Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie GmbH), 451 S.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1937): The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. - J. Chem. Soc., 1937, 655-673, London
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954): Geochemistry. - Oxford (Clarendon Press)
- GROVES, D.I., BAKER, W.E. (1972): The regional variations in composition of wolframites from Tasmania. - Econ. Geol., 67, 362-368
- HANUS, V., KRS, M. (1966): Ferromagnetismus des Kassiterits und seine lagerstättenkundliche Bedeutung. - Mineral. Depos., 1, 139-147
- HEVESY, G.v., JANTZEN, V.T. (1923): The hafnium content of zirconium ores. - Chem. Soc. London Jour., 123, 3218-3223, London
- HEVESY, G.v., JANTZEN, V.T. (1924): Hafnium content of zirconium ores. - Chem. News, 128, 341-342
- HOLLISTER, V.F. (1970): Discussions - Manganese-iron-ratios in wolframite, South Crofty Mine, Cornwall. - Econ. Geol., 65, 592
- HONIG, R.E. (1966): Analysis of solids by mass spectrometry. - in: MEAD, W.L. (Ed.): Advances in mass spectrometry, Amsterdam (Elsevier), 101-129, Amsterdam
- HONIG, R.E. (1972): Detection and measurement of ions by ion sensitive plates. - in: AHEARN (Ed.): Trace analysis by mass spectrometry, New York/London (Academic Press), 101-134
- JAWORSKI, J.F., MORRISON, G.H. (1974): Sensitivity calibration in spark source mass spectrometry. - Anal. Chem., 46, 2080-2084
- JOHNSON, E.G., NIER, A.O. (1953): Angular aberrations in sector shaped electromagnetic lenses for focussing beams of charged particles. - Physical Review, 91, No 1, 10-17
- KELLY, W.C., TURNEAURE, F.S. (1970): Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the eastern Andes, Bolivia. - Econ. Geol., 65, 609-680
- KENNICOT, P.R. (1972): Interpretation of mass spectrograph plates. - in: AHEARN (Ed.): Trace Analysis by mass spectrometry, New York/London (Academic Press), 179-211
- KLOOSTERMANN, J.B. (1967): A tin province of Nigerian type in southern Amazonia. - in: FOX W. (Ed.): A technical conference on tin, vol. 2, London (Intern. Tin Council), 383-393
- KOCH, O.G., KOCH-DEDIC, G.A. (1974): Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1 u. 2, New York (Springer), 1597 S.
- KRUGER, P. (1971): Principles of activation analysis. - New York (Wiley Interscience), 522 S.
- KYLE, G.R., RANKIN, P.C. (1976): Rare earth element geochemistry of late cenozoic alkaline lavas of the Mc Murdo volcanic group, Antarctica. - Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1497-1507
- LEE, J.D. (1973): Interpretation of mass spectra. - Talanta, 20, 1029-1038
- LEHMANN, B., WILLGALLIS, A., HEYER, H. (1978): Anomalous Sn-rutiles in wall rocks of bolivian tin deposits. - N. Jb. Miner. Mh., 11, 498-505
- LEHMANN, B. (1979): Schichtgebundene Sn-Lagerstätten in der Cordillera Real/Bolivien. - Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe A, Bd. 14, Berlin (Verlag von Dietrich Reimer in Berlin), 135 S.
- LEUBE, A., STUMPFEL, E.F. (1963): The Rooiberg and Leeuwpoort tin mines Transvaal, South Africa. Part I: General and structural geology. - Econ. Geol., 58, 391-418

- LIETZ, J., NODOP, G. (1955): Mischbarkeit im System TiO_2-SnO_2 . - *Naturwissenschaften*, 42, 389
- LUCK, J. (1974): Untersuchungen zur Spurenelementanalyse an Carbonaten und Fluoriden mittels Funkenquellenmassenspektrometrie. - Dissertation an der Technischen Universität Berlin, 74 S.
- MAI, H. (1970): Festkörpermassenspektrographie. - in: *Autorenkollektiv: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen*, Leipzig (VEB Verlag für Grundstoffindustrie), 33-92
- MATTAUCH, J., HERZOG, R. (1934): *Z. Physik*, 89, 447
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P., SCHNEIDER, H.J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. - *Mineral. Deposita*, 11, 111-116
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. (1977): Revelation of the genesis of minerals in paragenesis with fluorites, calcites and phosphates via rare earth fractionation. - *Nuclear Techniques and Mineral Resources*, 1977, 353-369, Wien
- MÖLLER, P., MORTEANI, G. (in Vorbereitung): Treatise on the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits
- MORRISON, G.H., KASHUBA, A.T. (1969): Multielement analysis of basaltic rocks using spark source mass spectrometry. - *Anal. Chem.*, 41, 1842-1846
- MORRISON, G.H., ROTHENBERG, A.M. (1972): Homogenization of nonconducting samples for spark source mass spectrometric analysis. - *Anal. Chem.*, 44, 515-520
- NEIVA, A.M.R. (1975): Geochemistry of coexisting apfites and pegmatites and of their minerals from central northern Portugal. - *Chem. Geol.*, 16, 153-176, Amsterdam
- NICHOLLS, G.D., GRAHAM, A.L., WILLIAMS, E., WOOD, M. (1967): Precision and accuracy in trace element analysis of geological materials using solid spark source mass spectrography. - *Anal. Chem.*, 39, 584-590
- OWENS, E.B., GIARDINO, N.A. (1963): Quantitative mass spectrometry of solids. - *Anal. Chem.*, 35, 1172-1178
- PADUROW, N.N. (1956): Mischbarkeit im System Rutil-Zinnstein. - *Naturwissenschaften*, 43, 395-396
- PARKER, R., FLEISCHER, M. (1968): Geochemistry of niobium and tantalum. - Geological Survey professional paper, 612, Washington
- RAMDOHR, P., STRUNZ, H. (1967): *KLOCKMANNs Lehrbuch der Mineralogie*, 15. Auflage. - Stuttgart (Enke), 818S.
- RANDLE, K. (1974): Some trace element data and their interpretation for several new reference samples obtained by neutron activation analysis. - *Chem. Geol.*, 13, 237-256
- RANKAMA, K., SAHAMA, Th. G. (1950): *Geochemistry*. - Chicago (Chicago University Press), 911 S.
- RINGWOOD, A.E. (1955a) : The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization; Part I: The influence of elektronegativity. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 189-202
- RINGWOOD, A.E. (1955b): The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization; Part II: The role of complex formation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 242-254
- RÖSLER, H.J., LANGE, H. (1976): *Geochemische Tabellen*. - Stuttgart (Enke), 674 S.
- SCHLEY, F., BRITS, R.J., MÖLLER, P. (1978): Comparison of geological standards by INAA. - 5th Symposium on activation analysis, Oxford
- SCHNEIDER, H.J., LEHMANN, B. (1977): Contribution to a new genetical concept on the bolivian tin province. - in: KLEMM, D.D., SCHNEIDER, H.J. (Eds.): *Time and strata-bound ore deposits*, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verlag), 153-168
- SCHNEIDER, H.J., DULSKI, P., LUCK, J., MÖLLER, P., VILLALPANDO, A. (1978): Correlation of trace element distribution in cassiterites and geotectonic position of their deposits in Bolivia. - *Mineral. Deposita*, 13, 113-123, Berlin
- SCHNEIDER, H.J. (1979): Bestimmung von H/F-Quotienten in Wolframiten der Mina Chojlla/Bolivien. - Persönliche Mitteilung
- SCHNEIDER, H.J., DULSKI, P., MÖLLER, P., VILLALPANDO, A. (in Vorbereitung): Correlation of trace element fractionation in cassiterites with the genesis of the bolivian metaalotect
- SCHRÖCKE, H. (1955): Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnerzlagertstätten. - *N. J. Mineral. Abh.*, 3, 416-456
- SCHROLL, E. (1975): *Analytische Geochemie*, Bd. 1: Methodik. - Stuttgart (Enke), 292 S.
- SCHUILING, R.D. (1967): Tin belts on the continents around the Atlantic Ocean. - *Econ. Geol.*, 62, 540-550
- SCHUY, K.D., FRANZEN, J. (1967): Assessement of quantitative evaluation methods of photografic spectra in mass-spectroscopic spark source analysis. - *Z. Anal. Chem.*, 225, 260-294
- SEELMANN-EGGEBERT, W., PFENNIG, G., MÖNZEL, H. (1974): *Karlsruher Nuklidkarte*, 4. Auflage. - Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe
- TAYLOR, S.R. (1965): Geochemical application of spark source mass spectrometry. - *Nature*, 205, 34-36
- TAYLOR, S.R., GORTON, M.P. (1977): Geochemical application of spark source mass spectrography; III:Element sensitivity, precision and accuracy. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1375-1380

- TURNEAURE, F.S. (1971): The bolivian tin-silver province. - *Econ. Geol.*, 66, 215-225
- URE, A.M., BACON, J.R. (1978): Comprehensive analysis of soils and rocks by spark source mass spectrometry. - *Analyst*, 103, 807-822
- VIDAL, G., GALMARD, P., LANUSSE, P. (1969): Dosage des impuretés dans le Titane et certains alliages de Titane par spectrographie de masse à étincelle. - *La Recherche Aérospatiale*, No. 130, 27-43
- VLASOV, K.A. (Ed.) (1966): *Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits; Volume II: Mineralogy of rare elements*, Jerusalem (Israel Program for Scientific Translations), 945 S.
- WEST, T.S. (1979): Atomic spectrochemical analysis in soil science research. - in: CARROLL, D.M. (Ed.): *EUROANALYSIS III, reviews on analytical chemistry*. - London (Applied Science Publishers Ltd.), 93-114
- WHITTAKER, E.J.W., MUNTUS, R. (1970): Ionic radii for use in geochemistry. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 945-956
- WOLF, D., ESPOZO, E. (1972): Zur Geochemie bolivianischer Kassiterite. - *Z. Angew. Geol.*, 18, 459-468

Anhang

Tab. I bis X : Liste der analysierten Proben

Gruppe I : Präkambrische Pegmatite und Greisen (Rondonia/Brasilianischer Schild)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
11 SB	437	Santa Barbara	Quarz-Gang
12 SB	438	Santa Barbara	Quarz-Gang
13 SB	439	Santa Barbara	Konzentrat
G - 1	711	Santa Barbara	Gang
G - 6	715	Santa Barbara	Gang
G -10	717	Santa Barbara	Gang
3 IP	443	Igarape Preto	Seifenmaterial
5 SF	440	San Francisco	Quarz-Gang
8 SF	441	San Francisco	Quarz-Geröll
G - 3	713	Oriente Novo	Vorkonzentrat
G - 7	716	Oriente Novo	Vorkonzentrat
G - 2	712	Sao Domingo	Vorkonzentrat
G - 4	714	Santa Barbara	Vorkonzentrat aus Seifenzinn
1 IP	442	Igarape Preto	Seifenmaterial
9 Ms	436	Massangana	Seifenmaterial

Tab. I : Probenliste für Kassiterite der Gruppe I

Gruppe II Schichtgebundene "Manto"-Lagerstätten (Bolivien)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
23 K	547	Kelluani	
24 K	548	Kelluani	
Ke1 11	676	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 14	677	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 19	678	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 23	679	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 37	680	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 46	681	Kelluani	Gang 100/80N; Nebengest. Quarzit
Ke1 49	683	Kelluani	Veinlets; Nebengest. Quarzit
Ke1 51	684	Kelluani	Gang; Nebengest. Quarzit
Ke1 52	685	Kelluani	Gang/Stockwerk; Nebengest. Quarzit
Ke1 59	686	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 62	687	Kelluani	Veinlets; Nebengest. Quarzit
Ke1 65	688	Kelluani	Veinlets; Nebengest. Quarzit
Ke1 68	689	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Ke1 71	690	Kelluani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Chac 24	691	Chacaltaya	Kluft; Nebengest. Tonschiefer
Chac 32	692	Chacaltaya	Kluft; Nebengest. Tonschiefer
Chac 48	693	Chacaltaya	Halde/Gang; Nebengest. Tonschiefer
Chac 60	694	Chacaltaya	Halde/Gang; Nebengest. Quarzit
Chac 61	695	Chacaltaya	Gang; Nebengest. Quarzit
Chac 67	696	Chacaltaya	Gang; Nebengest. Tonschiefer
Chac 83	697	Chacaltaya	Kluft; Nebengest. Quarzit
Far 8	700	Farellone	Kluft; Nebengest. Quarzit
Far 10	701	Farellone	Kluft; Nebengest. Quarzit
Hua 30	698	Huallatani	Veinlets; Nebengest. Quarzit
Hua 40	699	Huallatani	Kluft; Nebengest. Quarzit
Uyo 11	702	Kalauyo	Kluft; Nebengest. Quarzit
Uyo 23	703	Kalauyo	Veinlets; Nebengest. Quarzit

Tab. II : Probenliste für Kassiterite der Gruppe II

Gruppe III : Mesozoische Batholithe (Bolivien)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
50 Chj	427	Chojlla	Sohle -60 Gang 8c
49 Chj	464	Chojlla	Sohle Carmen Gang 3
48 Chj	426	Chojlla	Sohle Carmen Gang 6
47 Chj	425	Chojlla	Sohle 4 Gang 5N
46 Chj	424	Chojlla	Sohle 4 Gang NE
0051	732	Chojlla	Sohle 5 Gang 10(?)S
0057	719	Chojlla	Sohle 5 Gang 7(?)
44 Chj	422	Chojlla	Sohle 7 Gang W
45 Chj	423	Chojlla	Sohle 7 Gang 8c
0073	720	Chojlla	Sohle 7 Gang 1o
0093B	721	Chojlla	Sohle 9 Gang 7(?)
0095	722	Chojlla	Sohle 9 Gang 9 oder 8
BoI 02	960	Chojlla	Enramada
Mil 20	704	Milluni	Gang; Nebengest. Quarzit/Tonschiefer
20 M	642	Milluni	Sohle 0 Ramo Salvadore

Tab. III : Probenliste für Kassiterite der Gruppe III

Gruppe IV a : Tertiäre Batholithe (Bolivien)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
41 CQ	546	Colquiri	Sohle Trinfo 80, Gang San Carlos
42 CQ	465	Colquiri	Sohle Doblo Ancho-Chojno, Gang Oä
28 VL	430	Viloco	Sohle 45, Gang 1; Sec. S. Antonio
29 VL	435	Viloco	Sohle 45, Gang 8; Sec. S. Antonio
25 VL	428	Viloco	Sohle 41, Gang 1; Sec. S. Antonio
27 VL	429	Viloco	Sohle 41, Gang 1; Sec. S. Antonio
30 AR	549	Argentina	Sohle 92, Gang Dora
33 AR	552	Argentina	Sohle 92S, Gang Gloria
31 AR	550	Argentina	Sohle 133, Gang Dora
34 AR	553	Argentina	Sohle 133, Gang Gloria
32 AR	551	Argentina	Sohle 186, Gang Dora
35 AR	554	Argentina	Sohle 186 NE, Gang Gloria

Tab. IV : Probenliste für Kassiterite der Gruppe IV a

Gruppe IV b : "Tin-porphyrries (Bolivien)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
89 H	450	Huanuni	Sohle -160, Gang Keller
90 H	449	Huanuni	Sohle -160, Gang Central
91 H	416	Huanuni	Sohle -160, Gang Keller
92 H	448	Huanuni	Sohle -160, Gang 7, Central
97 H	451	Huanuni	Sohle -120, Gang Central
98 H	452	Huanuni	Sohle -120, Gang Central AA
99 H	453	Huanuni	Sohle -120, Gang Nothaf
100 H	418	Huanuni	Sohle -120, Gang Keller
93 H	470	Huanuni	Sohle - 80, Gang Central AA
94 H	417	Huanuni	Sohle - 80, Gang Keller
95 H	447	Huanuni	Sohle - 80, Gang Nothaf
96 H	446	Huanuni	Sohle - 80, Gang Katy
101 H	419	Huanuni	Sohle - 77 Harrison, Gang Amarilla
102 H	654	Huanuni	Sohle - 77 Harrison, Gang Amarilla
86 SXX	461	Siglo XX/Llallagua	Sohle 215, Salvadora Ramo 282
84 SXX	459	Siglo XX/Llallagua	Sohle 383, Gang Victoria
87 SXX	462	Siglo XX/Llallagua	Sohle 411, Gang Regis, Ramo Antiquo
88 SXX	463	Siglo XX/Llallagua	Sohle 411, Gang San Pedro
85 SXX	460	Siglo XX/Llallagua	Sohle 500, Gang Victoria
77 SXX	454	Siglo XX/Llallagua	Sohle 516, Zentralteil des Massivs
78 SXX	434	Siglo XX/Llallagua	Sohle 516, Gang S. Miguel
81 SXX	456	Siglo XX/Llallagua	Sohle 516, Gang Carnavalito
79 SXX	421	Siglo XX/Llallagua	Sohle 600, Gang 1A, Ramon, 279S
80 SXX	455	Siglo XX/Llallagua	Sohle 600, Gang 1A, Ramon, 279
82 SXX	457	Siglo XX/Llallagua	Sohle 650, Gang Forastera, Ramo 33S
83 SXX	458	Siglo XX/Llallagua	Sohle 685, Gang Forastera, Ramo 133
BoI 01	959	Avicaya	Konzentrat aus Seife

Tab. V : Probenliste für Kassiterite der Gruppe IV b

Gruppe IV c : Tertiäre Subvulkane (Bolivien)			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
67 TS	652	Tasna	Sohle 2; Farellon Viejo
68 TS	467	Tasna	Sohle 3; Farellon Viejo
69 TS	653	Tasna	Sohle 4; Farellon Viejo
70 PT	646	Potosi	Sohle 0; Gang Bolivar nueva
71 PT	647	Potosi	Sohle 3; Gang Bolivar nueva
72 PT	648	Potosi	Sohle 5; Gang Bolivar nueva
73 PT	649	Potosi	Sohle 7; Gang Bolivar nueva
76 PT	466	Potosi	Sohle 7; Gang Bolivar 6
74 PT	650	Potosi	Sohle 8; Gang Bolivar nueva
75 PT	665	Potosi	Sohle 9; Gang Bolivar nueva
65 CH	644	Chorolque	Sohle 8; Gang 18
53 CH	555	Chorolque	Sohle 10; Gang Colón
60 CH	560	Chorolque	Sohle 10; Gang Central 3
63 CH	563	Chorolque	Sohle 10; Gang Central A
54 CH	556	Chorolque	Sohle 11; Gang Colón
61 CH	561	Chorolque	Sohle 11; Gang Central 3
55 CH	557	Chorolque	Sohle 12; Gang Colón
62 CH	621	Chorolque	Sohle 12; Gang Central 3
64 CH	643	Chorolque	Sohle 12; Gang Central H
56 CH	558	Chorolque	Sohle 13; Gang Colón
57 CH	559	Chorolque	Sohle 14; Gang Colón
66 CH	645	Chorolque	Konzentrat

Tab. VI : Probenliste für Kassiterite der Gruppe IV c

Afrika			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
SA-R 01	902	Leeuw Poort/RSA	G.L. Lode; xx, hochtemp.-mobilisiert?!
SA-R 02	903	Leeuw Poort/RSA	Hauptschacht; do.; aus laufender Förderung
SA-R 03	904	Rooiberg/RSA	A-Mine; reiner, dichter, schwarzer SnO ₂
SA-R 04	905	Rooiberg/RSA	A-Mine; "Reicherz" (pocket), isoliert
SA-Z 05	9999	Zaaiplaats/RSA	Dome-Zone; "Topcorn lease Granit" von Sulfiden isoliert (sehr wenig Material)
SA-Z 06	906	Zaaiplaats/RSA	Groenfontain; "Reicherz" (pipes), isoliert
SA-Z 07	907	Zaaiplaats/RSA	Groenfontain; "Reicherz" (pipes), isoliert
SA-Z 08	908	Zaaiplaats/RSA	Groenfontain; "Reicherz" (pipes), isoliert
SW-U 01	909	Uis/Namibia	Tagebau 2; SW-Afrika-Pegmatit! xx SnO ₂ -Okt.
SW-U 02	910	Uis/Namibia	Tagebau 2; xx SnO ₂ im Pegmatit (kleine xx)
SW-U 03	911	Uis/Namibia	Grobkonzentrat, Aufbereitung
SW-U 04	912	Uis/Namibia	Mittelkonzentrat, Aufbereitung
SW-U 05	913	Uis/Namibia	Endkonzentrat, Aufbereitung
ZA- 01	914	Choma District/Sambia	Pegmatit
ZA- 02	918	Katumba/Ruanda	Kassiterit in vergreisendem Pegmatit
ZA- 03	919	Kailo-Maniema/Katanga	Varlamoffit !!! (SnO ₂ , H ₂ O)
ZA- 04	920	Mitwaba/Katanga	2 gr. SnO ₂ xx; Pegmatit
ZA- 05	921	Manono/Katanga	SnO ₂ in Gfelsen; isoliert (Pegmatit)

Tab. VII : Probenliste für Kassiterite aus Afrika

Asien			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
SEA 01	915	Kinta-valley/Malaysia	Gerölle aus alluvialer Seife
SEA 02	916	Kinta-valley/Malaysia	Gerölle aus alluvialer Seife
SEA 03	917	Phuket/Thailand	Kassiterit-Konzentrat; Zentralaufbereit.

Tab. VIII : Probenliste für Kassiterite aus Asien

Australien			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
AUS 01	922	Aberfoyle-Rossarden/Tasm.	SnO ₂ im Quarz-Gang
AUS 02	923	Aberfoyle-Rossarden/Tasm.	do. schon isolierte xx
AUS 03	924	Aberfoyle-Rossarden/Tasm.	aus derbem Stück isoliert
AUS 04	925	Johnston Mine-Shaw River/ West-Austr.	eluviale Seife(Konzentrat/feinkörnig)

Tab. IX : Probenliste für Kassiterite aus Australien

Europa			
Probensignatur	Fotoplattennr.	Lokalität	Bemerkungen
58/76	655	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	alle Proben SnO ₂ aus Quarzgängen (Mit Schraubstock gebrochen, händisch ausgelesen und mit 1%-iger HNO ₃ gewaschen)
59.1/76	659	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
59.2/76	660	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
60/76	661	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
63.1/76	662	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
64.1/76	663	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
63.2/76	664	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
64.2/76	667	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
151.1/76	668	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
151.2/76	669	Pta.S.Vittoria/S.-Sardi.	
EGB 01	953	Hemerdon Mine/England	xx auf Greisen
EGB 02	954	Hemerdon Mine/England	xx im Quarz-Gang
EEZ 01	955	Zinnwald/DDR	große, isolierte SnO ₂ xx
EEZ 02	956	Zinnwald/DDR	Reicherz und kleine xx
EEZ 03	957	Altenberg/DDR	Reicherz
EEZ 04	958	Schlackenwald/CSSR	Konzentrat aus Seife (Bagger)

Tab. X : Probenliste für Kassiterite aus Europa

Tabellen XI - XX: Analysendaten (Angaben in µg/g) (0.00E-01 bedeutet, daß dieses Element in dieser Probe nicht ausgewertet wurde)

ANALYSEGRUPPE: 10 RONDONIA/BRASILLEN
 :ANALYSE: FB W TA HF SN ZR Y SR RB AS NA GA FE

PL 437	1.58E 02	7.20E 02	9.00E 01	7.50E 01	7.70E 05	5.26E 02	5.20E 00	2.32E 01	3.38E 01	1.08E 01	7.20E 00	2.20E 03
PL 438	7.68E 01	1.30E 03	2.90E 02	6.90E 01	7.60E 05	6.27E 02	5.15E 01	1.09E 01	3.02E 01	4.04E 00	7.40E 00	1.82E 03
PL 439	3.14E 01	1.60E 03	1.07E 03	5.10E 01	7.10E 05	3.23E 02	2.96E 00	1.09E 01	3.64E 01	4.38E 00	4.10E 00	2.70E 03
PL 711	0.00E-01	2.70E 03	1.05E 02	8.40E 01	7.50E 05	2.15E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.30E 00	1.72E 03
PL 715	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.71E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01
PL 717	0.00E-01	2.20E 03	1.86E 02	8.20E 01	7.40E 05	4.65E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.20E 01	3.20E 03
PL 443	1.39E 02	2.30E 03	1.01E 03	7.70E 01	7.00E 05	3.96E 02	0.00E-01	7.20E 00	6.85E 01	4.68E 00	7.50E 00	1.30E 03
PL 440	6.77E 00	1.20E 03	4.30E 01	4.10E 01	7.80E 05	3.88E 02	6.86E 00	0.00E-01	6.46E 01	2.35E-01	8.40E 00	9.10E 02
PL 441	5.20E 01	2.10E 03	2.40E 02	7.30E 02	7.60E 05	7.61E 02	8.32E 00	1.45E 01	6.79E 01	6.61E 00	2.20E 01	2.70E 03
PL 713	0.00E-01	8.86E 02	9.10E 02	6.50E 01	6.60E 05	2.04E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.70E 00	2.10E 03
PL 716	0.00E-01	8.96E 02	6.50E 02	7.00E 01	7.30E 05	3.75E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.00E 00	2.10E 03
PL 712	0.00E-01	1.70E 02	1.18E 03	9.20E 01	6.90E 05	2.54E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	8.11E-01	7.00E 00	2.10E 03
PL 714	0.00E-01	1.90E 03	1.85E 03	8.20E 01	6.40E 05	3.14E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.30E 00	1.00E 04
PL 442	3.08E 01	1.90E 02	2.00E 02	2.70E 01	7.20E 05	2.83E 02	4.61E 01	1.84E 01	2.23E 01	8.58E 00	4.50E 00	2.50E 03
PL 436	2.10E 01	3.90E 02	1.76E 03	5.40E 01	7.20E 05	2.60E 02	1.81E 00	0.00E-01	1.80E 00	0.00E-01	0.00E-01	1.20E 03

EINGABE LABERSTATTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSEGRUPPE: 10 RONDONIA/BRASILLEN
 :ANALYSE: MN CR V TI SC CL SI AL MG NA F

PL 437	6.74E 02	3.79E 01	1.93E 01	1.15E 03	7.00E 01	1.55E 02	2.59E 03	1.68E 03	1.21E 02	3.20E 01	1.63E 02
PL 438	7.48E 01	1.20E 01	3.37E 00	4.48E 02	9.40E 01	1.57E 02	1.15E 03	1.25E 03	1.40E 02	3.00E 01	7.43E 01
PL 439	4.23E 01	1.76E 00	7.75E 00	1.01E 03	1.70E 02	2.83E 01	1.86E 03	5.60E 02	0.00E-01	1.00E 01	0.00E-01
PL 711	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.87E 01	6.80E 01	3.74E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.80E 01	0.00E-01
PL 715	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.52E 02	0.00E-01	7.19E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01
PL 717	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	8.40E 01	1.10E 02	4.36E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01
PL 443	0.00E-01	0.00E-01	5.46E 00	1.10E 03	6.60E 01	6.19E 01	6.03E 03	0.00E-01	0.00E-01	2.30E 01	0.00E-01
PL 440	3.19E 02	0.00E-01	1.55E 00	1.19E 03	7.00E 01	5.00E 01	2.38E 03	0.00E-01	1.78E 02	2.30E 01	1.60E 02
PL 441	1.58E 03	3.07E 01	1.31E 01	3.34E 03	2.20E 02	1.46E 02	2.51E 03	1.31E 03	1.56E 02	5.70E 01	2.68E 01
PL 713	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.63E 03	6.20E 01	1.32E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.30E 01	0.00E-01
PL 716	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.20E 03	6.10E 01	3.31E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.60E 01	0.00E-01
PL 712	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.69E 03	2.20E 01	2.53E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.30E 01	0.00E-01
PL 714	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.15E 02	1.22E 02	1.94E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.20E 01	0.00E-01
PL 442	2.06E 01	2.65E 01	1.89E 01	2.85E 03	4.50E 01	8.51E 02	2.03E 03	2.72E 02	0.00E-01	2.50E 01	5.05E 01
PL 436	4.40E 01	0.00E-01	6.64E 01	3.22E 03	6.10E 01	2.19E 01	2.47E 02	9.40E 01	1.28E 02	6.50E 00	1.16E 01

EINGABE LABERSTATTENCODE (I4),ENDE:0000

Tab. XI: Gruppe I (Präkambriische Pegmatite, Sn-Granite oder deren Seifen)

ANALYSENGRUPPE: 30 MANTOS													
!ANALYSE!	FB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE	
PL 547	1.45E 01	1.50E 03	0.00E-01	0.00E-01	6.90E 05	1.98E 01	1.90E 00	1.75E 00	1.11E 01	6.97E 00	4.40E 00	1.36E 04	
PL 548	4.34E 00	4.30E 02	5.80E-01	0.00E-01	6.80E 05	2.00E 01	7.99E-01	2.40E 00	4.90E 00	2.12E 01	2.60E 00	2.00E 04	
PL 676	0.00E-01	0.00E-01	4.80E-01	0.00E-01	7.82E 05	5.77E 00	9.61E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.10E 03	
PL 677	0.00E-01	1.10E 03	1.16E 00	2.90E-01	7.60E 05	1.19E 01	2.19E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.20E 00	9.00E 02	
PL 678	0.00E-01	2.30E 03	4.40E-01	1.80E-01	7.20E 05	1.25E 01	2.21E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.00E 01	2.00E 03	
PL 679	0.00E-01	8.90E 02	7.70E-01	0.00E-01	7.60E 05	7.43E 00	2.22E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.60E 00	1.34E 03	
PL 680	0.00E-01	1.70E 03	4.00E-01	2.40E-01	7.30E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.10E 00	3.90E 03	
PL 681	0.00E-01	1.00E 03	6.60E-01	2.10E-01	7.70E 05	9.80E 00	2.51E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.70E 00	2.60E 03	
PL 683	0.00E-01	2.60E 03	3.90E-01	0.00E-01	7.30E 05	5.29E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.80E 01	1.83E 03	
PL 684	0.00E-01	2.10E 03	4.50E-01	0.00E-01	7.20E 05	2.89E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.00E 01	1.62E 03	
PL 685	0.00E-01	6.10E 02	1.60E 00	9.00E-01	6.70E 05	2.26E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.05E 03	
PL 686	0.00E-01	1.20E 03	3.00E 00	3.50E 00	7.40E 05	1.35E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.60E 00	8.80E 02	
PL 687	0.00E-01	8.00E 02	8.90E-01	2.70E-01	7.80E 05	1.00E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.80E 00	1.05E 03	
PL 688	0.00E-01	8.80E 02	3.00E 00	3.50E 00	7.67E 05	5.68E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.60E 00	1.69E 03	
PL 689	0.00E-01	1.10E 03	9.10E-01	2.30E 00	6.80E 05	6.03E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.60E 00	8.90E 02	
PL 690	0.00E-01	1.10E 03	4.00E-01	7.90E-01	7.00E 05	2.74E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	4.90E 00	1.60E 03	
PL 691	0.00E-01	1.90E 03	9.60E 00	3.40E-01	7.30E 05	1.76E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.80E 00	4.70E 03	
PL 692	0.00E-01	1.50E 03	1.15E 00	2.40E-01	7.70E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.10E 00	4.20E 03	
PL 693	0.00E-01	7.30E 02	4.50E-01	6.10E-01	7.40E 05	8.53E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.80E 00	1.03E 03	
PL 694	0.00E-01	1.70E 03	8.60E-01	0.00E-01	7.10E 05	2.47E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.90E 00	3.00E 03	
PL 695	0.00E-01	1.00E 03	5.40E-01	1.90E-01	7.50E 05	9.73E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.00E 00	2.80E 03	
PL 696	0.00E-01	1.60E 03	8.70E-01	3.10E-01	7.20E 05	1.35E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.30E 00	3.10E 03	
PL 697	0.00E-01	5.50E 02	3.10E-01	0.00E-01	7.50E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.10E 01	1.18E 03	
PL 700	0.00E-01	8.90E 02	8.00E-01	0.00E-01	7.30E 05	8.60E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.61E 03	
PL 701	0.00E-01	7.50E 02	1.27E 00	6.40E-01	7.80E 05	1.62E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.00E 02	
PL 698	0.00E-01	1.40E 03	6.20E-01	0.00E-01	7.10E 05	3.99E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	8.00E 02	
PL 699	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.80E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	
PL 702	0.00E-01	5.60E 02	9.00E-01	0.00E-01	7.40E 05	9.97E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	9.00E 00	6.40E 03	
PL 703	0.00E-01	8.50E 02	1.40E 00	9.00E-01	7.70E 05	2.12E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.96E 03	

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4), ENDE:0000

Forts. Tab. XII:

```
ANALYSEGRUPPE: 30 MANTOS
ANALYSE: MN CR V TI SC CL SI AL MG NA F
PL 547 7.28E 01 9.18E 00 1.03E 03 7.78E 02 1.05E 02 2.41E 02 1.23E 03 6.61E 02 1.66E 01 6.60E 01 2.74E 00
PL 548 1.35E 02 2.12E 00 3.88E 01 1.14E 03 3.40E 01 7.08E 01 1.93E 03 2.18E 02 1.35E 01 1.10E 01 1.51E 00
PL 676 1.40E 00 3.49E 00 6.00E 00 1.58E 02 7.90E 00 1.01E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01
PL 677 2.40E 00 1.63E 01 1.47E 02 1.11E 03 1.81E 01 3.06E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.50E 01 0.00E-01
PL 678 0.00E-01 1.03E 01 1.05E 02 8.69E 02 8.50E 00 3.57E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.30E 01 0.00E-01
PL 679 1.42E 00 4.93E 00 1.39E 02 2.29E 03 2.30E 01 1.55E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.30E 01 0.00E-01
PL 680 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 7.00E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.10E 01 0.00E-01
PL 681 6.55E 00 8.40E 00 2.99E 01 1.67E 03 8.70E 00 2.57E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.00E 02 0.00E-01
PL 683 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.83E 01 6.40E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 9.10E 00 0.00E-01
PL 684 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.46E 02 6.80E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 4.50E 01 0.00E-01
PL 685 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.48E 03 4.30E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.30E 01 0.00E-01
PL 686 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.33E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.90E 01 0.00E-01
PL 687 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 9.85E 02 1.90E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 3.20E 01 0.00E-01
PL 688 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 8.70E 02 1.24E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.70E 02 0.00E-01
PL 689 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.13E 03 2.70E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.90E 01 0.00E-01
PL 690 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.27E 03 2.60E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.40E 02 0.00E-01
PL 691 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 9.00E 02 8.20E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.80E 01 0.00E-01
PL 692 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.34E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.10E 01 0.00E-01
PL 693 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.19E 03 2.20E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 3.20E 00 0.00E-01
PL 694 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 8.13E 02 9.10E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.90E 01 0.00E-01
PL 695 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.38E 03 4.10E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.40E 02 0.00E-01
PL 696 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.33E 03 9.00E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.10E 01 0.00E-01
PL 697 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 3.40E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 9.80E 00 0.00E-01
PL 700 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.54E 03 6.40E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 7.50E 00 0.00E-01
PL 701 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.51E 03 4.10E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.10E 00 0.00E-01
PL 698 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.27E 03 2.10E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.40E 00 0.00E-01
PL 699 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.50E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01
PL 702 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.66E 02 1.30E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.10E 00 0.00E-01
PL 703 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.07E 03 7.90E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.90E 01 0.00E-01
EINGABE LAGERSTAETTCODE (I4), ENDE:0000
```

ANALYSEGRUPPE: 20 MESOZOI.-BATHOLITHE

ANALYSE	PB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE
PL 427	4.25E 01	2.65E 01	4.02E 02	0.00E-01	7.87E 05	1.40E 02	0.00E-01	6.24E 00	1.46E 01	1.90E 01	4.70E 00	8.40E 03
PL 464	0.00E-01	9.40E 01	6.30E 02	7.00E 00	6.50E 05	1.41E 02	0.00E-01	1.17E 00	7.12E 00	1.53E 00	8.00E-01	1.26E 03
PL 426	4.28E 01	1.92E 02	3.50E 02	4.70E 00	6.80E 05	1.55E 02	4.99E 00	1.72E 01	3.08E 01	3.19E 04	4.54E 00	3.00E 04
PL 425	1.82E 01	1.40E 03	7.10E 01	2.50E 00	7.00E 05	1.19E 02	0.00E-01	4.84E 00	3.14E 00	4.23E 02	0.00E-01	2.10E 03
PL 424	1.75E 01	8.94E 03	4.80E 00	1.70E 00	6.70E 05	8.26E 01	7.08E 00	3.30E 01	1.85E 01	4.35E 00	2.90E 00	8.20E 03
PL 732	2.76E 01	1.40E 02	2.90E 00	2.90E 00	7.20E 05	9.44E 01	2.60E 00	3.05E 00	1.87E 00	1.20E 00	1.00E 01	2.30E 02
PL 719	3.66E 01	2.90E 01	1.30E 00	3.00E 00	7.90E 05	1.00E 02	0.00E-01	7.20E 00	2.29E 00	0.00E-01	0.00E-01	2.50E 02
PL 422	2.21E 01	9.10E 02	5.20E 00	1.90E 00	7.50E 05	1.09E 02	0.00E-01	4.40E 00	2.45E 00	3.72E 00	0.00E-01	4.20E 02
PL 423	2.77E 01	4.20E 02	2.90E-01	5.20E-01	7.30E 05	7.13E 01	0.00E-01	9.81E 00	3.82E 00	2.33E 02	1.70E 00	4.50E 02
PL 720	4.84E 01	2.80E 01	2.90E 00	1.21E 00	7.60E 05	5.90E 01	0.00E-01	8.49E 00	7.11E 00	4.74E 00	5.00E-01	4.40E 02
PL 721	1.65E 01	4.80E 02	3.00E 00	2.20E 00	7.70E 05	7.52E 01	0.00E-01	6.25E 00	1.46E 00	0.00E-01	1.00E 00	2.90E 02
PL 722	0.00E-01	8.80E 01	5.80E 00	1.80E 00	7.50E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.20E 02
PL 960	0.00E-01	4.20E 02	6.50E 00	3.10E 00	7.82E 05	1.55E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.01E 03
PL 704	0.00E-01	1.30E 03	4.80E-01	3.50E-01	7.82E 05	1.18E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.70E 01	1.48E 03
PL 642	0.00E-01	0.00E-01	3.40E-01	0.00E-01	7.80E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.40E 03

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSEGRUPPE: 20 MESOZOI.-BATHOLITHE

ANALYSE	MN	CR	V	TI	SC	CL	SI	AL	MG	NA	F
PL 427	5.11E 02	1.05E 01	3.84E 01	6.06E 03	0.00E-01	9.75E 01	2.18E 03	3.31E 02	1.36E 02	0.00E-01	1.04E 01
PL 464	5.57E 02	0.00E-01	1.84E 01	1.13E 03	3.40E 00	1.65E 01	2.62E 02	7.48E 01	1.97E 01	2.00E 01	2.52E 00
PL 426	4.03E 03	1.78E 01	1.17E 02	8.73E 03	1.19E 01	6.08E 02	8.81E 03	3.78E 02	7.38E 02	1.03E 03	1.94E 02
PL 425	1.27E 03	1.06E 01	1.30E 02	7.93E 03	6.40E 00	6.31E 01	1.26E 03	5.35E 02	0.00E-01	4.10E 01	6.21E 00
PL 424	8.09E 02	1.11E 01	9.73E 00	1.28E 03	2.10E 00	1.20E 02	1.02E 03	1.35E 02	1.76E 02	0.00E-01	4.52E 01
PL 732	5.93E 00	2.74E 00	2.49E 01	2.95E 03	4.60E 00	4.17E 01	8.79E 01	1.14E 02	1.94E 01	2.80E 01	5.64E 00
PL 719	6.39E 00	4.37E 00	4.36E 01	2.45E 03	3.20E 00	7.19E 01	4.35E 01	3.27E 01	1.20E 01	2.90E 01	1.65E 00
PL 422	1.97E 02	8.63E 00	9.23E 01	6.72E 03	7.40E 00	7.07E 01	2.61E 02	9.13E-01	0.00E-01	1.20E 01	9.11E 01
PL 423	1.65E 01	1.07E 01	4.74E 01	4.47E 03	2.60E 00	9.59E 01	6.22E 02	0.00E-01	8.99E 01	2.70E 01	2.79E 01
PL 720	2.81E 01	1.18E 01	1.32E 01	1.66E 03	2.90E 00	1.08E 02	1.13E 02	8.70E 01	2.40E 01	3.50E 01	1.66E 00
PL 721	5.45E 00	3.02E 01	1.67E 01	1.60E 03	3.00E 00	7.49E 01	4.87E 01	4.39E 01	1.08E 01	3.30E 01	4.85E 02
PL 722	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	6.00E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.70E 01	0.00E-01
PL 960	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.27E 03	3.90E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.80E 01	0.00E-01
PL 704	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.31E 03	2.40E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.00E 01	0.00E-01
PL 642	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.01E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSENGRUPPE: 40 TERTIAERE-BATHOLITHE

ANALYSE	FB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE
PL 546	2.35E 02	1.40E 03	2.90E-01	0.00E-01	7.50E 05	8.19E 00	3.31E 00	3.53E 01	6.66E 00	4.70E 02	3.70E 01	2.80E 03
PL 465	0.00E-01	3.40E 03	3.30E-01	0.00E-01	7.80E 05	3.08E 00	0.00E-01	0.00E-01	5.85E 00	0.00E-01	8.70E 00	3.10E 03
PL 430	2.92E 01	6.20E 02	0.00E-01	0.00E-01	7.20E 05	1.83E 01	1.29E 00	0.00E-01	1.17E 00	1.59E 00	1.30E 00	7.00E 02
PL 435	0.00E-01	1.30E 03	6.90E-01	5.80E-01	7.00E 05	4.44E 01	5.10E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.30E 00	2.20E 03
PL 428	3.55E 01	9.60E 02	5.20E-01	0.00E-01	6.80E 05	9.66E 00	0.00E-01	4.71E 00	6.54E 02	4.39E 01	5.40E 00	1.10E 04
PL 429	2.15E 01	2.20E 03	2.90E-01	0.00E-01	7.60E 05	0.00E-01	2.36E 00	3.58E-01	0.00E-01	2.88E 02	3.80E 00	1.32E 03
PL 549	9.82E 01	1.10E 03	4.80E 00	1.17E 00	7.70E 05	8.53E 01	1.44E 01	1.00E 01	4.45E 00	5.32E 00	2.60E 00	1.68E 03
PL 552	1.29E 02	1.30E 03	3.30E 00	6.70E-01	7.40E 05	7.74E 01	1.17E 01	3.73E 01	7.50E 01	4.84E 01	2.90E 00	2.50E 03
PL 550	1.97E 02	1.70E 03	4.40E 00	8.30E-01	7.20E 05	4.41E 01	4.23E 01	7.19E 00	5.89E 00	1.07E 01	3.70E 00	2.90E 03
PL 553	3.29E 01	2.00E 03	2.60E 00	0.00E-01	7.40E 05	1.51E 01	6.74E 00	5.10E 00	3.01E 00	7.97E 00	0.00E-01	2.20E 03
PL 551	2.89E 02	1.10E 03	2.70E 00	0.00E-01	7.82E 05	2.07E 01	1.26E 01	2.51E 01	1.99E 01	5.31E 00	1.50E 00	2.30E 03
PL 554	2.72E 02	1.20E 03	3.60E 00	9.70E-01	7.70E 05	5.44E 01	1.64E 01	7.91E 00	5.01E 00	3.51E 01	2.60E 00	2.20E 03

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSENGRUPPE: 40 TERTIAERE-BATHOLITHE

ANALYSE	MN	CR	V	TI	SC	CL	SI	AL	MG	NA	F
PL 546	3.68E 00	2.76E 00	2.36E 01	1.36E 02	3.20E 01	5.12E 01	3.95E 02	7.71E 02	2.18E 01	5.10E 01	8.34E 01
PL 465	1.73E 01	2.14E-01	7.61E 00	1.90E 02	2.50E 01	4.91E 01	8.48E 01	9.43E 01	1.75E 01	6.50E 00	0.00E-01
PL 430	1.48E 01	1.13E 01	2.75E 01	7.27E 02	1.90E 00	5.91E 01	4.14E 02	6.63E 01	1.19E 02	1.00E 01	3.04E 01
PL 435	1.32E 01	1.59E 01	5.23E 01	2.24E 03	4.90E 00	2.82E 01	2.04E 03	0.00E-01	4.23E 02	2.10E 02	2.04E 01
PL 428	4.19E 02	1.64E 01	1.11E 02	1.04E 03	7.10E 00	6.61E 01	4.91E 03	0.00E-01	4.49E 02	7.60E 01	0.00E-01
PL 429	1.21E 01	2.03E 01	7.69E 01	9.98E 02	5.80E 00	4.38E 01	1.02E 03	1.93E 02	2.61E 02	1.00E 01	5.81E 00
PL 549	9.59E 00	1.12E 01	3.15E 01	9.27E 02	1.00E 01	8.12E 01	3.21E 02	1.72E 02	6.78E 01	8.20E 01	1.75E 00
PL 552	2.63E 01	2.39E 01	1.60E 02	3.00E 03	1.69E 01	1.15E 02	1.41E 03	1.03E 03	3.80E 02	1.30E 02	4.80E 00
PL 550	2.09E 01	1.07E 01	5.59E 01	8.76E 02	1.39E 01	6.86E 01	2.38E 02	1.33E 02	5.00E 01	7.50E 01	8.12E-01
PL 553	5.88E 00	7.37E 00	4.02E 01	6.00E 02	2.10E 01	1.87E 01	1.22E 02	5.69E 01	3.69E 01	5.50E 01	8.49E-01
PL 551	2.01E 01	7.68E 00	5.43E 01	1.05E 03	1.18E 01	8.28E 01	3.60E 02	1.93E 02	1.24E 02	9.10E 01	1.31E 01
PL 554	7.96E 00	1.60E 01	5.51E 01	1.41E 03	1.15E 01	9.52E 01	2.86E 02	2.07E 02	5.84E 01	7.10E 01	4.96E 00

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

Tab. XV: Gruppe IVb ("tin-porphyrtes"); Bolivien

ANALYSENGRUPPE:		50 TIN-PORPHYRIES													
ANALYSE:	FB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE			
PL 450	0.00E-01	3.30E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.70E 05	1.14E 01	0.00E-01	4.36E 00	2.02E 00	0.00E-01	8.90E 01	4.50E 03			
PL 449	0.00E-01	2.50E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.10E 05	7.65E 00	0.00E-01	1.66E-01	0.00E-01	2.38E 00	6.50E 01	1.50E 03			
PL 416	3.34E 01	4.60E 03	1.10E 00	0.00E-01	7.00E 05	2.31E 01	0.00E-01	3.34E 00	3.64E 00	5.45E 00	1.30E 02	3.50E 03			
PL 448	0.00E-01	5.80E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.30E 05	1.91E 01	0.00E-01	1.64E 00	0.00E-01	0.00E-01	1.00E 02	1.82E 03			
PL 451	0.00E-01	1.70E 03	0.00E-01	2.00E-01	7.10E 05	1.19E 01	0.00E-01	4.11E 00	0.00E-01	1.36E 00	7.50E 01	1.42E 03			
PL 452	1.42E 01	5.30E 03	0.00E-01	3.40E-01	7.00E 05	2.55E 01	0.00E-01	3.46E 01	0.00E-01	1.65E 01	2.50E 02	3.00E 03			
PL 453	0.00E-01	3.50E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.50E 05	1.31E 00	0.00E-01	2.74E 01	1.89E 00	2.31E 00	1.30E 02	2.30E 03			
PL 418	1.31E 01	5.50E 03	8.00E-01	0.00E-01	7.00E 05	1.37E 01	0.00E-01	3.94E 00	0.00E-01	2.85E 00	1.60E 02	2.70E 03			
PL 470	6.49E 01	4.10E 03	0.00E-01	0.00E-01	6.80E 05	2.01E 01	0.00E-01	2.28E 00	3.72E 00	0.00E-01	1.10E 02	1.90E 03			
PL 417	3.02E 01	4.80E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.00E 05	3.83E 01	0.00E-01	1.31E 01	3.05E 00	6.04E 00	1.50E 02	3.00E 03			
PL 447	4.46E 02	3.40E 03	2.80E-01	2.70E-01	6.90E 05	1.40E 01	0.00E-01	1.33E 00	5.80E-01	0.00E-01	1.10E 02	2.30E 03			
PL 446	9.11E 00	2.60E 03	0.00E-01	3.20E-01	7.10E 05	3.09E 01	1.05E 00	7.24E 00	0.00E-01	9.15E-01	1.10E 02	3.10E 03			
PL 419	4.98E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.99E 01	0.00E-01	9.07E 00	2.83E 00	3.70E 01	0.00E-01	0.00E-01			
PL 654	0.00E-01	3.60E 03	0.00E-01	2.40E 00	7.00E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	4.50E 01	2.00E 03			
PL 461	1.36E 01	7.60E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.00E 05	1.26E 00	0.00E-01	0.00E-01	1.52E 01	2.66E 00	3.80E 01	5.70E 03			
PL 459	1.06E 03	4.70E 04	0.00E-01	0.00E-01	7.20E 05	3.52E 00	1.85E 00	3.94E 01	1.91E 00	6.57E 00	0.00E-01	1.55E 04			
PL 462	1.45E 02	4.70E 03	3.20E-01	0.00E-01	7.30E 05	1.27E 00	5.56E 01	1.03E 01	1.98E 00	8.20E 01	3.50E 01	5.60E 03			
PL 463	8.66E 00	4.50E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.20E 05	0.00E-01	0.00E-01	1.85E 00	0.00E-01	6.60E-01	3.00E 01	3.20E 03			
PL 460	1.06E 01	3.90E 03	2.20E-01	0.00E-01	7.00E 05	7.99E-01	0.00E-01	1.80E 00	1.15E 00	1.64E 01	3.00E 01	5.60E 03			
PL 454	1.37E 01	5.20E 03	2.60E-01	0.00E-01	7.60E 05	2.95E 00	0.00E-01	4.20E 00	0.00E-01	2.67E 00	3.30E 01	5.60E 03			
PL 434	4.90E 01	4.80E 03	2.80E-01	0.00E-01	7.60E 05	6.39E 00	2.79E 01	2.43E 00	1.70E 00	6.82E 00	3.40E 01	5.80E 03			
PL 456	0.00E-01	5.30E 03	3.70E-01	0.00E-01	7.40E 05	5.16E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.58E 01	5.40E 01	6.90E 03			
PL 421	2.57E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	4.21E 00	3.47E-01	1.13E 01	0.00E-01	0.00E-01			
PL 455	0.00E-01	4.40E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.10E 05	6.39E 00	1.37E 00	4.73E 00	0.00E-01	1.34E 01	2.30E 01	4.50E 03			
PL 457	1.04E 01	3.80E 03	1.40E 00	3.10E 00	6.60E 05	2.00E 02	6.41E 00	1.63E 01	2.15E 00	8.09E 00	2.20E 01	1.80E 04			
PL 458	0.00E-01	3.60E 03	3.90E-01	0.00E-01	7.80E 05	1.38E 00	0.00E-01	1.41E 00	0.00E-01	2.41E 00	1.80E 01	4.00E 03			

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

Forts. Tab. XV

ANALYSENGRUPPE:		50 TIN-PORPHYRIES										
ANALYSE:	MN	CR	V	TI	SC	CL	SI	AL	MG	NA	F	
PL 450	5.85E 01	4.73E 00	8.53E 00	7.81E 01	2.80E 01	3.55E 01	1.73E 02	1.50E 02	2.69E 01	7.10E 00	2.34E 01	
PL 449	5.55E 00	4.65E 00	1.19E 01	8.03E 01	5.70E 01	1.04E 01	5.49E 01	6.35E 01	1.36E 01	1.00E 01	9.53E 00	
PL 416	1.08E 02	1.11E 01	5.56E 01	3.61E 02	8.70E 01	9.05E 01	1.12E 03	4.63E 02	0.00E-01	2.20E 01	0.00E-01	
PL 448	2.50E 00	2.72E 00	1.13E 01	1.80E 02	9.90E 01	9.66E 00	5.78E 01	1.14E 02	1.94E 01	7.70E 00	0.00E-01	
PL 451	1.64E 00	1.30E 01	1.72E 01	9.43E 01	4.60E 01	6.80E 00	2.16E 03	3.27E 01	1.30E 01	9.10E 00	1.13E 01	
PL 452	1.51E 01	4.93E 01	4.60E 01	4.55E 02	5.60E 01	4.38E 01	5.88E 02	6.66E 02	1.71E 01	3.00E 01	2.45E 00	
PL 453	4.65E 01	6.18E 00	5.11E 00	5.32E 01	1.02E 01	1.89E 01	0.00E-01	4.05E 02	4.66E 01	5.00E 01	6.98E 00	
PL 418	1.43E 01	8.99E 00	2.19E 02	5.84E 02	1.16E 02	3.94E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.10E 01	0.00E-01	
PL 470	4.70E 00	1.88E 01	7.76E 01	3.12E 02	9.00E 01	4.08E 01	1.34E 02	1.19E 02	1.47E 01	1.30E 01	8.52E 00	
PL 417	2.05E 01	1.47E 01	1.54E 02	9.42E 02	1.05E 02	3.00E 01	3.38E 03	0.00E-01	0.00E-01	2.10E 01	0.00E-01	
PL 447	4.49E 00	0.00E-01	3.78E 01	2.36E 02	3.90E 01	1.30E 01	7.36E 02	0.00E-01	3.93E 01	7.20E 01	0.00E-01	
PL 446	4.09E 00	0.00E-01	5.80E 01	3.66E 02	6.50E 01	4.57E 01	3.74E 02	1.65E 02	5.02E 01	2.10E 01	8.70E 01	
PL 419	5.65E 00	5.80E 01	4.94E 01	6.89E 03	0.00E-01	7.76E 01	3.32E 03	1.46E 03	9.40E 01	0.00E-01	7.58E 01	
PL 654	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.38E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	5.20E 01	0.00E-01	
PL 461	1.75E 01	4.54E 00	1.11E 01	2.12E 02	4.60E 00	1.47E 01	5.07E 02	8.89E 02	3.59E 01	3.00E 01	0.00E-01	
PL 459	1.94E 03	2.51E 00	1.03E 01	1.03E 02	1.05E 01	3.36E 01	1.60E 03	2.23E 02	1.84E 01	0.00E-01	1.88E 00	
PL 462	8.92E 00	2.82E 01	1.30E 01	2.42E 02	8.10E 00	2.14E 01	3.99E 02	5.45E 02	9.21E 01	1.30E 02	3.63E 00	
PL 463	6.88E 00	5.99E 00	2.59E 01	1.81E 02	1.18E 01	6.83E 00	2.78E 02	1.23E 02	1.23E 01	8.90E 00	7.54E-01	
PL 460	1.96E 01	4.10E 00	2.77E 01	1.67E 02	9.20E 00	2.21E 01	2.37E 02	1.40E 02	1.65E 01	1.40E 01	1.06E 01	
PL 454	2.14E 01	1.40E 01	4.22E 01	6.86E 02	1.40E 01	1.65E 01	1.53E 02	1.91E 02	2.66E 02	1.40E 01	1.42E 00	
PL 434	5.94E 01	2.88E 01	1.73E 02	2.84E 03	1.68E 01	1.13E 02	1.33E 03	5.57E 02	3.73E 02	1.20E 01	3.67E 00	
PL 456	6.81E 00	1.01E 01	1.31E 02	1.19E 03	3.10E 01	1.21E 01	5.15E 02	1.28E 02	4.33E 01	3.20E 01	2.22E 00	
PL 421	1.31E 01	6.28E 00	5.12E 01	5.71E 02	0.00E-01	5.89E 01	0.00E-01	3.30E 02	0.00E-01	0.00E-01	1.86E 00	
PL 455	1.76E 01	2.87E 01	7.04E 01	8.29E 02	1.73E 01	3.61E 01	0.00E-01	2.81E 02	7.75E 01	4.20E 01	2.65E 01	
PL 457	4.33E 01	1.12E 01	6.73E 01	2.77E 03	1.20E 01	3.08E 01	0.00E-01	0.00E-01	8.30E 02	6.00E 02	0.00E-01	
PL 458	1.18E 01	1.27E 01	3.47E 01	8.40E 02	6.50E 00	1.44E 01	2.72E 03	2.86E 02	2.64E 01	1.00E 01	1.94E 00	

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4), ENDE:0000

ANALYSENGRUPPE: 60 TERTIAERE-SUBVULKANE

ANALYSE	PB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE
PL 652	4.33E 01	2.10E 03	8.30E-01	5.20E-01	7.60E 05	1.79E 01	1.86E 00	8.51E 00	0.00E-01	3.41E 02	4.80E 01	3.60E 03
PL 467	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.39E 01	0.00E-01	1.03E 00	0.00E-01	2.61E 00	0.00E-01	0.00E-01
PL 653	1.34E 01	2.50E 03	9.40E-01	1.27E 00	7.60E 05	3.88E 01	1.95E 00	4.37E 00	0.00E-01	1.07E 01	3.00E 01	3.40E 03
PL 646	1.05E 01	1.60E 04	0.00E-01	0.00E-01	7.10E 05	1.37E 00	1.42E 01	9.31E 01	2.56E 01	2.71E 01	9.80E 01	8.40E 03
PL 647	6.28E 00	2.10E 04	0.00E-01	0.00E-01	7.50E 05	4.70E 00	2.64E 00	2.42E 01	1.54E 00	1.74E 01	3.90E 02	1.10E 04
PL 648	1.33E 01	2.10E 04	0.00E-01	0.00E-01	6.80E 05	2.44E 00	3.37E-01	2.55E 00	8.23E-01	9.17E 00	3.30E 02	1.20E 04
PL 649	4.72E 00	2.20E 04	0.00E-01	0.00E-01	6.60E 05	1.91E 00	9.39E 00	1.43E-01	3.12E-01	8.93E 00	3.10E 02	1.40E 04
PL 466	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	8.44E 00	0.00E-01	0.00E-01
PL 650	8.78E 00	1.40E 04	0.00E-01	0.00E-01	6.90E 05	1.49E 00	4.40E 00	2.52E 00	6.87E-01	4.22E 00	1.70E 02	1.10E 04
PL 665	1.09E 01	1.50E 04	0.00E-01	0.00E-01	7.00E 05	2.98E 00	2.03E 00	5.16E 00	0.00E-01	5.86E 00	2.80E 02	1.10E 04
PL 644	7.83E 01	1.60E 04	3.80E-01	0.00E-01	7.50E 05	2.09E 00	9.86E 01	6.65E 01	8.97E-01	7.13E 01	1.60E 02	9.00E 03
PL 555	7.80E 01	1.50E 04	8.00E-01	1.80E 00	7.50E 05	7.75E 01	4.06E 01	2.68E 01	1.26E 01	7.78E 02	9.50E 01	1.46E 04
PL 560	1.87E 02	1.50E 04	2.20E 00	8.70E 00	6.90E 05	4.84E 02	3.49E 01	4.86E 01	4.87E 00	2.35E 02	8.20E 01	1.17E 04
PL 563	4.37E 01	1.50E 04	3.80E 00	0.00E-01	7.50E 05	6.82E 00	3.28E 03	7.59E 01	3.50E 00	2.06E 02	7.50E 01	6.20E 03
PL 556	4.49E 01	1.50E 04	0.00E-01	0.00E-01	7.20E 05	7.93E 02	3.85E 02	8.33E 01	3.08E 00	3.55E 02	9.50E 01	8.40E 03
PL 561	3.18E 01	1.30E 04	2.00E 00	1.40E 00	7.40E 05	8.20E 01	1.01E 01	1.01E 01	2.28E 00	6.54E 02	6.50E 01	7.60E 03
PL 557	8.40E 03	1.60E 04	0.00E-01	1.52E 01	6.50E 05	1.38E 03	1.59E 02	2.34E 02	3.35E 00	1.77E 03	6.40E 01	2.20E 04
PL 621	1.83E 03	1.30E 04	6.00E 00	9.20E 01	6.80E 05	3.60E 03	9.46E 02	2.51E 02	1.26E 01	6.38E 02	5.50E 01	7.60E 03
PL 643	1.13E 01	1.90E 04	5.30E-01	5.10E-01	7.00E 05	2.63E 01	1.07E 02	8.31E 00	0.00E-01	1.76E 02	8.00E 01	9.80E 03
PL 558	1.23E 02	1.90E 04	4.70E-01	0.00E-01	7.30E 05	2.39E 01	1.82E 01	2.37E 01	3.36E 00	2.60E 02	6.40E 01	1.02E 04
PL 559	8.81E 01	1.30E 04	4.10E 00	1.30E 01	7.00E 05	5.82E 02	2.45E 03	9.31E 01	6.90E 00	3.68E 02	5.80E 01	6.90E 03
PL 645	7.71E 01	1.90E 04	1.60E 00	0.00E-01	7.00E 05	5.84E 00	1.83E 03	1.83E 02	6.06E 00	5.02E 02	1.20E 02	9.90E 03

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSENGRUPPE: 60 TERTIAERE-SUBVULKANE

ANALYSE	MN	CR	V	TI	SC	CL	SI	AL	MG	NA	F
PL 652	2.20E 00	8.22E-01	1.51E 01	1.62E 03	9.60E 00	5.49E 01	7.64E 02	2.34E 03	1.66E 02	1.70E 02	1.91E 00
PL 467	4.79E 00	5.44E 00	7.83E 00	5.67E 02	0.00E-01	9.60E 00	1.15E 02	1.25E 02	2.80E 01	0.00E-01	5.90E-01
PL 653	4.28E 00	5.59E 00	9.09E 00	1.12E 03	1.18E 01	1.78E 01	4.87E 02	7.55E 02	5.59E 01	1.60E 02	2.32E 00
PL 646	1.83E 02	3.81E 01	5.04E 01	6.85E 01	1.08E 02	8.28E 01	2.33E 02	4.39E 02	1.05E 01	6.90E 01	5.17E 00
PL 647	1.09E 02	4.49E 00	1.85E 01	6.90E 01	8.30E 01	3.35E 01	2.57E 02	1.99E 02	9.86E 00	5.70E 01	7.26E 00
PL 648	4.31E 01	8.53E 00	1.33E 01	2.01E 01	1.19E 02	2.71E 01	1.23E 02	1.23E 02	6.36E 00	5.20E 01	9.67E-01
PL 649	3.23E 01	1.86E 00	3.15E 01	4.34E 01	1.37E 02	1.52E 01	3.07E 02	1.79E 02	6.13E 00	4.90E 01	4.57E-01
PL 466	3.87E 00	2.66E 01	7.00E 00	8.90E 01	0.00E-01	1.21E 01	0.00E-01	3.27E 02	7.30E 01	0.00E-01	1.64E 00
PL 650	9.28E 00	1.96E 00	2.56E 01	1.32E 02	1.03E 02	2.29E 01	1.25E 03	7.55E 01	6.20E 00	2.80E 01	8.57E-01
PL 665	1.70E 01	5.67E 00	5.36E 00	8.15E 01	4.70E 01	5.66E 01	5.69E 02	3.53E 02	1.53E 01	7.70E 01	6.80E-01
PL 644	1.54E 01	6.08E 00	3.52E 01	3.33E 02	6.00E 01	1.39E 02	1.76E 03	3.12E 04	3.60E 02	2.50E 02	3.65E 01
PL 555	6.62E 00	2.17E 00	2.62E 01	9.55E 02	1.44E 02	6.27E 01	9.76E 02	4.77E 02	6.03E 00	1.00E 02	8.93E 00
PL 560	6.11E 00	3.35E 00	5.68E 01	2.55E 03	3.80E 01	8.43E 00	4.73E 02	6.76E 02	1.49E 02	3.50E 02	1.46E 00
PL 563	7.32E 00	3.67E 01	4.41E 01	3.50E 03	5.90E 01	2.37E 01	1.76E 02	2.06E 02	2.31E 01	5.40E 01	2.71E 00
PL 556	7.22E 00	7.58E 00	1.73E 01	2.45E 02	1.05E 02	8.12E 01	2.65E 02	3.97E 02	6.88E 01	8.80E 01	2.76E 00
PL 561	7.02E 00	2.06E 01	6.14E 01	3.39E 03	4.80E 01	2.13E 01	7.90E 02	1.16E 03	3.26E 02	2.50E 02	2.36E 00
PL 557	8.36E 00	2.06E 01	3.72E 01	4.42E 02	1.13E 02	1.24E 03	2.81E 03	2.36E 03	2.06E 02	6.70E 02	3.48E 01
PL 621	9.98E 00	1.21E 02	2.01E 02	9.39E 03	4.90E 01	3.28E 01	2.48E 03	1.34E 03	2.50E 02	2.90E 02	4.16E 00
PL 643	6.48E 00	1.04E 01	2.38E 01	7.31E 02	2.90E 01	2.71E 01	1.04E 03	1.56E 03	1.79E 02	2.60E 02	3.66E 00
PL 558	1.40E 01	1.26E 01	2.36E 01	7.75E 02	2.60E 01	4.98E 01	6.49E 02	1.02E 03	6.91E 01	8.80E 01	1.01E 00
PL 559	7.19E 00	3.69E 01	5.11E 01	3.28E 03	5.50E 01	9.74E 00	4.59E 02	5.51E 02	3.18E 01	8.40E 01	3.68E 00
PL 645	1.88E 01	3.38E 01	9.14E 01	2.26E 03	5.30E 01	4.97E 01	2.86E 03	1.52E 03	2.86E 02	3.10E 02	1.07E 01

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000


```

ANALYSENGRUPPE: 80 EUROPA
!ANALYSE:      PB      |  W      |  TA      |  HF      |  SN      |  ZR      |  Y      |  SR      |  RB      |  AS      |  GA      |  FE      |
PL 655 2.72E 01 7.20E 02 4.00E-01 0.00E-01 7.00E 05 5.46E 00 2.05E 00 1.56E 00 1.89E 00 8.12E 00 1.50E 01 1.63E 04
PL 659 8.31E 01 7.10E 02 4.40E-01 0.00E-01 7.40E 05 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.19E 01 9.00E 00 4.70E 03
PL 660 9.70E 01 6.90E 02 4.30E-01 0.00E-01 7.82E 05 2.82E 00 1.11E 00 8.34E-01 1.00E 00 3.59E 01 9.70E 00 7.70E 03
PL 661 3.01E 01 1.50E 03 3.60E-01 0.00E-01 7.40E 05 2.43E 00 1.73E 00 1.28E 00 1.90E 00 3.93E 01 9.00E 00 1.60E 04
PL 662 5.22E 02 1.30E 03 4.70E-01 2.70E-01 6.70E 05 1.06E 01 4.04E 00 2.10E 00 1.56E 00 1.66E 01 1.30E 01 1.93E 04
PL 663 6.10E 02 1.40E 03 6.50E-01 0.00E-01 7.00E 05 5.28E 00 3.78E 00 7.20E-01 1.27E 00 1.25E 01 1.50E 01 2.10E 04
PL 664 6.21E 02 1.30E 03 5.40E-01 4.00E-01 6.60E 05 1.20E 01 3.45E 00 1.20E-01 0.00E-01 2.96E 01 1.50E 01 2.30E 04
PL 667 0.00E-01 1.80E 03 2.60E-01 2.10E-01 6.30E 05 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.10E 01 2.70E 04
PL 668 1.42E 01 1.20E 03 5.50E-01 0.00E-01 7.10E 05 4.16E 00 0.00E-01 1.64E 00 3.01E 00 1.76E 01 6.80E 00 1.08E 04
PL 669 0.00E-01 1.00E 03 1.40E-01 0.00E-01 7.70E 05 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 9.30E 00 6.40E 03
PL 953 0.00E-01 9.40E 01 4.80E 03 7.10E 01 7.00E 05 8.12E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.60E 00 0.00E-01
PL 954 0.00E-01 1.40E 03 1.20E 01 0.00E-01 7.80E 05 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.80E 00 1.54E 03
PL 955 0.00E-01 4.50E 02 4.60E 01 1.62E 01 7.82E 05 2.22E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.70E 00 5.10E 02
PL 956 0.00E-01 4.30E 03 6.70E 01 1.21E 02 7.20E 05 7.80E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 4.40E 01 0.00E-01
PL 957 0.00E-01 1.20E 03 4.70E 01 1.85E 01 7.82E 05 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.60E 00 5.70E 02
PL 958 0.00E-01 4.50E 02 3.40E 00 3.70E 00 7.82E 05 1.60E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.90E 00 8.70E 02
EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

```

```

ANALYSENGRUPPE: 80 EUROPA
!ANALYSE:      MN      |  CR      |  V      |  TI      |  SC      |  CL      |  SI      |  AL      |  MG      |  NA      |  F      |
PL 655 1.72E 02 4.23E 00 4.44E 01 2.22E 02 7.60E 00 7.99E 01 4.45E 03 2.65E 03 1.02E 03 3.00E 01 3.53E 00
PL 659 2.69E 00 4.40E 00 4.68E 01 9.10E 01 9.80E 00 2.92E 01 1.35E 03 9.80E 01 1.34E 01 2.20E 01 3.44E 00
PL 660 2.39E 01 2.64E 00 2.88E 01 9.06E 01 6.70E 00 5.21E 01 1.56E 03 3.80E 02 1.54E 02 2.30E 01 4.86E 00
PL 661 5.05E 01 1.62E 00 2.68E 01 1.32E 02 1.00E 01 8.78E 01 1.99E 03 4.05E 02 9.76E 01 1.50E 01 0.00E-01
PL 662 1.17E 02 6.82E 00 4.10E 01 5.24E 02 1.11E 01 5.68E 01 0.00E-01 2.31E 03 6.04E 02 2.90E 01 4.59E 00
PL 663 6.16E 01 4.33E 00 4.75E 01 4.29E 02 1.32E 01 8.79E 01 0.00E-01 8.26E 02 5.62E 02 1.60E 01 5.32E 00
PL 664 1.30E 02 1.25E 01 4.77E 01 5.73E 02 1.26E 01 6.01E 01 0.00E-01 2.04E 03 9.23E 02 1.60E 01 1.65E 01
PL 667 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 8.30E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.90E 01 0.00E-01
PL 668 5.33E 01 2.44E 00 4.04E 01 3.07E 02 1.36E 01 2.75E 01 0.00E-01 0.00E-01 2.07E 02 6.50E 01 5.66E 00
PL 669 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 3.30E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.30E 01 0.00E-01
PL 953 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.33E 03 6.30E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.10E 01 0.00E-01
PL 954 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 5.40E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 2.40E 01 0.00E-01
PL 955 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.29E 03 3.90E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 4.10E 00 0.00E-01
PL 956 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 3.05E 03 9.80E 02 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.00E 00 0.00E-01
PL 957 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.00E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 6.40E 00 0.00E-01
PL 958 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.42E 04 6.10E 01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 8.20E 00 0.00E-01
EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

```

ANALYSEGRUPPE:		90 AFRIKA															
ANALYSE!	FB	W	TA	HF	SN	ZR	Y	SR	RB	AS	GA	FE					
PL 902	4.67E 00	2.30E 03	3.80E 00	1.20E 00	7.82E 05	4.61E 01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.51E-01	1.00E 00	3.80E 03					
PL 903	3.44E 01	2.70E 03	1.60E 00	1.20E 00	7.20E 05	6.43E 01	6.96E-01	4.93E 00	5.14E-01	5.52E-01	0.00E-01	4.10E 03					
PL 904	5.18E 01	2.10E 03	1.40E 00	1.10E 00	7.82E 05	2.89E 01	3.28E 00	8.96E 00	9.82E-01	4.90E 00	5.60E 00	1.63E 04					
PL 905	4.04E 01	2.10E 03	5.00E-01	5.20E-01	7.82E 05	1.81E 01	9.02E-01	1.19E 01	4.00E 00	2.79E 00	3.80E 00	1.02E 04					
PL 999	0.00E-01	1.90E 03	0.00E-01	0.00E-01	7.82E 05	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	7.80E 00	0.00E-01					
PL 906	4.01E 01	3.30E 03	2.12E 02	2.00E 00	7.82E 05	3.10E 01	1.74E 00	0.00E-01	0.00E-01	8.58E 00	2.40E 00	8.50E 03					
PL 907	2.97E 00	2.40E 03	2.10E 00	2.10E 00	7.82E 05	3.50E 01	1.87E 00	4.72E-01	1.47E 00	7.25E-01	0.00E-01	3.20E 03					
PL 908	5.78E 01	2.20E 03	5.70E 00	2.70E 00	7.82E 05	5.81E 01	7.36E-01	5.61E-01	2.24E 00	2.19E 00	0.00E-01	3.80E 03					
PL 909	4.52E 01	2.10E 03	4.50E 02	1.40E 00	7.82E 05	2.21E 01	0.00E-01	1.10E 02	0.00E-01	6.56E-01	1.30E 00	2.20E 02					
PL 910	2.51E 01	2.40E 02	0.00E-01	0.00E-01	7.82E 05	4.40E 02	0.00E-01	1.42E 01	4.44E 01	6.64E 00	6.70E 00	0.00E-01					
PL 911	5.05E 01	8.90E 01	5.40E 03	7.20E 01	7.30E 05	6.10E 02	0.00E-01	2.25E 01	1.72E 01	0.00E-01	6.10E 00	0.00E-01					
PL 912	6.64E 01	5.30E 02	6.70E 03	6.00E 01	5.80E 05	7.76E 02	0.00E-01	8.46E 00	1.22E 01	1.92E 00	6.00E 00	0.00E-01					
PL 913	2.71E 01	1.80E 02	6.60E 03	6.90E 01	7.10E 05	5.12E 02	4.07E-01	4.43E 01	3.47E 01	8.14E-01	7.00E 00	0.00E-01					
PL 914	5.47E 00	6.90E 00	8.80E 03	1.33E 02	6.20E 05	7.08E 02	4.80E 00	4.46E 00	9.23E 00	8.35E-01	3.00E 00	0.00E-01					
PL 918	0.00E-01	1.30E 01	8.90E 03	8.40E 01	4.70E 05	1.14E 03	0.00E-01	0.00E-01	3.19E 01	1.23E 02	5.50E 00	0.00E-01					
PL 919	5.80E 02	1.10E 02	1.80E 01	0.00E-01	5.00E 05	1.22E 01	6.30E 00	8.91E 01	4.25E 03	1.82E 03	2.80E 01	7.70E 04					
PL 920	3.97E 01	2.70E 01	0.00E-01	0.00E-01	7.82E 05	5.99E 02	1.10E 01	5.81E 00	1.54E 01	3.19E 00	4.00E 00	0.00E-01					
PL 921	0.00E-01	3.10E 01	8.50E 03	6.30E 01	5.80E 05	6.67E 02	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	4.20E 00	0.00E-01					

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

ANALYSEGRUPPE:		90 AFRIKA															
ANALYSE!	MN	CR	V	TI	SC	CL	SI	AL	MG	NA	F						
PL 902	1.27E 01	1.82E 01	8.02E 01	5.92E 03	1.45E 02	3.40E 01	1.31E 03	5.36E 02	1.41E 02	1.10E 02	0.00E-01						
PL 903	1.24E 01	2.23E 01	1.77E 02	5.28E 03	1.26E 02	4.02E 01	8.02E 02	3.40E 02	1.55E 02	9.20E 01	3.41E 00						
PL 904	7.79E 01	1.40E 01	6.53E 02	2.49E 03	6.20E 01	7.69E 01	9.83E 02	1.44E 03	3.55E 02	3.20E 02	5.81E 01						
PL 905	4.04E 00	1.90E 01	6.16E 01	8.17E 02	3.50E 00	7.99E 01	5.83E 03	3.35E 03	8.22E 02	1.20E 03	3.84E 01						
PL 999	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	1.70E 01	0.00E-01						
PL 906	6.62E 00	7.08E 00	1.00E 00	5.49E 01	2.20E 01	2.82E 01	3.44E 02	3.01E 02	4.45E 00	2.60E 01	3.81E 00						
PL 907	1.12E 01	4.03E 00	1.91E 00	4.21E 01	2.50E-01	3.40E 01	2.20E 02	8.67E 01	2.39E 01	4.00E 01	9.47E 00						
PL 908	1.73E 01	5.73E 00	1.26E 00	4.11E 01	2.20E-01	7.91E 01	3.73E 02	1.63E 02	1.46E 01	4.10E 01	3.21E 01						
PL 909	3.36E 01	3.98E 00	2.12E-01	9.36E 01	0.00E-01	2.28E 01	4.71E 03	2.25E 02	7.46E 00	4.30E 01	4.66E 00						
PL 910	4.99E 02	3.30E 00	1.58E 00	1.93E 03	0.00E-01	1.49E 01	1.41E 03	9.68E 02	1.99E 01	2.20E 02	2.53E 00						
PL 911	4.18E 02	1.23E 01	0.00E-01	2.75E 03	2.40E 00	2.43E 01	2.23E 02	4.47E 02	1.19E 01	1.00E 01	3.66E 01						
PL 912	1.90E 02	3.94E 00	3.37E-01	2.60E 03	3.90E 00	2.43E 01	3.51E 02	3.32E 02	1.32E 01	1.60E 01	3.14E 01						
PL 913	8.23E 02	3.84E 00	1.20E 00	1.91E 03	5.70E 00	1.49E 01	1.12E 03	7.11E 02	1.22E 01	2.00E 02	3.18E 00						
PL 914	4.59E 02	3.53E 01	2.74E 01	2.25E 02	0.00E-01	4.47E 01	1.63E 02	2.00E 02	7.26E 00	1.50E 01	1.33E 01						
PL 918	3.98E 02	5.32E 00	9.18E-01	5.27E 02	0.00E-01	1.15E 02	2.40E 02	3.80E 02	6.73E 01	4.70E 01	1.18E 01						
PL 919	5.35E 02	4.19E 02	6.34E 02	5.41E 02	1.51E 02	1.18E 02	0.00E-01	0.00E-01	7.07E 02	1.50E 02	1.15E 02						
PL 920	1.77E 03	7.65E 00	1.65E 01	1.07E 03	0.00E-01	5.87E 01	4.32E 02	4.63E 02	1.64E 01	5.50E 01	3.49E 01						
PL 921	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	2.31E 03	2.40E 00	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	0.00E-01	3.20E 01	0.00E-01						

EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000

Tab. XIX: Asien

```
ANALYSENGRUPPE: 110 SUED-OST-ASIEN
!ANALYSE!  PB | W | TA | HF | SN | ZR | Y | SR | RB | AS | GA | FE |
PL 915  6.19E 01 1.10E 03 2.00E 01 2.30E 00 7.82E 05 8.37E 01 0.00E-01 0.00E-01 2.29E 00 3.95E 00 1.60E 00 4.90E 02
PL 916  5.50E 01 8.90E 02 7.90E 03 1.26E 02 5.70E 05 1.54E 03 2.65E 00 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 1.00E 01 0.00E-01
PL 917  8.93E 01 1.20E 03 5.30E 03 1.21E 02 6.20E 05 1.12E 03 3.53E 01 1.81E 00 1.73E 01 6.34E 00 5.10E 00 0.00E-01
EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000
```

```
ANALYSENGRUPPE: 110 SUED-OST-ASIEN
!ANALYSE!  MN | CR | V | TI | SC | CL | SI | AL | MG | NA | F |
PL 915  1.51E 01 6.63E 00 0.00E-01 5.37E 02 5.60E-01 4.91E 01 1.93E 02 5.50E 02 9.24E 00 8.30E 00 4.18E 00
PL 916  1.74E 03 6.36E 00 0.00E-01 4.57E 03 2.40E 00 3.13E 01 2.25E 02 3.80E 02 1.15E 01 1.10E 01 7.56E 00
PL 917  2.78E 03 3.54E 00 4.69E 00 3.28E 03 1.64E 02 2.55E 01 1.11E 03 7.96E 02 1.73E 01 6.10E 01 6.07E 00
EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000
```

Tab. XX: Australien

```
ANALYSENGRUPPE: 100 AUSTRALIEN
!ANALYSE!  W | TA | HF | SN | ZR | GA | FE | TI | SC | NA |
PL 922  4.90E 02 3.80E 02 2.20E 01 7.82E 05 1.83E 02 1.60E 00 1.07E 03 3.43E 03 1.12E 00 2.10E 01
PL 923  1.20E 03 2.70E 00 4.10E 00 7.80E 05 1.13E 02 7.00E-01 1.50E 02 3.38E 03 1.93E 00 3.50E 00
PL 961  0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01 0.00E-01
PL 924  0.00E-01 2.00E 01 3.00E-01 9.70E 03 0.00E-01 0.00E-01 5.60E 04 0.00E-01 2.90E 00 0.00E-01
PL 925  2.20E 01 7.60E 03 3.40E 02 5.90E 05 2.08E 03 2.10E 00 0.00E-01 5.34E 03 5.10E 02 2.40E 01
EINGABE LAGERSTAETTENCODE (I4),ENDE:0000
```


BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Freie Universität Berlin — Technische Universität Berlin — Technische Fachhochschule Berlin

Bisher sind erschienen:

Reihe B

Heft 1: Joachim Steinbeck, Modellseismische Untersuchungen von Rayleighwellen unter besonderer Berücksichtigung einer Deckschicht von variabler Mächtigkeit. 128 S., 58 Abb., 1965. DM 25,—.

Heft 2: Peter Giese, Versuche einer Gliederung der Erdkruste im nördlichen Alpenvorland, in den Ostalpen und in Teilen der Westalpen mit Hilfe charakteristischer Refraktions-Laufzeit-Kurven sowie eine geologische Deutung. 218 S., 83 Abb., 1965. DM 40,—.

Heft 3: Joachim Meyer, Zur Modulation der erdmagnetischen Aktivität. 72 S., 26 Abb., 1973. DM 18,—.

Heft 4: Kurt Bram, Zum Aufbau der Kruste und des oberen Mantels im Bereich des westlichen Grabens des ostafrikanischen Grabensystems und im östlichen Zaire-Becken. Ergebnisse einer Untersuchung der Raumwellen von Nah-Erdbeben. 65 S., 32 Abb., 1975. DM 25,—.

Heft 5: Detlef Damaske, Der Weltzeitgang der erdmagnetischen Aktivität als magnetosphärischer Modulationseffekt. 75 S., 33 Abb., 1976. DM 20,—.

Heft 6: Michael Leppin, Modellversuche zur erdmagnetischen und magnetotellurischen Tiefensondierung mit Hilfe eines elektrolytischen Troges. 68 S., 39 Abb., 1977. DM 19,—.

Heft 7: Hussein El-Ali, Geothermische Modelle für ein Profil zwischen Südadria und Tyrrhenis. 51 S., 20 Abb., 1978. DM 18,—.

Hefte 1–6: Vormalig „Geophysikalische Abhandlungen“ des Instituts für Geophysikalische Wissenschaften der FU Berlin

VERLAG VON DIETRICH REIMER IN BERLIN

Berlin 45, Unter den Eichen 57

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Freie Universität Berlin – Technische Universität Berlin – Technische Fachhochschule Berlin

Bisher sind erschienen:

Reihe A

- Band 13 / Antonios Papakonstantinou:** Die hydrogeologischen Verhältnisse im Raum der Ptolemais-Senke und des westlichen Vermiongebirges in Griechisch-Mazedonien. 79 S., 37 Abb., 15 Tab., 5 Anl., 1979. DM 26,—.
- Band 14 / Bernd Lehmann:** Schichtgebundene Sn-Lagerstätten in der Cordillera Real/Bolivien. 135 S., 70 Abb., 20 Tab., 6 Taf., 1 Kart., 1979. DM 30,—.
- Band 15 / René Prissang und Wolfdietrich Skala (eds.):** Beiträge zur Geomathematik. 126 S., 1979. DM 28,—.
- Band 16 / Dieter Plöthner:** Hydrogeologie des Buntsandsteins im östlichen Rhön-Vorland (Sulz-Tal, N-Bayern) – Geologie, Hydrochemie, Wasserhaushalt, Aquifer-Kennziffern. 139 S., 50 Abb., 27 Tab., 8 Taf., 1979. DM 30,—.
- Band 17 / Bernd Meißner:** Untersuchungen zur Bruchtektonik in der Zentralägäis. 122 S., 44 Abb., 3 Taf., 7 Kart., 1979.
Ursula Ripke: Karte der Zentral- und Südägäis – Bruchtektonik –. 21 S., 7 Tab., 8 Taf., 1979. DM 35,—.
- Band 18 / Michael Biste:** Die Anwendung geochemischer Indikatoren auf die Zinn-Höflichkeit herzynischer Granite in Süd-Sardinien. 107 S., 49 Abb., 35 Tab., 2 Taf., 1979. DM 24,—.
- Band 19 / Ulrich Dornsiepen & Volker Haak (eds.):** Internationales Alfred-Wegener-Symposium – Kurzfassungen der Beiträge. 263 S., 1980. DM 32,—.
- Band 20 / Joachim Pohlmann (ed.):** Festschrift MAX RICHTER – zum 80. Geburtstag –. 235 S., 1980. DM 40,—.
- Band 21 / Rüdiger Glaeser:** Geochemische und sedimentpetrographische Untersuchungen zur Gliederung paläozoischer und mesozoischer Sedimente aus der zentralen Sahara. 96 S., 1980. DM 26,—.
- Band 22 / Pedro Fernando Ramirez Castro:** Qualitative und quantitative petrographische Untersuchungen der Kohlen aus den flözführenden Schichten der Antioquia-Formation/Kolumbien. 110 S., 1980. DM 35,—.
- Band 23 / Siegmund Schulz:** Verteilung und Genese von Fluorit im Hauptdolomit Norddeutschlands. 85 S., 71 Abb., 26 Tab., 1 Taf., 1980. DM 24,—.
- Band 24 / Wolfgang Herrmann-Degen:** Eine Hexactinelliden-Faunula aus dem »Chalk« (Maastricht?, Paläozän) Südwest-Ägyptens. 29 S., 3 Abb., 1 Tab., 10 Taf., 1980.
Eberhard Klitzsch: Konzeption des geplanten Berliner Sonderforschungsbereiches »Geo-wissenschaftliche Probleme arider Gebiete«. 8 S., 1980. DM 24,—.
- Band 25 / Peter Winter:** Die Bedeutung einheimischer Braunkohlevorräte für die Energiebedarfsdeckung ausgewählter Entwicklungsländer (Indien und Thailand). 104 S., 22 Abb., 30 Tab., 1980. DM 24,—.
- Band 26 / Werner Schwarzhans:** Die tertiäre Teleosteer-Fauna Neuseelands, rekonstruiert anhand von Otolithen. 211 S., 637 Abb., 4 Tab., 6 Taf., 1980. DM 35,—.
- Band 27 / Michael Buchelt:** Petrographische und geochemische Untersuchungen an drei Graniten im Nationalpark Bayerischer Wald. 70 S., 18 Abb., 12 Tab., 10 Taf., 1980.
Jan-Jürgen Göttner: Der Einfluß unterschiedlicher Umweltfaktoren auf Größenwachstum und Schalenbau bei Ostracoden. 47 S., 8 Abb., 6 Tab., 5 Taf., 1980.
Nigem el-Din Yusuf: Zur Geologie des Großen Walsertals bei Buchboden. 16 S., 6 Abb., 1 Karte, 1980. DM 38,—.
- Band 28 / Peter Dulski:** Spurenanalyse als Hilfsmittel bei der geochemischen Untersuchung der Genese bolivianischer Sn-Lagerstätten. 79 S., 30 Abb., 37 Tab., 1980. DM 24,—.

VERLAG VON DIETRICH REIMER IN BERLIN

Berlin 45, Unter den Eichen 57