

Anwendung der Ionenstrahlmikroanalyse zur geochemischen Charakterisierung von Zinkblenden

Von MICHAEL PIMMINGER, MANFRED GRASSERBAUER, ERICH SCHROLL & IMMO CERNY*)

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

*Geochemie
Zinkblende
Ionenstrahlmikroanalyse
Lumineszenz
Germanium
Thallium*

Zusammenfassung

Mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie, deren Entwicklung erstmals die Bestimmung von Spurenelementen in geringsten Konzentrationen auch im Mikrobereich ermöglichte, wurde in Zusammenhang mit Daten aus Durchschnittsanalyse und Elektronenstrahlmikroanalyse Auftreten und Verteilung von Spurenelementen in Zinkblenden aus verschiedenen ostalpinen Vererzungen untersucht.

Im Mikromaßstab wurde eine beträchtliche Heterogenität in der Mikroparagenese festgestellt, wobei im allgemeinen As, Pb und Tl, in manchen Proben auch Ge, Fe und Mn gut korreliert sind, während Cd einen gegenläufigen Konzentrationsverlauf zu diesen Elementen aufweist. Besonders in den hellen Blenden, die auch Kathodo-Lumineszenzerscheinungen aufweisen, ist bevorzugt Cd, sowie Cu und Ga, manchmal auch Ag und Sb angereichert. Durch die Verteilung und Korrelation der Spurenelemente sind auch Hinweise auf die Existenz von Mikrophasen (z. B. Ge- und Cu-hältige Mikrokristalle) gegeben, insbesondere konnte die vermutete Tl-Haltigkeit der Pb-As-S-Mikrophasen in diesen Untersuchungen bestätigt werden.

Summary

With secondary ion mass spectrometry, a method which grants the determination of trace elements with lowest concentrations also in microranges of geological samples, the occurrence and distribution of trace elements in sphalerites from various ore occurrences of the Eastern Alps were studied and the results were combined with data from average analysis and electron microprobe studies. In the microscale too considerable heterogeneity could be found, generally with a correlation of As, Pb, Tl, in some samples additionally of Fe, Ge and Mn, whereas Cd always shows a contrary concentration course to the elements mentioned above. In light sphalerites, in which cathode luminescence phenomena could be observed, more likely Cd, Cu and Ga, sometimes also Ag and Sb are enriched. From the distribution and correlation also indications to the existence of microphases (e. g. Ge- and Cu-bearing microcrystals) are given, particularly the assumed Tl-content of Pb-As-S microphases could be confirmed by these investigations.

1. Einleitung und Problemstellung

Neben der Isotopenanalyse stellt die systematische Erfassung von Begleitelementen einen wesentlichen Bestandteil der Geochemie in der Anwendung auf die Lagerstättenforschung dar (SCHROLL, 1976). Aus der Mikroparagenese (Spurenelementvergesellschaftung) von Erzmineralen und Matrixgestein sind Hinweise auf die Genese von Lagerstätten zu erhalten. Dabei können nicht nur wissenschaftlich auswertbare Ergebnisse gewonnen werden, sondern die Erfassung von Verteilungsgesetzmäßigkeiten jener Begleitelemente, die als Nebenprodukte von wirtschaftlichem Interesse sind (z. B. Ge und Cd in Zinkblenden aus dem Bergbaugebiet Bleiberg-Kreuth), kann auch von ökonomischer Bedeutung sein (SCHROLL, 1979).

Erste beispielgebende systematische Studien der Mikroparagenese von Zinkblende und Bleiglanz aus ostalpinen Lagerstätten wurden von SCHROLL (1953, 1954) ausgeführt, die in späteren Arbeiten noch ergänzt und verfeinert wurden. Die geochemische Forschung steht generell in unmittelbarer Abhängigkeit vom Entwicklungsstand und von der Verfügbarkeit des analytischen Instrumentariums. Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen in Mineralen und Gesteinen wurden üblicherweise mit durchschnittsanalytischen Methoden (Atomabsorptionsspektrometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse, optische Emissionsspektalanalyse etc.) durchgeführt, da lange Zeit hindurch nur diese Techniken ein ausreichendes Nachweisvermögen aufwiesen. Weiters konnten durch die Homogenisierung einer größeren Probemenge Ergebnisse mit einer besseren statistischen Aussagekraft erzielt werden.

Ein Hauptnachteil der Durchschnittsanalyse ist in der Unsicherheit durch die Miterfassung von Fremdphasen gegeben. Eine weitere entscheidende Limitierung tritt bei der Analyse im Mikrobereich (z. B. bei winzigen Einschlüssen) auf, besonders was den Bedarf an Probemenge und die Möglichkeit einer mechanischen Isolierung kleiner Phasen betrifft. Aus diesen Gründen hat sich schon seit Jahrzehnten die Elektronenstrahlmikroanalyse als ein weiteres Standardinstrumentarium der Erdwissenschaften durchgesetzt. Diese Lokalanalysen-

*) Anschriften der Verfasser: Dr. MICHAEL PIMMINGER, Dr. MANFRED GRASSERBAUER, Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien; HR Prof. Dr. ERICH SCHROLL, Geotechnisches Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Franz Grill-Straße 3, A-1031 Wien; Dr. IMMO CERNY, Bleiberger Bergwerks-Union AG, A-9530 Bad Bleiberg.

methodik besitzt jedoch den Nachteil eines begrenzten Nachweisvermögens im Bereich von 0.X bis 0.0X % und ist nicht für leichte Elemente geeignet.

Diese letztgenannten Limitierungen der Mikrobereichsanalyse konnten in letzter Zeit durch die Entwicklung der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) überwunden werden. Diese neue Methodik erlaubt auch im Mikrobereich die Detektierung von allen Elementen bis in den ppma-Bereich (atomic parts per million) und darunter und liefert zusätzlich ein isotopenspezifisches Signal. SIMS verspricht somit im Gebiet der Isotopen- und Spurenelementanalyse eine wesentliche Erweiterung der analytischen Möglichkeiten für die Erdwissenschaften. Sie wurde bisher vor allem für die Mikroanalyse von jenen Proben eingesetzt, die einen großen Wert repräsentieren, wie z. B. Mond- und Meteoritengestein. In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit von SIMS in der Geochemie am Beispiel der Charakterisierung der Spurenelementverteilung in Zinkblenden aus verschiedenen ostalpinen Lagerstätten demonstriert.

2. Experimentelles

Der Sekundärionen-Massenspektrometrie liegt als generelles Prinzip die Zerstäubung einer Festkörperoberfläche mit einem hochenergetischen Primärionenstrahl und die analytische Detektion des ionisierten Anteils des erodierten Materials zugrunde. Zur detaillierten Beschreibung von Geräteaufbau und analytischem Prinzip sei auf die Literatur verwiesen (z. B. EVANS, 1972; MORRISON & SLODZIAN, 1975; SHIMIZU et al., 1978; u. a.). Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Ionenstrahlmikroanalysator von CAMECA, Typ ims 3f, ein Gerät mit einem direktabbildenden ionenoptischen System und einem doppelfokussierenden Massenspektrometer, verwendet.

Zur Probenpräparation wurden ca. 1 cm große Erzstückchen geschnitten, geschliffen, poliert und zur Erzielung einer leitfähigen Schicht mit einem ca. 20–30 nm dicken Au-Film besputtert. Als Primärstrahl wurde ein fokussierter O⁻-Ionenstrahl mit einer Nettoenergie von 12,5 bzw. 17 keV verwendet, da dieser eine geringere Probenaufladung bewirkt als positiv geladene Primärionen. Nach der Entfernung der Au-Schicht an der Analysenstelle durch Ionenätzen wurde mit einem statischen Strahl mit 1 bis 100 nA Stromstärke eine Probenfläche mit einem wählbaren Durchmesser von 8–60 µm analysiert. Die mit einer Absaugspannung von 4,5 keV beschleunigten positiven Sekundärionen wurden in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer nach ihrer Energie und ihrem Verhältnis Masse zu Ladung aufgetrennt. Um eine Abtrennung der interferierenden komplexen Molekülonen von den zu bestimmenden Atomionen zu erreichen, wurden die Sekundärionen mit einem Energiefenster von +95 – +225 eV gefiltert, da Molekülonen eine sehr enge Verteilung in ihrer Anfangsionenenergie besitzen und so auf Kosten einer geringeren Gesamtintensität abgetrennt werden können (PIMMINGER et al., 1983). Die Ionenströme wurden nach der Impulzzählmethode mit einem offenen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert.

Einflüsse durch Probenaufladung, Kontaminationen und Interferenzen, sowie Ansätze zur Quantifizierung

der Ionenströme wurden systematisch untersucht (PIMMINGER et al., 1983). Die in Tab. 1 angegebenen relativen Erfassungsgrenzen gelten für die oben angegebenen Bedingungen der Multielementanalyse im Mikrobereich (analytischer Durchmesser von 8 µm) und können für einzelne Elemente durch eine jeweilige Optimierung der Analysenparameter noch entscheidend verbessert werden. In Ermangelung eines homogenen Multielementstandards mit ZnS-Matrix ist die Richtigkeit der präsentierten Ergebnisse mit einem Faktor 2 abzuschätzen, die Reproduzierbarkeit und damit die Vergleichbarkeit aller Ergebnisse besser als 50 % relativ, da alle Werte mit derselben Unsicherheit in der Quantifizierung behaftet sind.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Spurenelementgehalte und deren Korrelierbarkeit

Schon allein aus der mikroskopischen Betrachtung sind die größten Konzentrationsunterschiede im Mikrobereich in den sogenannten „Schalenblenden“ zu erwarten, wo Änderungen in der Zusammensetzung metallhaltiger Lösungen aufeinanderfolgende Kristallisationsstadien mit einer schalenförmigen Anordnung mit sich brachten. In Abb. 1 ist ein Ausschnitt aus einer Zinkblendeprobe aus Bleiberg, Grube Max, dargestellt, in der mit der Elektronenstrahlmikrosonde für einige Elemente ein Linienprofil gelegt wurde. Eine deutliche Korrelierbarkeit ist für die Elemente Fe, Pb und As ausgedrückt, während für Cd ein gegenläufiger Konzentrationsverlauf angedeutet ist. Abweichungen bei den Elementen Fe und Pb sind auf das Vorliegen von winzigen, allgegenwärtigen FeS₂- bzw. PbS-Einschlüssen zurückzuführen. Wegen des geringen Nachweisvermögens (z. B. für Ge, Tl, Cu, Ga ...) können diese Untersuchungen durch die Ionenstrahlmikroanalyse wesentlich erweitert werden.

Von einer makroskopisch rotbraun erscheinenden Schalenblende aus Raibl, Italien, mit einer oft nur einige µm breiten Schichtung von rotbraunen, gelben bis schmutzigweißen Kristallisationsstadien sind die nach dem Ge-Gehalt klassierten Ergebnisse einer größeren Anzahl von Punktmessungen in Abb. 2 dargestellt. Analog zur Schalenblende aus Bleiberg kann auch hier die Parallelität von Fe, Ge, As, Tl und Pb mit einer Antikorrelation von Cd bestätigt werden. Besonders die dichten, gelb erscheinenden Bereiche erweisen sich als bevorzugte Träger von Spurenelementen (z. B. ein Analysenpunkt mit 20 ppma Mn, 0,12 % Fe, 0,19 % Ge, 0,37 % As, 380 ppma Cd, 700 ppma Tl und 1,4 % Pb), während nur wenige µm benachbart eine helle Schicht mit Ausnahme von Cd eine Verarmung an Begleitelementen aufweist (210 ppma Fe, 90 ppma As, 0,24 % Cd, 15 ppma Tl und 0,26 % Pb).

Durch diese extremen Konzentrationsschwankungen im Mikrobereich wird die schon oftmals diskutierte Frage der Repräsentativität der Probenahme (SCHROLL, 1975) und einer von Kontaminationen durch Begleitminerale freien Analyse stark betont. So ist zu einer durchschnittlichen Charakterisierung von verschiedenen Lagerstätten in der Spurenelementparagenese eine ausgewogene Probenahme und eine große Anzahl von Analysen unerlässlich.

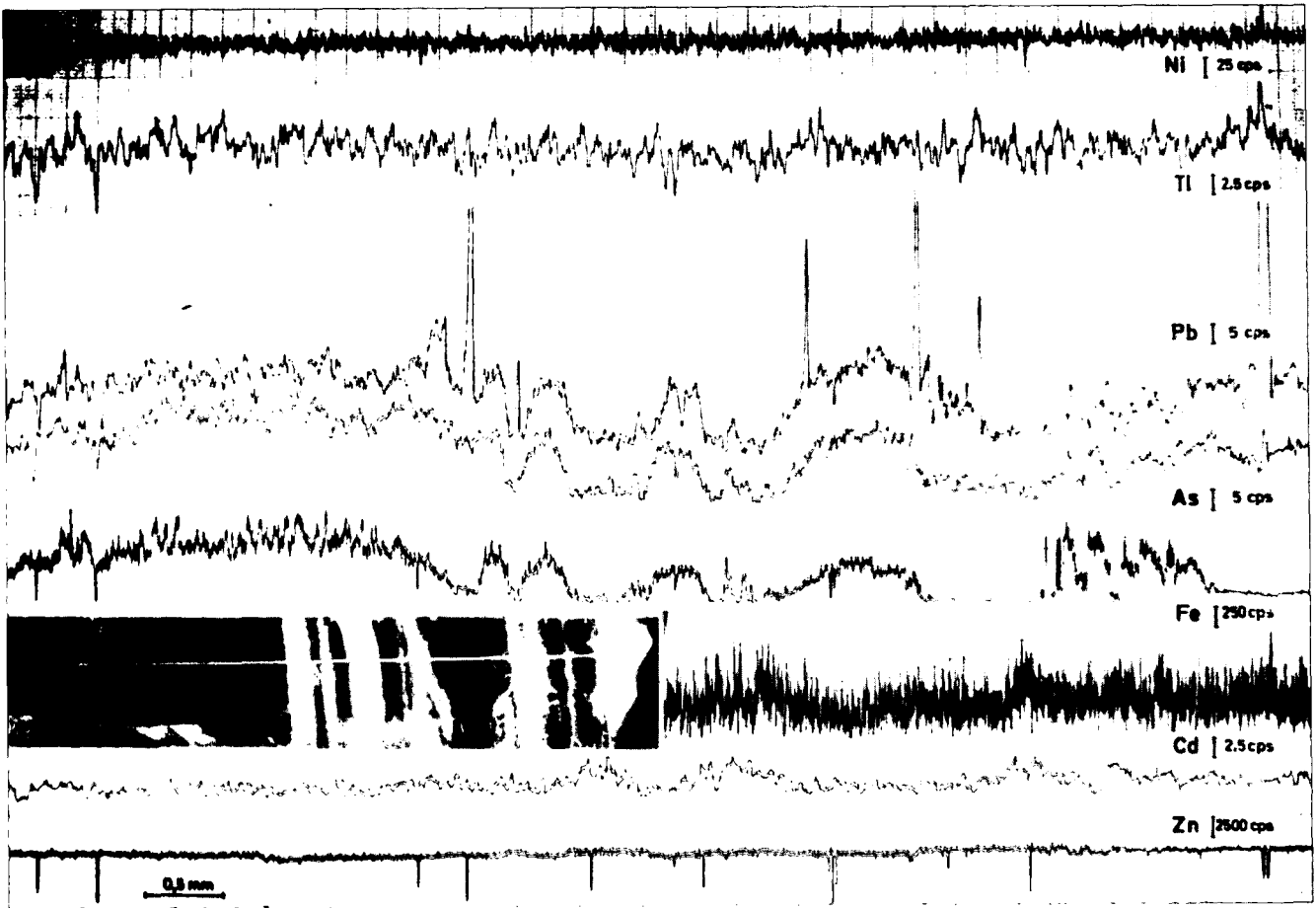


Abb. 1: Ausschnitt einer Schalenblendeprobe aus Bleiberg, Grube Max (Auflicht, polarisiertes Licht) und Darstellung einiger Elementprofile (Elektronenstrahlmikroanalyse, analysierte Fläche in LM-Abb. mit weißem Strich markiert).

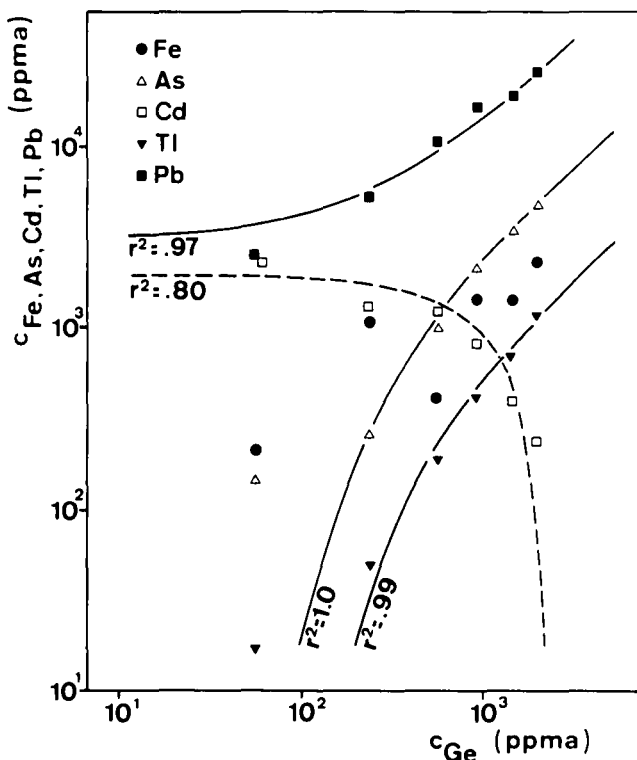


Abb. 2: Korrelierbarkeit der Spurenelemente in Schalenblende aus Raibl (Einzelergebnisse klassiert nach der Ge-Konzentration, mit Regressionsgraden und Korrelationskoeffizienten für As, Cd, Tl und Pb).

Eine etwas atypische Charakteristik wird in den Blenden von Jauken gefunden, in denen – relativ zu den meisten übrigen Fremdelementen – relativ hohe Ge-Werte vorliegen (Tab. 1). Abb. 3 zeigt, daß bei einer Streuung der Ge-Gehalte um mehr als einen Faktor 50 in einzelnen Punktmessungen nur mit Tl eine leichte Korrelierbarkeit besteht, während die anderen Elemente mit Ausnahme eines gegenläufigen Cd-Trends unabhängig von Ge auftreten. Auch in einer Blende von Hochobir konnte bei einzelnen Punktanalysen mit Ge-Werten zwischen 5 und 4000 ppma eine Parallelität mit Tl beobachtet werden. Diese überraschende Tatsache steht im Einklang mit einem Hinweis von IWANOW (1968), daß die beste Korrelierbarkeit von Spurenelementen in Sphaleriten verschiedenster Lagerstätten zwischen Ge und Tl bestünde.

Den Proben aus Lafatsch, Gorno – Val Vedra und Hochobir gemeinsam ist ein höherer Gehalt an Cu. Eng damit verbunden sind höhere Ga-Konzentrationen, und auch Ag, Sb und Hg weisen öfters Gehalte über der Erfassungsgrenze auf (Tab. 1), während generell eine Verarmung an Mn, Fe, As, Tl und Pb festgestellt werden kann. Vor allem aus Linienprofilen ist eine gute Korrelierbarkeit von Cu mit Ga, Ge, Sb und auch mit den geringen Pb- und As-Werten erkennbar, wobei der stets höhere Cd-Gehalt keine Abhängigkeit besitzt. Abweichungen können bei einzelnen Punktanalysen im Fall von Ga besonders in der Blende von Hochobir gefunden werden, wo bei mittleren Cu-Konzentrationen von 10–70 ppma Ga-Maximalwerte von 150–200 ppma auftreten.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Spurenelementanalysen in Zinkblenden aus verschiedenen ostalpinen Lagerstätten (Angaben in Atom-%, bzw. in ppma).

	Mn	Fe	Cu	Ga	Ge	As	Ag	Cd	In	Sb	Hg	Tl	Pb
	15	100	5	1	1	15	25	5	0,1	10	50	0,5	5
Bleiberg, Grube Max,	<15-75	1000-1,7%	<5-10	<1-5	200-1350	200-4250		400-3200				5-220	3500-5%
Schalenblende													
Bleiberg, Maxer Bänke	<15-50	700-5,8%	<5-100	<1-5	5-2250	<15-5200		50-2900				1-1800	350-2,6%
Bleiberg, Maxer Bänke,	<15-40	<100-7000	10-350	<1-50	1-700	<15-320		100-3800				1-70	50-2200
mobilitierte Blende													
Rubland	<15-160	200-1%			40-3000	40-9990		50-650				10-1000	1000-3,7%
Föröfjell, Breccien-	<100-3000		10-120	5-80	5-210	<15-120		1200-3500	<0,1-2			<0,5-25	25-700
vererzung													
Raibl, Schalenblende	<15-35	200-2500	<5-10	<1-8	50-2100	100-4900		200-2500				10-1200	2500-2,5%
Jauken, „Honigblende“	30-50	3000-3,3%	<5-10	<1-5	200-7250	50-250		250-2800				5-150	350-7500
Jauken, feinkörnige	30-50	200-3500		<1-5	100-1200	30-230		300-1300				1-10	100-1600
Blende													
Lafatsch	<15-20	<100-300	50-1500	5-40	10-250	100-1000		1500-2500		<10-70		<0,5-5	300-1600
Gorno - Val Vedra	20-100	500-3000	40-2000	10-2000	20-1200	<15-200		1000-1800		<10-200			10-50
Hochobir	<100-400		10-2000	1-200	1-4000	<15-150		1000-6500				<0,5-150	20-2500

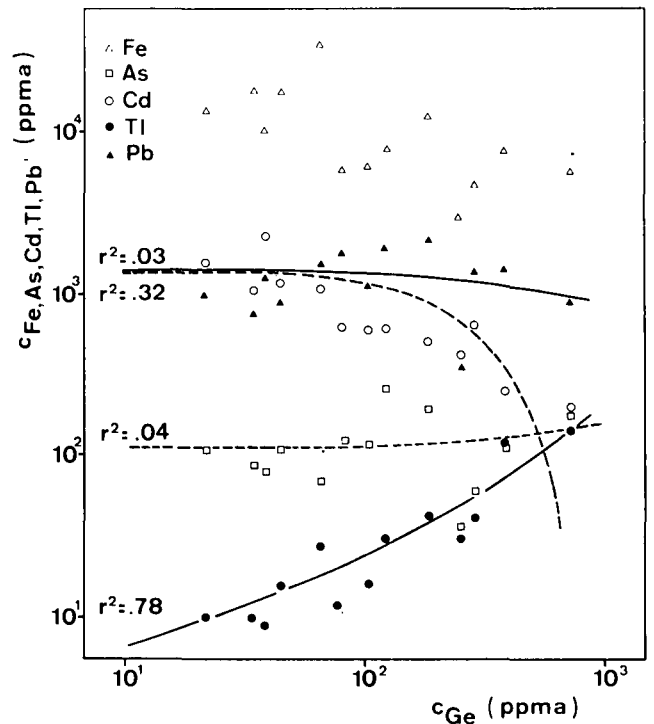


Abb. 3: Zusammenhang einiger Spurenelemente mit dem Gehalt in Zinkblende von Jauken (mit Regressionsgraden und Korrelationskoeffizienten).

3.2. Zur Frage der Mikrophase in Zinkblende

Das auch im Mikrobereich ausgezeichnete Erfassungsvermögen von Spurenelementen ließ erwarten, daß einige Fragen über die Art des Einbaues der Begleitelemente – Substitution im Kristallgitter oder in Form von Fremdphasen bis in atomare Bereiche – geklärt werden könnte. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer großflächigen Analyse, was eine Entfernung des Leitfähigkeitsfilmes über weitere Bereiche verlangt, durch eine Aufladung der Probe das laterale Auflösungsvermögen von SIMS von etwa 0,5 µm bei optimalen Bedingungen auf etwa 5–10 µm verschlechtert wird. Da diese räumliche Auflösung zur Detektion von Mikrokristalliten nicht ausreicht, können Rückschlüsse nur aus der Korrelation der Spurenelemente bei Punktanalysen und aus der Aufnahme von Linienprofilen gezogen werden.

Schon die strenge Korrelierbarkeit der Tl- und As-Gehalte ließ die Existenz einer eigenen Fremdphase vermuten. Bei späteren Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden ungefähr 1 µm lange Pb- und As-hältige Mikrophasen in Schalenblendeproben aus Bleiberg gefunden (SCHROLL, 1981). Diese Mikrophase konnte mit großer Wahrscheinlichkeit als Tl-hältiger Jordanit (Pb₄As₂S₇) erklärt werden, von der allerdings der Tl-Gehalt unter der Nachweisgrenze des Rasterelektronenmikroskops lag.

Auch bei der Punktanalyse mit SIMS wurde der gleichsinnige Verlauf von Pb, As und Tl in diesen Proben bestätigt (Abb. 4). Ausgenommen sind jene Fälle, in denen die Miterfassung winzigster PbS-Kristalle eine Abweichung mit sich bringen (Gebiet mit hohem Pb-Gehalten in Abb. 4). Diese Korrelierbarkeit und die Aufnahme von einigen Linienprofilen läßt für diese Proben folgern, daß diese Fremdphase – sollte sie hier auftre-

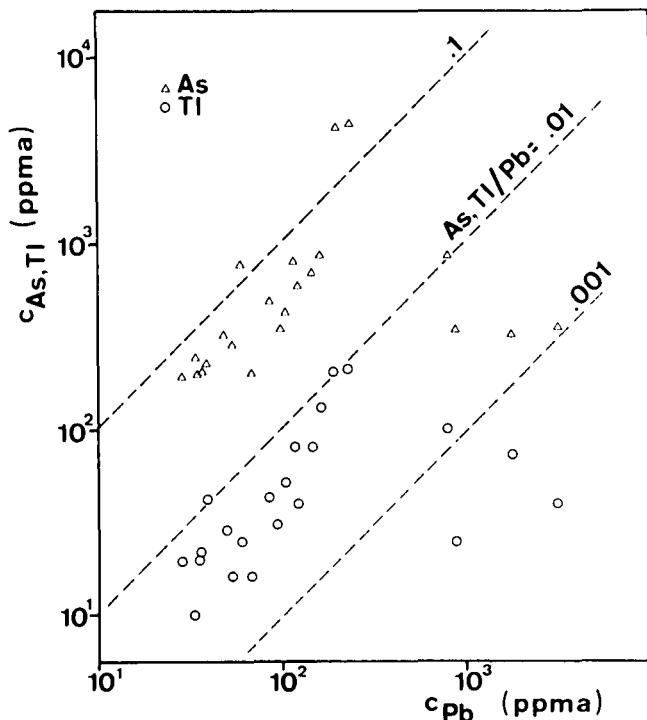


Abb. 4: Abhängigkeit der As- und Tl-Gehalte von Pb in Schalenblende von Bleiberg, Grube Max.

ten – äußerst feinkristallin und über größere Probenbereiche gleichmäßig verteilt vorliegen müßte.

Klarere Aussagen wurden bei der Analyse einzelner Kristallisationsstadien von Proben aus Rubland und aus den Maxer Bänken erhalten, wo in den dunkel erscheinenden Bereichen äußerst hohe Pb-, As- und Tl-Konzentrationen die vermutete Tl-Hältigkeit dieser Mikrophasen bestätigen (Tab. 1).

Da die Löslichkeit von GeS in ZnS gering ist (MOH & JAGER, 1978), wird die Existenz einer Ge-hältigen Mikrophase (z. B. GeS₂, Briartit [Cu₂(Zn, Fe)GeS₄], ...) für möglich gehalten. Ge tritt in seinem Verhalten sehr vielgestaltig auf: Es ist oft in Fe-reichen Blenden zu finden (Raibl, Bleiberg), dann wieder in Fe-ärmeren Proben (Hochobir, Jauken), es ist meist mit einer Vielzahl an anderen Elementen korreliert (Schalenblenden, Rubland, Lafatsch), tritt dann aber wieder völlig eigenständig mit einer leichten Korrelierbarkeit zu Tl auf (Hoch-

obir, Jauken). Diese Ergebnisse bestätigen teilweise die Beobachtungen von MOH & JAGER (1978), daß Ge in ZnS in Form von Briartitmolekülen gelöst sein könnte. Bezüglich des Zusammenhangs mit Tl ist in der Literatur keine Ge-Tl-S-Verbindung bekannt (NOWACKI et al., 1982). Da schon in einfachen Fällungsreaktionen synthetische Tl-Sn-S-Verbindungen herstellbar sind (HAWLEY, 1907), sind wegen der Vertretbarkeit von Sn durch Ge auch Ge-Tl-S- Mikrophasen denkbar.

Weiters ist durch das stets beobachtete gemeinsame Auftreten von Cu und Ga und durch die extremen Ga-Inhomogenitäten im Mikrobereich auch das Vorliegen einer Cu-Ga-Mikrophase (z. B. Gallit [CuGa₂]) für wahrscheinlich zu halten.

3.3. Zusammenhang von Spurenelementgehalt, Farbe, Lumineszenz und Mineralisationsabfolge

Aus dem Gebiet Bleiberg wurden mehrere Probenprofile über verschiedene Vererzungen (Maxer Bänke, Rubland, Förolach) genommen, und die Verteilung von Erzphasen und Begleitelementen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse untersucht (PIMMINGER, 1980). Diese Untersuchungen betreffend Spurenelementgehalt, Kathodo-Lumineszenz und Abscheidungsfolge konnten durch Ionenstrahlanalytische Untersuchungen ergänzt werden.

Einen qualitativen Einblick in die Spurenelementverteilung bei geringsten Konzentrationen gibt die UV- oder Kathodo-Lumineszenz wieder (SCHROLL, 1976). Natürliche Blenden zeigen eher selten die durch Aktivatoren in optimalen Konzentrationen von 1 bis 100 ppma hervorgerufenen Lumineszenzerscheinungen, da die häufigen Beimengungen von Störelementen wie Fe, Mn, Co diese stark abschwächen oder aufheben. HABERLANDT & SCHROLL (1950) berichten erstmals von einer auffallenden und bunten UV-Fluoreszenz von Zinkblendeproben aus dem Gebiet Bleiberg-Kreuth, wobei unter dem Mikroskop in einzelnen Kristallen Anwachszonen durch verschiedenfarbiges Leuchten unterschieden werden konnten.

In den erwähnten Probeserien wird das älteste Vererzungsstadium stets von einer gelbbraunen bis schwarzen Blende gebildet, in der eine extreme Anreicherung

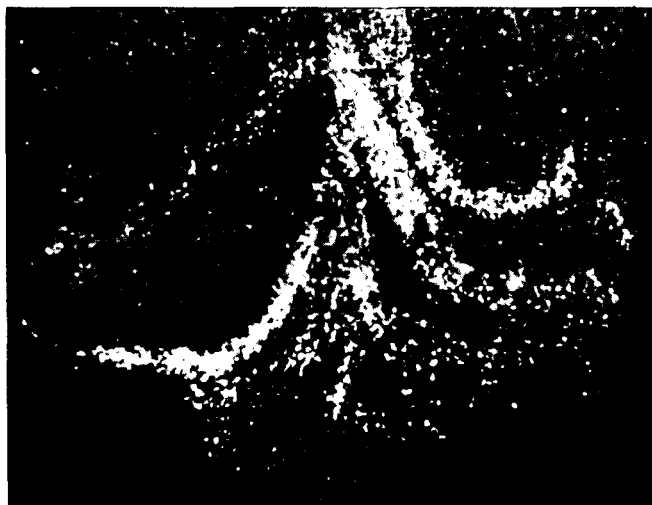
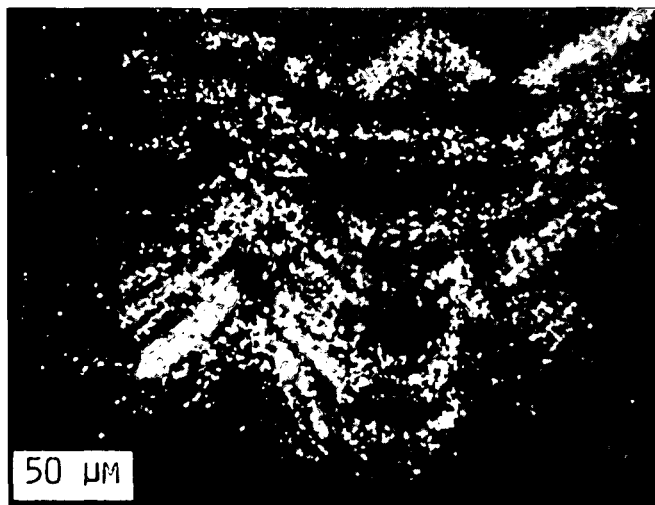


Abb. 5: Zonare Fe-Verteilungen in mobilisierter Zinkblende aus den Maxer Bänken.

von Fremdelementen gefunden wird und keinerlei Lumineszenzerscheinung auftritt. Darauf folgen in verschiedenen Ausbildungsformen meist gelb gefärbte Blendeaggregate mit etwas geringeren Spurenelementgehalten und in seltenen Fällen mit schwacher Lumineszenz unter dem Elektronenstrahl. Erst stark mobilisierte Zinkblende, wie z. B. eine im dolomitischen Kitt einer Breccie aus Förolach auskristallisierte Blende, eine einen Gesteinsriß ausfüllende Blende aus den Maxer Bänken oder das zeitlich zuletzt auskristallisierte ZnS in Rubland, zeigt bei einer weißen bis hellgelben Eigenfärbung überwiegend sehr helle Kathodo-Lumineszenz in meist blauen Farbschattierungen. In diesen Sulfiden sinkt der Fe-Gehalt stets unter 0,1 % und auch für die Beimengungen von Mn, Ge, As, Pb und Tl sind Minimalwerte zu finden. Dagegen weist Cd stets höhere Gehalte bis etwa 0,6 % auf und auch die Cu- und Ga-Gehalte liegen meist deutlich im erfaßbaren Bereich. Somit sind diese mobilisierten, zeitlich zuletzt auskristallisierten Blenden aus Bleiberg in ihrer Spurenelementcharakteristik mit denen anderer Lagerstätten (z. B. Lafatsch) vergleichbar.

In Abb. 5 sind zonare Fe-Verteilungen einer in einer Kluft ausgebildeten Blende aus den Maxer Bänken dargestellt. Während in den Fe-reicheren Zonen keine Leuchterscheinungen zu beobachten sind, tritt in den Fe-ärmeren Zwischenbereichen dieser Probenstelle eine kräftige, blaue Kathodo-Lumineszenz in Erscheinung. Die Anwesenheit von Cu-Spuren in aktivierender Konzentration bestätigt die Annahme von HABERLANDT & SCHROLL (1950), daß Cu als Aktivator für die Fluoreszenzerscheinungen dienen könne.

In sehr kleinen Kristallen, die in die sedimentäre Karbonatmatrix der Probenserie aus den Maxer Bänken (Bleiberg) eingelagert sind, ergab eine genaue Betrachtung der Lumineszenzverteilung eine Strukturierung mit engen, schwach fluoreszierenden Schalen in stärker fluoreszierenden Zwischenbereichen. In der Fe-Verteilung ist diese Strukturierung nicht erkennbar. Somit tritt durch die Lumineszenz ein Kristallbau in der Elementverteilung zutage, der wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der Lokalanalyse praktisch nicht zugänglich ist.

3.4. Zusammenfassende Beurteilung

Am konkreten Beispiel der geochemischen Charakterisierung von Zinkblenden konnte aufgezeigt werden, daß SIMS auch für die Erdwissenschaften eine maßgebliche Erweiterung der analytischen Anwendungsmöglichkeiten mit sich bringt. Diese wegen eines geringen Präparationsaufwandes relativ schnelle Methode gestattet bei homogenen Proben die Bestimmung von Spurengehalten bis in den ppma-Bereich und darunter, der Schwerpunkt ist aber in der Mikrobereichsanalyse zu sehen, da hier kaum ein vergleichbares Verfahren als Alternative zur Verfügung steht. Durch die in situ-Untersuchung kann eine Kontamination durch die Miter-

fassung von Begleitmineralen vermieden werden, was bei einer mechanischen Isolierung und optischen Selektion der Phasen für die Durchschnittsanalyse kaum möglich ist. Aufgrund des schwerwiegenden Einflusses der Matrix auf das analytische Signal ist die Richtigkeit (= Abweichung vom „wahren“ Wert) bei quantitativen Analysen primär eine Frage der Verfügbarkeit von homogenen Multielementstandards. In dieser Richtung (z. B. Herstellung von homogenen Implantationsstandardproben) wird in Zukunft sicher ein Hauptziel der Forschungsaktivitäten liegen müssen.

Literatur

- EVANS, C. A. jr.: Secondary Ion Mass Analysis: A Technique for Three-Dimensional Characterization. – *Anal. Chem.*, **44**, 67A–80A, Washington 1972.
- HABERLANDT, H. & SCHROLL, E.: Lumineszierende Anwachszonen in Zinkblenden von Bleiberg-Kreuth (Kärnten, Österreich). – *Experientia*, **VI**, 91–92, Basel 1950.
- HAWLEY, L. F.: Contributions to the Chemistry of Thallium. II. – *Am. Chem. Soc.*, **29**, 1011, Washington 1970.
- IWANOW, W. W.: Die Geochemie der dispersen Elemente Ga, Ge, Cd, In und Tl in hydrothermalen Lagerstätten. – *Zeitschr. f. Angew. Geol.*, **14/2**, 79–81, Berlin (DDR) 1968.
- MOH, G. & JAGER, A.: Phasengleichgewichte des Systems Ge – Pb – Zn – S in Relation zu Germaniumgehalten alpiner Pb-Zn-Lagerstätten. – *Verh. Geol. B.-A.*, **1978/3**, 437–440, Wien 1978.
- MORRISON, G. H. & SOLODZIAN, G.: Ion Microscopy. – *Anal. Chem.*, **47**, 932A–943A, Washington 1975.
- NOWACKI, W., EDENHARTER, A., ENGEL, P., GASTOJIC, M. & NAGL, A.: On the crystal chemistry of some thallium sulphides and sulphosalts. In: AMSTUTZ, G. C. et al.: *Ore Genesis*, Berlin – Heidelberg – New York (Springer Verlag) 1982.
- PIMMINGER, M.: In-situ Spuren- und Isotopenanalyse mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). – Diplomarbeit, Techn. Univ. Wien, Wien 1983.
- PIMMINGER, M., GRASSERBAUER, M., SCHROLL, E. & CERNY, I.: Multielement-Spurenanalyse in Mikrobereichen von geologischen Proben mit SIMS. – *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 293–298, Berlin 1983.
- SCHROLL, E.: Über Minerale und Spurenelemente, Vererzung und Entstehung der Blei-Zink-Lagerstätten Bleiberg-Kreuth/Kärnten in Österreich. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **Sh. 2**, 1–60, Wien 1953.
- SCHROLL, E.: *Analytische Geochemie*, Bd. I: Methodik. – Stuttgart (F. Enke Verlag) 1975.
- SCHROLL, E.: *Analytische Geochemie*, Bd. II: Grundlagen und Anwendungen, Stuttgart (F. Enke Verlag) 1976.
- SCHROLL, E.: Beitrag der Geochemie zur Kenntnis der Lagerstätten der Ostalpen. – *Verh. Geol. B.-A.*, **3**, 461–470, Wien 1979.
- SCHROLL, E.: REM-Untersuchungen an Schalenblenden: Ein Beitrag zur As- und Tl-Führung von Sphaleriten. – *Fortschr. d. Min.*, **59**, I–II, 178–179, Heidelberg 1981.
- SHIMIZU, N., SEMET, M. P. & ALLEGRE, C. J.: *Geochemical Applications of Quantitative Ion-Microprobe Analysis*. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **42**, 1321–1334, Washington 1978.

Manuskript bei der Schriftleitung eingelangt am 15. August 1984.