

JÁN MEDVEĎ — EDUARD MARTINY — EDUARD PLŠKO\*

## SPEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON SPURENELEMENTEN IN SIDERITEN

(*Taf. 1 — 6*)

**Kurzfassung:** Nach der ausgearbeiteten Methode können folgende Spurenelemente: Co, Cr, Ni, Sc, Sr, Ti und V spektrochemisch in sideriten gleichzeitig aus einer Probe bestimmt werden. Die Probe wird nach der Mischung mit Graphitpulver und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Gleichstrombogen verdampft und angeregt. Pd und Eu dienen als Bezugselemente. Die Kalibrationstandards sind auf der Basis synthetischen spektralreinen  $\text{FeCO}_3$ . Die erreichbare Bestimmungsgrenze entspricht dem Gehalt der analysierten Elemente in natürlichen Sideriten. Die Richtigkeit der Methode wurde durch statistisch getesteten Vergleich mit den Resultaten der Atomabsorptionsspektroskopie überprüft. Die Methode liefert zuverlässige Resultate für das geochemische Studium der Siderite.

**Резюме:** По полученному методу в сидеритах можно определить спектрохимически современно из одной пробы следующие следовые элементы: Co, Sr, Ni, Sc, Ti и V. Проба, которая была смешана с графитовым порошком и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , была при постоянных условиях отискрана из кратера носной электроды. Pd и Eu были использованы как сравнительные элементы. Калиброванные стандарты были использованы на основании спектрально чистого  $\text{FeCO}_3$ . Достигнута точность определения отвечает содержанию анализированных элементов в сидеритах. Правильность этого метода была проверена статистическим сравниванием результатов атомной абсорбционной спектроскопией. По этому методу имеем правильные результаты для потребностей геохимических исследований сидеритов.

### *Einleitung*

Nach den zugänglichen Literaturangaben ist bis jetzt kein zuverlässiges spektrochemisches quantitatives Verfahren zur Bestimmung von Spurenelementen in Sideriten beschrieben worden.

Diese Tatsache könnte wahrscheinlich durch Schwierigkeiten bei der Vorbereitung einer zur Herstellung von Kalibrationsstandardproben notwendigen synthetischen Matrix von Siderit erklärt werden. Die bisherigen Angaben über die Vertretung von einzelnen Spurenelementen in Sideriten wurden dafür mit Hilfe anderer analytischen Methoden erreicht (J. H. Bernard, 1961). Der angeführte Autor gibt den Gehalt von einigen spektrophotometrisch (Cr, Co, Ti, Ni), polarographisch (Cu, Ni), bzw. flammenphotometrisch (Sr) bestimmten Spurenelementen an. Die auf dem spektrochemischen Wege erhaltenen Resultate (H. Haberlandt — E. Schroll, 1954; J. H. Bernard, 1961) weisen nur qualitativen, bzw. semiquantitativen Charakter auf.

Auf Grund der qualitativen spektrochemischen Analyse, sowie auch auf Grund der aus dem geochemischen Studium von Sideriten folgenden Forder-

\* RNDr. J. Medved, CSc., Ing. E. Martiny, CSc., Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, 811 00 Bratislava, Zadunajská 15. Prof. Ing. E. Plško, DrSc., Geologisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität, 811 00 Bratislava, Zadunajská 15.

ungen wurden für die quantitative spektrochemische Bestimmung die nachstehenden Elemente ausgewählt: Co, Cr, Ni, Sc, Sr, Ti, V. Die Ausarbeitung der spektrochemischen Methode zur Bestimmung der aufgezählten Spurenelemente in Sideriten knüpft auf die bereits ausgearbeiteten Methoden der Analyse von Kalziten (J. E. Hawley — C. Mac Donald, 1956; C. O. Ingamels — N. H. Suhr, 1967; J. Medved — J. Jarkovský, 1969; J. Medved — E. Martíny, 1969; A. Špačková, 1969), Dolomiten (E. I. Andreev — G. I. Neudatchin — R. I. Petukhova, 1964; J. N. Weber, 1964; A. Špačkova, 1969; G. Thompson — D. C. Bankston — S. M. Pasley, 1970) und Magnesiten (J. Poláček, 1959; M. Matherney, 1965; M. Matherney — N. Pliešovská — Ž. Rybárová, 1965; J. Medved — J. Kubová — E. Plško, 1979) an.

Bei der spektrochemischen Bestimmung von Spurenelementen in karbonatischen Gesteinen und Mineralien zeigt sich in erhöhtem Mass die durch die veränderliche Vertretung von einzelnen Makrobestandteilen wie hauptsächlich Ca, Mg, Fe bewirkte Matrixwirkung. Mit den Fragen der Wirkung von Martix in karbonatischen Gesteinen haben sich M. Matherney et al. (1965), O. Filo et. al. (1967), D. Kupková (1967) beschäftigt. J. Medved und J. Jarkovský (1969) haben die Matrixwirkung in Modelmatrices ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{FeCO}_3$ ) auf das Linienspaar V II 310,23 / V I 318,54 nm untersucht. Sie haben festgestellt, dass die Verdampfungs — und Anregungsbedingungen fangen sich an zu einigen bei der Verdünnung der angegebenen Matrices mit Graphitpulver und spektrochemischer Zugabe  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in dem Verhältniss 3:6:1.

Ein weiteres Problem besteht bei der spektrochemischen Bestimmung von Spurenelementen in Karbonaten und so auch in Sideriten im Einhalten konstanten Verdampfungs — und Anregungsbedingungen während der ganzen Zeit des durch die Zersetzung von Karbonaten mächtig beeinflussten Bogenbrennens. Dieses Problem wurde von einigen Autoren gelöst durch Zersetzung der Karbonatmatrix in Salzsäure (L. L. Anderson — B. C. Aschenbrenner, 1954). J. Poláček (1959) benützte thermisch zersetzte Proben. Weitere Autoren lösten dieses Problem durch Anwendung von verschiedenen speziell geformten Elektroden (M. Matherney et al., 1965; J. Medved — J. Kubová — E. Plško, 1979).

Hinsichtlich auf die Tatsache, dass es keine Standardreferenzmaterialien von Siderit gibt, deren empfohlenen Konzentrationswerten man sich bei der Nachprüfung der Richtigkeit der Resultate der ausgearbeiteten spektrochemischen Methode bedienen könnte, analysierten wir ausgewählte Elemente in Sideriten auch mit atomabsorptionsspektrophotometrischer Methode. Die Ergebnisse beider unabhängiger Methoden wurden dann statistisch ausgewertet auf Gleichheit.

#### Experimenteller Teil

Für die Vorbereitung der Kalibrationsstandards wurde ein synthetisches spektralreines im Laboratorium für Experimentalmineralogie und Geochemie des Geologischen Institutes der Comenius Universität hergestellts  $\text{FeCO}_3$  benützt (J. Rabčan, 1975).

Die Reinheit des synthetischen  $\text{FeCO}_3$  wurde spektrochemisch geprüft. Bei der Herstellung der Siderit-Matrix sind wir aus der durchschnittlichen Zusammensetzung von Makrokomponenten in 15 ausgewählten durch Separation gereinigten natürlichen Sideriten aus der Lokalität Rudňany ausgegangen. Bei der synthetischen Siderit-Matrix wurden nicht alle durch die komplette chemische Analyse angegebenen Makrobestandteile berücksichtigt, aber nur die Bestandteile mit grundsätzlicher spektrochemischer Bedeutung (E. Schroll, 1975). Die durchschnittlichen Gehaltsangaben sind in der Tab. 1. zusammen mit den entsprechenden Angaben zur Vorbereitung der synthetischen spektrochemischen Matrix angeführt.

Tabelle 1

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Makrokomponenten in natürlichen Sideriten und die entsprechende Zusammensetzung der synthetischen Matrix

Natürliche Siderite		Synthetische Matrix	
FeO	56,38 %	$\text{FeCO}_3$	9,0910 g
MnO	3,19 %	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0,3430 g
MgO	5,90 %	MgO	0,5900 g

Aus der auf die beschriebene Weise vorbereiteten Siderit-Matrix wurden dann durch Zugabe ausgerechneter Mengen geeigneter spektralreiner Verbindungen (hauptsächlich Oxide) Kalibrationsstandards mit abgestuftem Gehalt der untersuchten Spurenelemente von  $10\,000 \text{ g.t}^{-1}$  bis  $3,16 \text{ g.t}^{-1}$  durch inniges Homogenisieren vorbereitet.

Als Elektroden haben sich am besten die geformten Graphitelektroden SU — 308 (Trägerelektrode) und SG — 359 (Gegenelektrode) bewährt. Beide Elektroden sind Produkt von *Elektrokarbon* n. p. Topoľčany. Der Vorteil der angewendeten Elektroden besteht in der Tatsache, dass es bei ihnen weder zum Ausspritzen der Probe aus dem Krater, noch zum Klettern des Bogens um beiden Elektroden kommt (J. Medved — E. Martiný, 1969).

Die Spektren wurden unter den in der Tab. 2 angeführten Bedingungen aufgenommen.

Die analytischen Linien der zu bestimmenden Elemente wurden gewählt mit der Hinsicht auf die Erreichung der möglichst besten Reproduzierbarkeit und Nachweisvermögen. Die Auswahl der Bezugselemente erfolgte auf Grund des Verlaufes der integralen Verdampfungsbezugskurven so, dass ihre spektrochemischen Eigenschaften sich wie möglich am besten den spektrochemischen Eigenschaften der analytischen Elemente nähern.

Zwecks der Eliminierung der Matrixwirkung wurden die Kalibrationsstandards sowie auch die Proben, Graphitpulver und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 3:6:1 gemischt. Dem Graphitpulver wurden geeignete Verbindung von Pd und Eu in der auf Metall bezogener Konzentration  $1000 \text{ g.t}^{-1}$  zugegeben.

Die Wellenlängen der analytischen Elemente sind in der Tab. 3 angeführt. Die Schwärzung der Spektrallinien wurde mit dem Mikrophotometer G—2

(C. Zeiss, VEB Jena) gemessen und mit Hilfe der auf Grund von Vorkurven (E. Plško, 1969) bei 300, 350 und 450 nm konstruierten Kalibrationskurven der Emulsion in die  $Y$  ( $\log I$ ) — Werte transformiert. Die analytischen Kalibrationskurven wurden in den Koordinaten  $\Delta Y$  versus  $\log c$  konstruiert. Die Proben wurden immer zweimal und die kalibrationsstandards dreimal wiederholt aufgenommen und aus den gewonnenen Resultaten der Konzentrationen der geometrische Mittelwert gebildet.

Die zur Beurteilung der Richtigkeit der ausgearbeiteten spektrochemischen Methode durchgeföhrten atomabsorptionsspektrophotometrischen Kontrollmessungen wurden durchgeföhr unter folgenden Bedingungen.

Für die Bestimmung von Ni, Co und Sr benutzten wir das Atomabsorptions-spektrophotometer der Firma *Perkin-Elmer*, Model 303 mit Linienschreiber. Atomisation erfolgte in einer Azetylen-Luft Flamme. Als Lichtquelle dienten Hohlkatodenlampen derselben Firma. Die benutzten Wellenlängen: Ni 232 nm; Co 240,7 nm und Sr 460,7 nm.

T a b e l l e 2

## Arbeitsbedingungen

Spektrograph:	PGS-2, einfacher Durchgang $m=1$
Beugungsgitter:	651 Striche / mm
Spektralbereich:	295 — 455 nm ( $\alpha = 7,11$ )
Beleuchtung:	Dreilinsen mit Zwischenblende
Zwischenblende:	3,2 mm
Spaltbreite:	0,020 mm
Elektroden:	SG 359 / SU 308
Elektrodenabstand:	4 mm
Anregung:	Gleichstrombogen 6A Trägerelektrode Anode
Belichtungsdauer:	90 s
Mischungsverhältnis:	Probe : Graphitpulver : $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 3:6:1$
Photographisches Material:	ORWO WU — 3
Entwicklung:	ORWO R 09 [1:20] 20°C, 300 s

T a b e l l e 3

## Wellenlängen der gemessenen Linien

Analytisches Element				Bezugselement			
$\lambda$ nm		Anregungs-energie eV		$\lambda$ nm		Anregungs-energie eV	
Ti	308,80	II	4,07	Pd	311,40	I	4,94
V	318,39	I	3,90; 3,94	Pd	311,40	I	4,94
Sc	335,37	II	4,01	Pd	342,12	I	4,58
Ni	341,47	I	3,65	Pd	342,12	I	4,58
Co	345,35	I	4,02	Pd	342,12	I	4,58
Cr	425,41	I	2,91	Eu	459,40	I	2,70
Sr	460,73	I	2,69	Eu	459,40	I	2,70

*Diskussion*

Die den Fehler der Genauigkeit der Bestimmung charakterisierende relative Standardabweichung ( $S_{rp}$ ) wurde aus den Resultaten der an 30 Siderit-proben mit verschiedenen Konzentration von Spurenelementen durchgeführten Parallelmessungen errechnet (E. Plško, 1973). Die auf diesem Weg erreichten Angaben charakterisieren besser die Genauigkeit der Ergebnisse der konkreten Analysen im ganzen in Frage kommenden Konzentrationsbereich als Werte, die durch vielfache Wiederholung der Analyse einer einzigen Probe ermittelt sind.

Tabelle 4

Die Genauigkeit der Bestimmung und die Konzentrationsintervalls

Element	$S_{rp}$	$\Delta c_i$ (g · t <sup>-1</sup> )	$\Delta c$ (g · t <sup>-1</sup> )
Ti	0,1288	7 — 370	3 — 1000
V	0,1081	2,3 — 49	1 — 1000
Ni	0,0683	18,6 — 104	3 — 1000
Co	0,0897	3,8 — 32	3 — 1000
Sc	0,1485	1,2 — 12,9	1 — 300
Cr	0,1587	1 — 166	1 — 300
Sr	0,1038	10 — 1910	10 — 2000

$S_{rp}$  — relative Standardabweichung

$\Delta c_i$  — Konzentrationsintervall des Vorkommens der Elemente in den analysierten Siderit-Proben

$\Delta c$  — Konzentrationsintervall der quantitativen Bestimmung durch die Methode

Die für jedes Element bestimmten Werte der relativen Standardabweichung sind in der Tab. 4 dargestellt sammt dem Konzentrationsintervall in dem sich die Elemente befanden in den analysierten Proben sowie auch dem Konzentrationsintervall in dem die Elemente mit der beschriebenen Methode bestimmt werden können. Die untere Grenze dieser Intervalls gibt so die praktisch erreichbare Bestimmungsgrenze. Wie man den Angaben der Tab. 4 entnehmen kann, ist die Bestimmungsgrenze der beschriebenen Methode völlig ausreichend für die Durchführung der analytischen Aufgabe und ihre Genauigkeit entspricht den Möglichkeiten der spektrochemischen Analyse mit photographischer Aufnahme.

Für die Bewertung der Richtigkeit der Resultate, analysierten wir 29 Siderite aus der Lokalität Rudňany auf den Gehalt von 3 Spurenelementen auch mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammengestellt in der Tab. 5.

Um eine objektive Bewertung der Richtigkeit der Resultate durchführen zu können haben wir unter der Voraussetzung der logarithmisch normalen Verteilung der Konzentrationen der bestimmten Elemente die Mittelwerte der Logarithmen der Konzentrationswerte, sowie auch ihre, die entsprechen-

Tabelle 5

Die Resultate der Kontrollanalysen

Probe No.	Ni (g.t <sup>-1</sup> )		Co (g.t <sup>-1</sup> )		Sr (g.t <sup>-1</sup> )	
	AAS	SPCH	AAS	SPCH	AAS	SPCH
1	68	69	21,5	26,3	65	71
2	56	54	18,5	14,8	33	28
3	56	49	24	28,2	58	33
4	48	49	21,5	21,4	7,1	10
5	65	62	27,5	27,5	7,1	10
6	63	59	27,5	26,3	5	10
7	72	68	23,5	29,5	11,9	10
8	52	48	18,5	20	9,4	10
9	72	63	18,5	16,6	5	10
10	60	56	15,3	12,6	27,9	26
11	59	52	16	15,1	11,9	10
12	80	69	27,5	22,4	11,9	10
13	68	68	24	26,3	9,4	10
14	50	49	24	26,3	16,9	12,8
15	78	83	37	33	7,1	10
16	78	76	28	26,3	7,1	10
17	46	35	18,5	15,1	11,9	10
18	49	46	21,8	20,4	39	26
19	63	60	18,5	14,8	9,4	10
20	48	49	24	20	45,6	68
21	57	52	15	11,7	7,1	10
22	65	60	9	11,2	7,1	10
23	84	76	15	12	9,4	10
24	72	65	21,5	25,7	7,1	10
25	60	51	15	11,2	7,1	10
26	52	54	18,5	11,2	7,1	10
27	57	48	13	15,1	7,1	10
28	58	51	9	11	5	10
29	56	49	15	18,2	7,1	10

Tabelle 6

Element	Methode	log c	t <sub>exp.</sub>	t <sub>tab.</sub>	σ	F <sub>exp.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Ni	SPCH	1,7530	1,552	1,672	0,0815	1,26	1,86
	AAS	1,785			0,0725		
Co	SPCH	1,268	0,444	1,672	0,1535	1,20	1,86
	AAS	1,286			0,1395		
Sr	SPCH	1,030	0,305	1,672	0,3600	1,22	1,86
	AAS	1,058			0,3260		

Die Resultate der statistischen Auswertung

c ist in g.t<sup>-1</sup>

Die tabellierten Werte sind nach B. L. Van der Waerden (1957)

den Streuungen charakterisierende Standardabweichungen berechnet. Diese Werte haben wir mit Hilfe des Studentschen „t“ Testes und des Snedecorschen „F“ Testes auf der statistischen Sicherheit  $\alpha = 0,05$  auf die signifikante Übereinstimmung geprüft. (K. Eckschläger, 1971).

In allen Fällen haben wir alle 29 Resultate direkt in die Rechnung genommen, nur bei der spektrochemischen Bestimmung von Strontium, wo sich ein Teil der Resultate befand unter der Bestimmungsgrenze, haben wir den Mittelwert sowie auch die Standardabweichung bestimmt durch das Nachrechnen der Verteilung der sublimiten Werte nach dem Verfahren von E. Plško und E. Martiny (1979).

Die entsprechenden Zahlenwerte sind zusammengestellt in der Tab. 6. Man sieht aus der Tab. 6, dass die experimentell bestimmten „t“ Werte, die die Übereinstimmung der Mittelwerte den Logarithmen der durch die spektrochemische Methode und Atomabsorptionsspektrometrie bestimmten Konzentrationswerte sind für alle drei untersuchten Elemente kleiner als die bei der genommenen statistischen Sicherheit ( $\alpha=0,1$ ) tabellierten Werte für den entsprechenden Freiheitsgrad ( $2n - 2 = 56$ ).

Dies bedeutet dass die Mittelwerte der Logarithmen der durch beide Methoden bestimmten Konzentrationen sind signifikant gleich und die vorkommenden kleinen Unterschiede sind nur durch zufällige Fehler verursacht. Denn es handelt sich um zwei völlig unabhängigen analytischen Methoden es ist möglich zu erklären dass ihre Resultate richtig und durch keine systematische Fehler behaftet sind.

Die Standardabweichung der Logarithmen der Konzentrationen der Spurenelemente in dem gegebenen Satz der Proben representiert ein weiteres, für das geochemische Studium wichtiges Parameter, das die Streuung des Gehalts des untersuchten Spurenelements charakterisiert. Auch dieses, auf Grund der Resultaten beider Methoden berechnetes Parameter haben wir auf Übereinstimmung unter Anwendung des „F“ Testes unterworfen. Die in der Tab. 6 angeführten experimentell bestimmten „F“ Werte sind in allen Fällen kleiner als die entsprechenden tabellierten Werte. Dies bedeutet dass auch die Bestimmung der Streuung uzw. auf Grund der spektrochemischen Bestimmung und der Bestimmung durch Atomabsorption ist frei von signifikanten Fehlern.

Die durchgeführte mathematisch-statistische Wertung der gewonnenen Resultate bestätigt so ihre gute Zuverlässigkeit für die Anwendung zum geochemischen Studium der Spurenelemente in Sideriten.

Anerkennungen: Die Autoren danken Doc. Ing. J. Babčan, DrSc. und RNDr. J. Ševc für die Synthese des spektralreinen  $\text{FeCO}_3$  und Doc. FNDr. J. Jarkovský, DrSc. für die Bereistung der Siderit-Proben.

Übersetzt von E. Chmuličová.

#### SCHRIFTTUM

- ANDERSON, L. L. — ASCHENBRENNER, B. C., 1954: Spectrographie determination of  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  in limestone and dolomite. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. (Tulsa), 38, S. 1803—1808.
- ANDREJEV, E. I. — NEUDATCHIN, G. L., 1964: Spektralnyj metod analizy dolomita i izvestnjaka. Spektralnyje i chimičeskie metody analiza materialov. Moskva, Izd. metallurgija, S. 57—58.

- BABČAN, J., 1975: Príprava spektrálne čistého sideritu  $FeCO_3$ . Rudy (Praha), 23, S. 86.
- BERNARD, J. H., 1961: Mineralogie und Geochemie der Sideritschwerspatgänge mit Sulfiden im Gebiet von Rudňany (Tschechoslowakei). Geol. práce, Zožit 58 (Bratislava), 222 S.
- ECKSCHLAGER, K., 1971: Chyby chemických rozborů. SNTL (Praha), 192 S.
- FILO, O. — MATHERNY, M. — RYBÁROVÁ, Ž., 1967: Die Matrixeffekte bei der spektralen Anregung von Pulvermaterialien. Proc. XIV. CSI. (Debrecen), K 4, S. 955—969.
- HABERLANDT, H. — SCHROLL, E., 1954: Über den Wert oder Unwert der Spurenelement — Analyse für die Lagerstättenforschung, Minerogenese und Petrogenese. Tschermaks mineral. petr. Mitt. (Wien), 5, S. 110—122.
- HAWLEY, J. E. — Mac DONALD, G., 1956: Quantitative spectrochemical analysis of some silicate and carbonate rocks and iron ores with the Stallwood air-jet. Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 10, S. 197—223.
- INGAMELS, C. O. — SUHR, N. H., 1967: Chemical and spectrochemical analysis of standard carbonate rocks. Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 31, S. 1347—1350.
- KUPKOVÁ, D., 1967: Kvantitatívne spektrochemické stanovení  $MgO$  v dolomitizová- ných vápencoch za prítomnosti proměnlivého obsahu  $SiO_2$ . Silikáty (Praha), 2, S. 137—146.
- MATHERNY, M., 1965: Emissionsspektrochemische Untersuchungen von Sintermagnesiten. Z. Anal. Chem. (München), 209, S. 293—298.
- MATHERNY, M. — PLIEŠOVSKÁ, N. — RYBÁROVÁ, Ž., 1965: Issledovaniye matrixef- fektov pri vozbuždenii atomnykh emissionnykh spektrov magnezitov. Collection (Praha), 30, S. 1303—1310.
- MEDVED, J. — JARKOVSKÝ, J., 1969: Quantitative spektrochemische Methode zur Bestimmung von Mikroelementen in Karbonatgesteinen. Sympózium o metodach stanovenia nízkych koncentrácií prvkov v nerastných surovinách, Smolenice 1969. Vyadv. Univ. Komenského (Bratislava), S. 129—149.
- MEDVEĎ, J. — KUEOVÁ, J. — PLEŠKO, E., 1979: Spectrochemical determination of trace elements in magnesites. Geol. zborn. — Geol. carpath. (Bratislava), 30, 2, S. 253—259.
- MEDVEĎ, J. — MARTINY, E., 1969: Beitrag zu der Bestimmung von Sr in Karbonaten mit Hilfe der emissionsspektrochemischen Methode und der Atom-Absorption-Spek- troskopie. Sympózium o metodach stanovenia nízkych koncentrácií prvkov v ne- rastných surovinách, Smolenice 1969. Vyadv. Univ. Komenského (Bratislava), S. 151—161.
- PLŠKO, E., 1969: Bedeutung der Vorkurve bei der Transformation der Schwärzung auf die Intensität der Spektrallinen. Chem. zvesti (Bratislava), 23, S. 150—158.
- PLŠKO, E., 1973: Szinképelemzési módszerek statistikus parametereinek meghatáro- zása üzemi minták alapján. MTA Kémiai Közlemények (Budapest), 39, S. 351—361.
- PLŠKO, E. — MARTINY, E., 1979: The description of distribution of microelements when a part of results lies below the limit of determination. Geol. zbor. — Geol. carpath. (Bratislava), 30, 2, S. 379—383.
- POLÁČEK, J., 1959: Spektrochemický rozbor magnezitov. Rudy (Praha), 8, S. 38—40.
- SCHROLL, E., 1975: Analytische Geochemie, Band I. Methodik. F. Enke Verlag, Stuttgart, 292 S.
- ŠPAČKOVÁ, A., 1969: Spektrochemische Bestimmung von Mikrokomponenten in Kal- ziten und Dolomiten. Sympózium o metodach stanovenia nízkych koncentrácií prvkov v nerastných surovinách, Smolenice 1969. Vyadv. Univ. Komenského, (Bratislava), S. 119—127.
- THOMPSON, G. — BANKSTON, D. C. — PASLEY, S. M., 1970: Trace element data for reference carbonate rocks. Chem. Geol. (Amsterdam), 6, S. 165—170.
- Van der WAERDEN, B. L., Matematische Statistik. Springer Verlag, Berlin, S. 434.
- WEBER, J. N., 1964: Trace elements composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 28, p. 1817—1826.

Zur Veröffentlichung empfohlen  
von J. JARKOVSKÝ

Manuskript eingegangen am 18. Febr. 1981