

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

Band: 47 (1967)

Heft: 2

Artikel: Zur spektrographischen Simultananalyse der Alkalien und des Fluors in
Silikaten

Autor: Stern, Willem B.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-36972>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 06.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur spektrographischen Simultananalyse der Alkalien und des Fluors in Silikaten

Von *Willem B. Stern* (Basel)*)

Mit 6 Textfiguren und 5 Tabellen

Zusammenfassung. Ein spektrographisches Analysenverfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Alkalimetalle und des Fluors in Silikaten wird diskutiert. Es werden Arbeitsvorschriften, sowie Eichkurven von Li, Rb, Na₂O, K₂O und F, und die günstigsten Apparatebedingungen gegeben.

Summary. A spectrographic technique for the determination of the alkali metals and of fluorine is given. Calibration curves of these elements, and their analytical conditions are presented.

Résumé. Les problèmes de l'analyse spectrographique des alcalins et leur intérêt géochimique sont brièvement discutés. Des courbes de calibration pour les éléments Li, Na, K, Rb, et F et leur conditions analytiques sont présentées.

Die Alkalimetalle sind in silikatischen Mineralien und Gesteinen oft als Hauptkomponenten vertreten und geniessen deshalb in geochemischen Betrachtungen besonderes Interesse. Die Alkalien besitzen in physikalisch-chemischer Hinsicht manche typische Gemeinsamkeiten — niedrige Ionisationspotentiale, niedrigen Schmelzpunkt, extreme Ionenradien —, so dass bei der spektralanalytischen Bestimmung dieser Elemente auch wieder ein Alkalimetall als Internal Standard und als Puffer herangezogen zu werden pflegt (vgl. Tab. 4). Hierdurch ergibt sich die Notwendigkeit, die Alkalien in mehreren getrennten Arbeitsgängen zu erfassen, wenn optimale Bedingungen erreicht werden sollen (AHRENS und TAYLOR, 1961).

*) Adresse: Dr. W. B. Stern, Mineralogisch-petrographisches Institut, Bernoullianum, 4000 Basel.

Tabelle 1. *Ideale Analysenbedingungen für Alkalien*

Analysegang	Element	Internal Standard	Puffer	Ionenradius	Ionisat. pot.
Nr. 1	Li	Na als NaCl	K als KCl	0,68	5,4
Nr. 2	Na	Li als Li ₂ CO ₃	K als KCl	0,97	5,1
Nr. 3	K	Rb als RbCl	Na als NaCl	1,33	4,3
Nr. 4	Rb	K als KCl	Na als NaCl	1,48	4,2
Nr. 5	Cs	Rb als RbCl	K als KCl	1,65	3,9

Auf die Notwendigkeit einer geeigneten Puffersubstanz ist früher hingewiesen worden (SCHWANDER, 1960); die relative Linienarmut der Alkalien bedingt meistens einen, vom Puffer verschiedenen Inneren Standard, da die Puffersubstanz der Analysenmischung im Überschuss zugegeben und die Schwärzung der brauchbaren Spektrallinien zu intensiv wird.

In der Praxis verzichtet man allerdings auf fünf getrennte Analysengänge (vgl. Tab. 1) und beschränkt sich entweder auf die allerwichtigsten Elemente — meist Na und K —, oder kombiniert mehrere Gänge und nimmt eine gewisse Einbusse an Genauigkeit in Kauf.

So kommt es, dass Angaben über Cs-, Rb- und Li-Gehalte in der geochemischen Literatur verhältnismässig selten sind, obwohl gerade diese Elemente geochemisch und petrogenetisch von grösstem Interesse sind.

Tabelle 2. *Mittlere Verteilung der Elemente Li, Rb und Cs in Gesteinen der Erdkruste*

Gestein	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Li	5	15	60	66	0,5	17	28	20	24	40	40 ppm
Rb	3	60	200	140	0,2-2	~40	110	100	110	170	200 ppm
Cs	0,x	0,x	12	5	0,1	1	0,6		2	4	5 ppm

1 = Karbonate 2 = Sandsteine 3 = Schiefer, Tone
 4 = Schiefer 5 = Ultrabasite 6 = Basite
 7 = Syenite 8 = Diorite 9 = Ca-reiche saure Gesteine
 10 = Ca-arme saure Gesteine 11 = Granite s. l.

(nach TUREKIAN und WEDEPOHL, 1961; VINOGRADOV, 1962)

Sind schon die Unterschiede zwischen den einzelnen Gesteinsgruppen bedeutend, so sind jene der verschiedenen Mineralien noch um einiges grösser (vgl. Tab. 3). Der Ionenradius eines Elementes bestimmt weitgehend den Zeitpunkt seines Einbaues in das Kristallgitter, und so gehören die Ionen mit sehr grossen oder sehr kleinen Radien zu den typischen späten Bausteinen innerhalb einer magmatischen Differenzia-

tion (GOLDSCHMIDT, 1922/26); und innerhalb der Spätbildungen sind es vor allem die Kaliumminerale, z. B. Glimmer und Kalifeldspat, die bedeutende Mengen an Li, Rb und Cs aufweisen können (SCHNEIDERHÖHN, 1959); vgl. Tab. 3.

Tabelle 3. *Mittlere Verteilung der Elemente Li, Rb und Cs in Glimmern* (stark vereinfacht nach HEIER, 1964)

	Biotit	Muskowit	Lepidolith
Li, in ppm	60	ca. 20	20 000
Rb, in ppm	800	ca. 1000	12 000
Cs, in ppm	ca. 10	ca. 500	2 000

In den letzten Jahren gehörten gerade die Glimmer zu den speziellen Untersuchungsobjekten des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Basel (WENK et al., 1963; Fortsetzung 1967 in Vorbereitung; STERN, 1966). Von über 200 verschiedenen Glimmern wurden Haupt- und Nebenkomponten, sowie gewisse Spurenelemente untersucht, und so lag es nahe, den Gehalt an seltenen Alkalien dieser mit grossem Arbeitsaufwand präparierten Mineralien zu bestimmen. Folgenden Anforderungen musste das zu verwendende Analysenverfahren genügen:

1. Substanzmenge: 25 bis 50 mg. Die Analysenmenge darf nicht zu klein sein, damit der Charakter einer Durchschnittsanalyse gewahrt bleibt; sie darf aus technischen Gründen aber auch nicht zu gross sein, da die Mineralkonzentrate nur in beschränkter Menge vorliegen.
2. Arbeitsaufwand: der Arbeitsaufwand für die Bestimmung der interessierenden Elemente soll so gering sein, dass Analysenserien im Bereich des Möglichen liegen. Es kommt deshalb lediglich eine Simultananalyse der interessierenden Elemente in Frage, wobei der Arbeitsaufwand für eine Probe inkl. Vorbereitung, Analysenvorgang und Auswertung ca. 1½ Stunden nicht übersteigen darf.
3. Arbeitsverfahren: das Arbeitsverfahren muss so einfach sein, dass brauchbare Resultate auch ohne grosse spektrographische Erfahrung erzielt werden können. Die Misch-, Eich- und Vergleichssubstanzen sollen leicht erhältlich, leicht bearbeitbar (nicht hygroskopisch!) und preiswert sein.
4. Empfindlichkeit: als Richtlinie kann gelten, dass die untere Nachweisbarkeitsgrenze ein Bruchteil des zu erwartenden Gehaltes sein soll, d. h. 5 bis 10 ppm für Li, vgl. Tab. 3, 50 bis 100 ppm für Rb, 10 bis 50 ppm für Cs.
5. Relativer Fehler: der relative Fehler wird am zweckmässigsten aus der Standardabweichung berechnet. Bei gegebenen Analysenbedingungen hängt er erfahrungsgemäss von der Konzentration ab; empirisch mag folgender Zusammenhang gelten:

$$x \cdot 10^n \pm 100 \cdot 2^{-n} \quad \text{für } n > 0.$$

Gehalt des Elementes x, in ppm relativer Fehler in %

6. Absoluter Fehler: der Absolutfehler ist naturgemäss schwer bestimmbar; die Verwendung von internationalen Standards als Eichsubstanzen garantiert jedoch einen engen Fehlerbereich für die meisten Elemente.

Grundsätzlich stehen für die Alkalibestimmung mehrere Analyseverfahren zur Verfügung. Ausgezeichnete Resultate liefern sowohl flammenphotometrische, als auch emissionsröntgenspektrometrische (für die schwereren Alkalimetalle) Methoden. Erstere bedingen im Falle der Silikate aber zeitraubende Aufschlussverfahren, und letztere benötigen wesentlich grössere Probenmengen. So werden die oben erwähnten Anforderungen von spektralanalytischen Methoden am ehesten erfüllt. Seit KIRCHHOFF und BUNSEN, welche 1861 die Elemente Rubidium und Cäsium entdeckten und dem Rb nach seiner empfindlichsten Linie im roten Spektralbereich den Namen gaben, ist die spektralanalytische Technik immer wieder zur Bestimmung der Alkalimetalle herangezogen worden. Tabelle 4 gibt eine summarische Übersicht über neuere spektrographische Analyseverfahren zur Bestimmung der Alkalien in Silikaten. Es fällt auf, dass ein Simultanverfahren zur Bestimmung sämtlicher Alkalimetalle offenbar nicht existiert. Indessen bestand für ein derartiges Verfahren immer wieder ein Bedürfnis, und dies gab den Anstoss zu vorliegendem Versuch.

Zunächst empfiehlt sich aus den oben genannten Gründen (3) die Verwendung von Presslingen anstelle von gestopften Elektroden. Mangels geeigneten Filmmaterials war anfänglich nur der Spektralbereich zwischen 2000 und 4500 Å zugänglich. Zwar liegen auch hier Linien der Alkalimetalle, aber sie sind verhältnismässig unempfindlich und oft durch Koinzidenzen in ihrer Brauchbarkeit beeinträchtigt. Beispielsweise ist die von AHRENS 1945 vorgeschlagene Korrektur von Rb 4201,9 mittels Fe 4143,9 Å nach den gemachten Erfahrungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Zur Unterdrückung der ausserordentlich störenden CN-Banden ist die Verwendung des Airjets nach Stallwood (STALLWOOD, 1954) nützlich, wobei das verwendete Gas (im vorliegenden Fall gereinigte Kohlensäure) den Abreissbogen mechanisch stabilisiert und gleichzeitig durch Temperatursenkung eine allzu schnelle Verdampfung der leichtflüchtigen Alkalimetalle verhindert. Die Abkühlung ist so beträchtlich, dass die Stromstärke hoch sein muss: Fig. 1 gibt in dreidimensionaler Darstellung die Abhängigkeit der Linienschwärzung (Na, Rb) des Fahrspetrogramms vom Bogenstrom. Der optimale Strom liegt offenbar bei mindestens 12 Å (Brennzeit, -pause = 0,08 sec). Ein normaler Pressling mit einem Substanz- zu Graphitverhältnis von 1 : 10 vermag einer derart

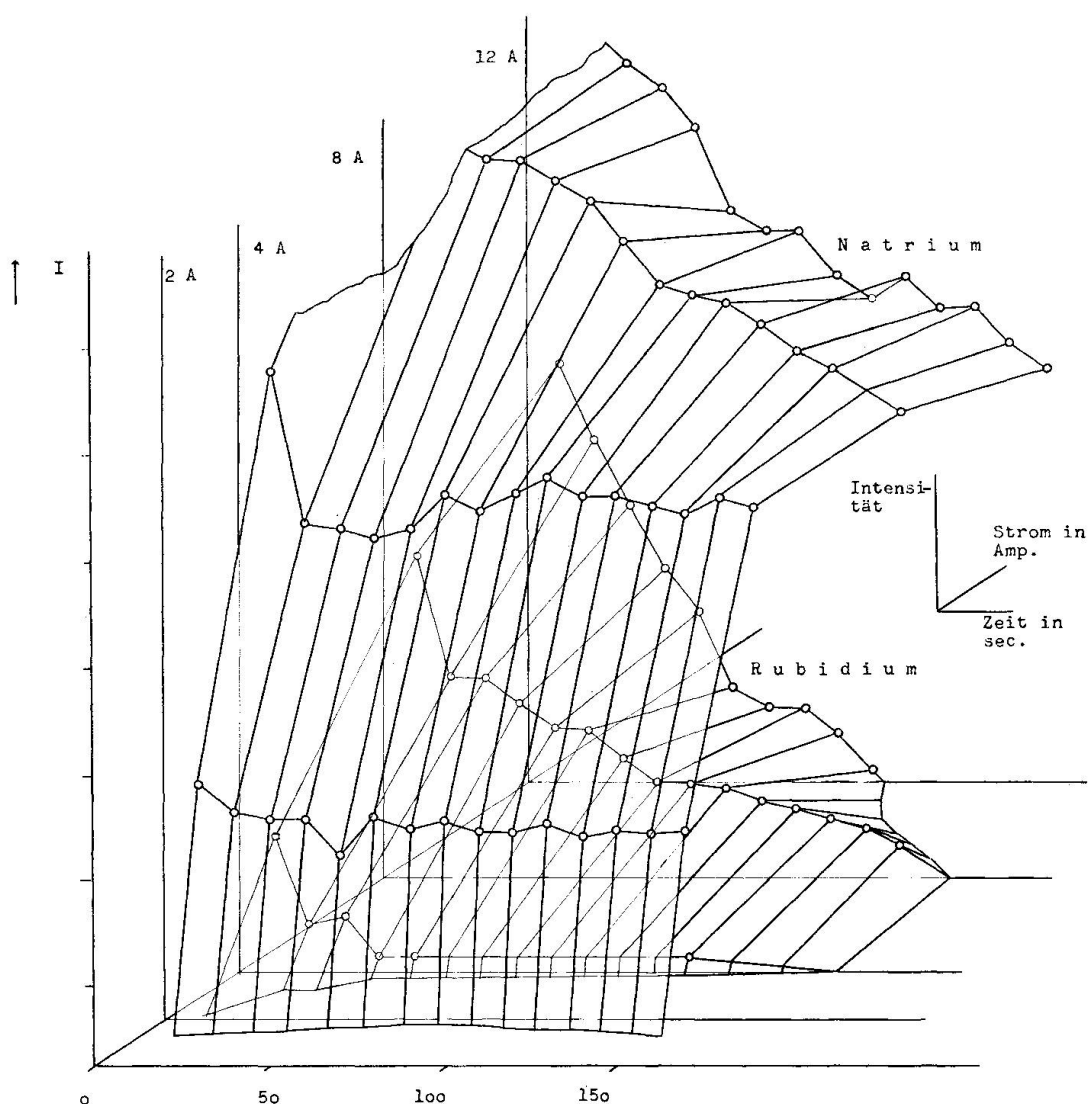


Fig. 1. Fahrspetrogramm von Na und Rb in Abhängigkeit vom Bogenstrom.

intensiven Anregung nur etwa fünf Sekunden standzuhalten. Zusätze von CuO , ZnO verbessern das Verhalten des Presslings im Bogen nicht; Silberpulver jedoch verursacht nicht nur eine gute Bearbeitbarkeit der Analysenmischung, sondern auch eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit des Presslings. Ein Pressling mit ca. 12% Ag widersteht dem Abreissbogen (bei den oben geschilderten Arbeitsbedingungen) mindestens 100 Sekunden.

Nach langwierigen Versuchen im sichtbaren Spektralbereich — Verwendung verschiedener Puffersubstanzen und Innerer Standards, Vorgabe eines Restgehaltes zur Steigerung der Empfindlichkeit, Korrekturfaktoren etc. — musste schliesslich auf die Verwendung des normalen

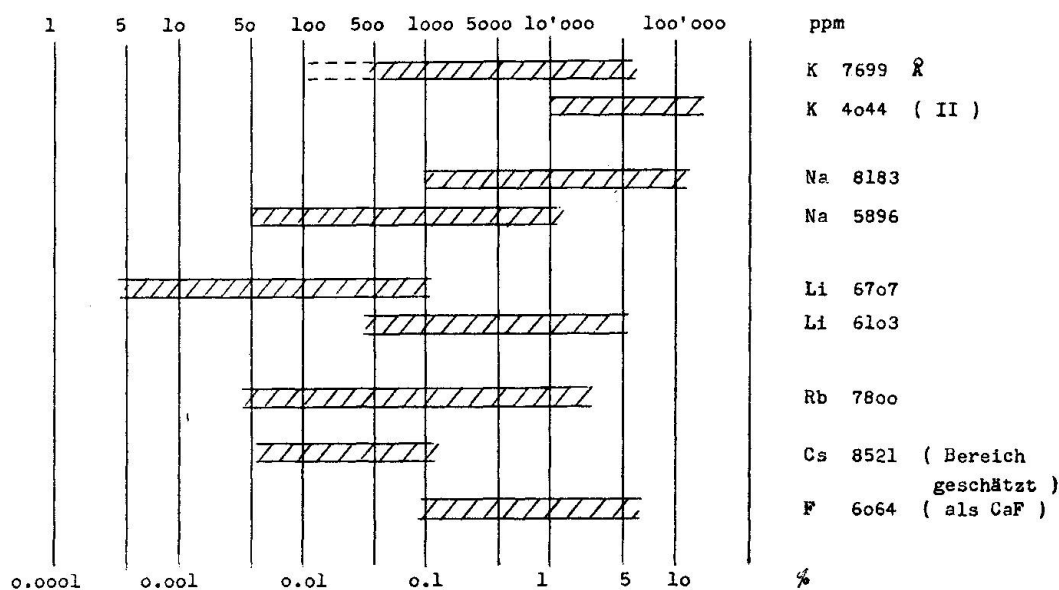


Fig. 2. Verwendungsbereich einzelner Spektrallinien bei gegebenen Abbrand- und Aufnahmebedingungen.

Filmmaterials (Kodak Spectrum Analysis No. 1) verzichtet werden. Als brauchbar erwies sich dagegen der Kodak Infrarotfilm IR 401, der in 50-Fussrollen in den Handel kommt und verhältnismässig preiswert ist. Leider weist er eine Lichthofschuttschicht auf; dies steigert selbstverständlich den Untergrund, ist aber wegen der Linienarmut der ersten Ordnung zwischen 6000 und 9000 Å nicht weiter störend. Natürlich muss durch geeignete Glasfilter die zweite Ordnung eliminiert werden. Zu diesem Zweck wurde ein helles, wenig Licht absorbierendes Gelbfilter vor den Eingangsspalt des Spektrographen plaziert, während weitere, und zwar dunkle Gelbfilter, vor dem Spektralfilm aufgestellt wurden. Auf diese Weise kann zwischen 8050 und 8150 Å ein Lücke belassen und dadurch die Kontrolllinie für K 4044 (II) weiter verwendet werden, vgl. Fig. 2.

Sollen sämtliche Alkalimetalle gleichzeitig erfasst werden, so muss als Puffersubstanz ein möglichst nahe verwandtes Nicht-Alkalimetall herangezogen werden, das linienreich ist und gleichzeitig als Internal Standard dienen kann. Ca in Form von CaCO_3 eignet sich hierzu gut, zudem ist es die beste Puffersubstanz bei der Bestimmung des Fluors (s. u.).

Fig. 3 zeigt das Fahrspetrogramm der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, F und Ca bei den günstigsten Arbeitsbedingungen. Die Verwendung der einzelnen Analysenlinien (vgl. Fig. 2) hängt von der Elementkonzentration ab; bei hohen Gehalten neigen alle Alkalimetalle zur Selbstumkehr

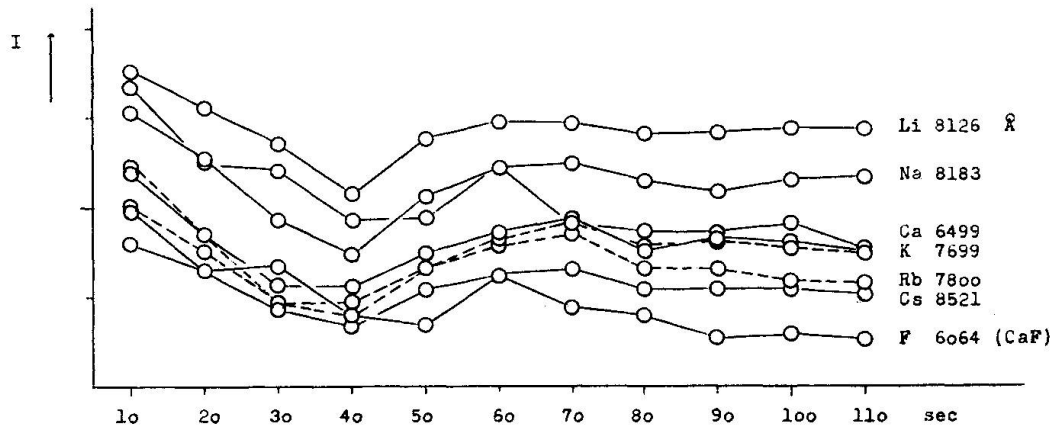


Fig. 3. Fahrerspektrogramm der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs und F, Ca bei Analysenbedingungen (vergl. Tab. 5).

— in diesem Fall muss entweder eine weniger empfindliche Linie gewählt, oder (wenn dies nicht angeht) die Analysesubstanz verdünnt werden. So gelangten bei den bis jetzt untersuchten Proben zwei Mischrezepte zur Anwendung:

1. Probe mit hohem K- und Fe-Gehalt (Biotite).
Mischung: Probe : Ag-Pulver : Puffer/IS : Graphit = 1 : 2 : 4 : 10.
2. Probe mit niedrigem Fe-Gehalt (Phlogopite, Muskowite, Gesteine).
Mischung: Probe : Ag-Pulver : Puffer/IS : Graphit = 1 : 1 : 2 : 4,7.

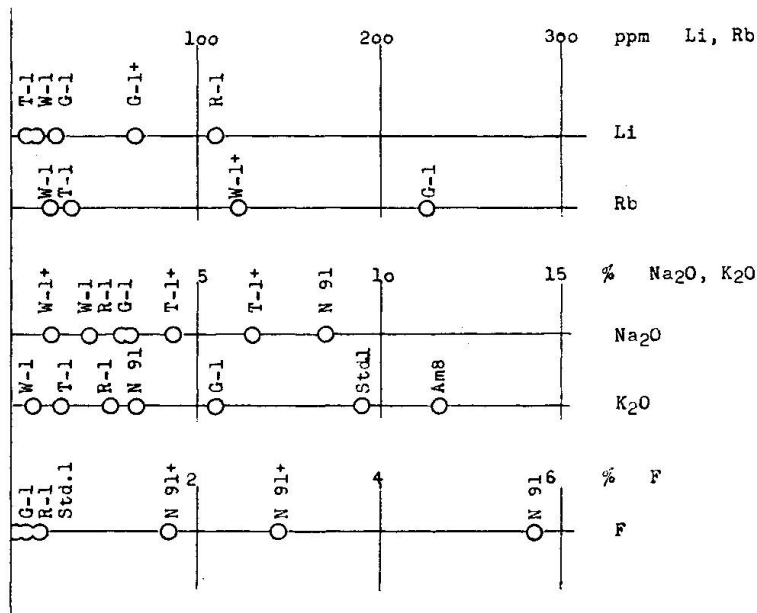


Fig. 4. Lage einzelner Eichpunkte. + bezeichnet Mischungen aus zwei Standards.

Mischung 30 Minuten mit Äther im Achatbecher (Mischautomat „Grindomat“). Aus einer Mischung werden zwei Presslinge à 200 mg hergestellt, die hintereinander, bei gleicher Kassettenstellung, abgebrannt werden. Dieser doppelte Abbrand erhöht die Empfindlichkeit des Verfahrens und gleicht eventuelle Schwankungen des Abbrandes aus. Fig. 6 zeigt die Intensität der Analyselinien in Abhängigkeit von der Abbrandzeit (1 fache, 2 fache und 3 fache Belichtung zu je 90 Sekunden).

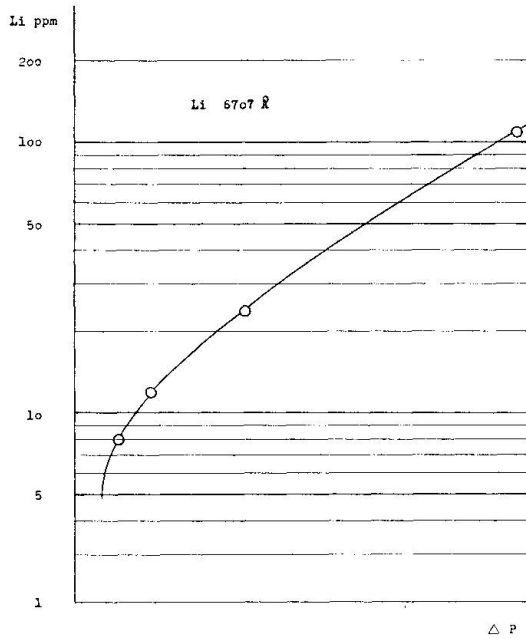


Fig. 5a. Eichkurve für das Element Lithium.

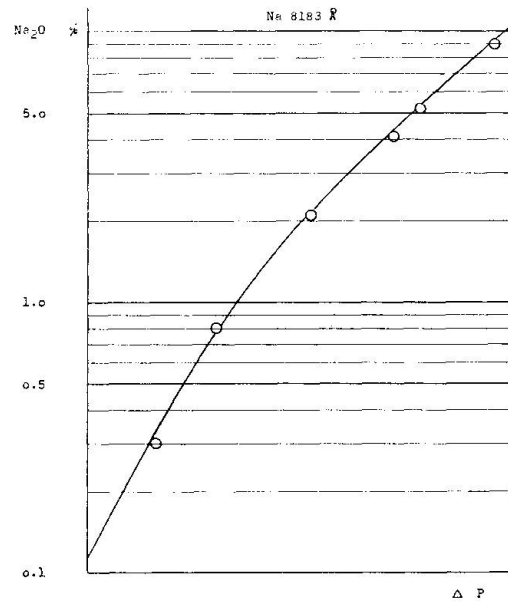


Fig. 5b. Eichkurve für das Element Natrium.

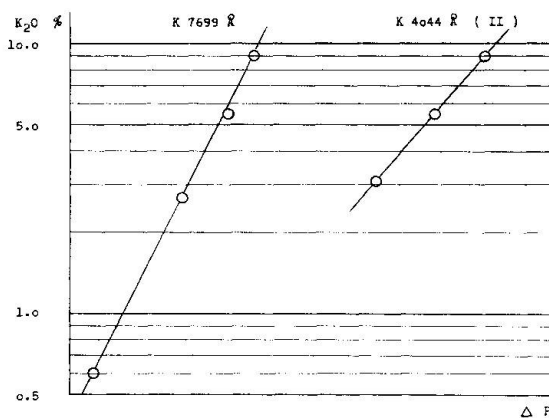


Fig. 5c. Eichkurven für das Element Kalium.

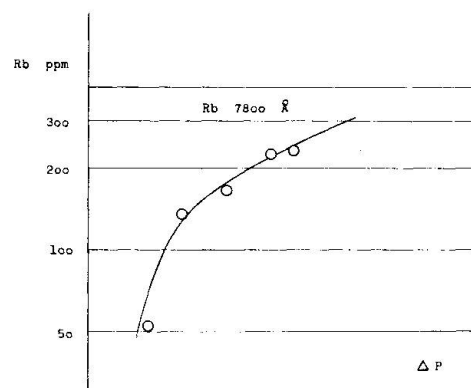


Fig. 5d. Eichkurve für das Element Rubidium.

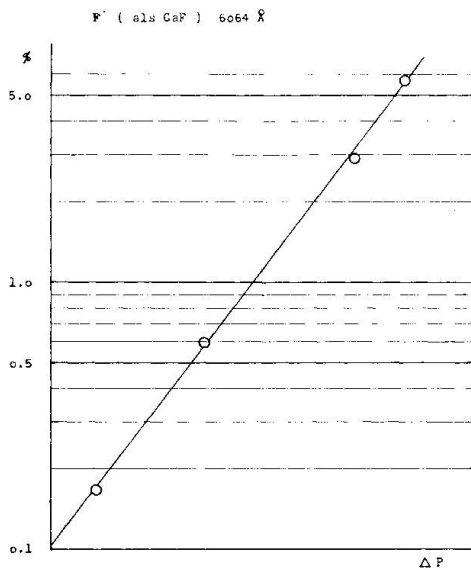


Fig. 5e. Eichkurve des Elementes Fluor.

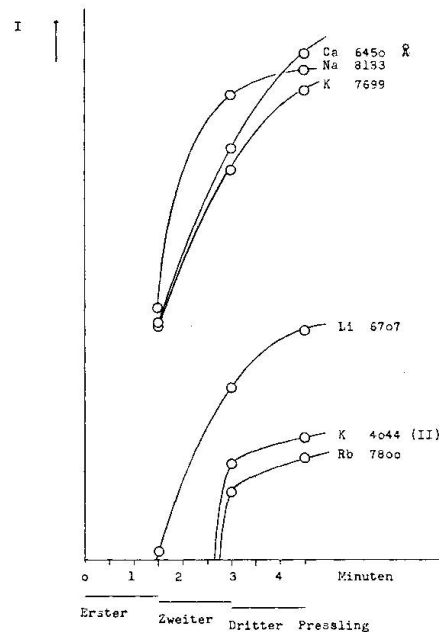


Fig. 6. Die Intensität der Linienschwärzung in Abhängigkeit der Abbrandzeit (Probe: Standard W-1).

Als Eichsubstanzen dienen die internationalen Standards G-1, W-1, T-1, R-1, der Biotitstandard Nr. 1, ferner das Opalglas NBS 91, sowie entsprechende Mischungen dieser Standards. Auf diese Weise lassen sich fast alle notwendigen Eichpunkte herstellen, vgl. Fig. 4.

Das beschriebene Verfahren (vgl. auch Tabellen 4 und 5) hat bis jetzt folgende Erfahrungen geliefert:

Lithium ist sehr gut analysierbar; die untere Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei 5 ppm und könnte nötigenfalls weiter gesenkt werden. Figur 5a zeigt die Eichkurve von Li für den Bereich von 5 bis 120 ppm.

Natrium ist gut bestimmbar; die untere Nachweisbarkeitsgrenze dürfte bei Verwendung der Na-Linie 5896 z. B. bei etwa 100 ppm liegen (dies hat angesichts des Na-Reichtums der meisten Silikate jedoch wenig praktisches Interesse). Figur 5b zeigt die Eichkurve für den Bereich von 1000 ppm bis 9% Na₂O.

Kalium ist mit dem beschriebenen Verfahren bestimmbar; die untere Nachweisbarkeitsgrenze dürfte ebenfalls bei ca. 100 ppm liegen. Je nach Gehalt wird die Linie bei 7699 (0,1 bis 5% K₂O) oder bei 4044 (II) (1 bis 10% K₂O) verwendet. Fig. 5c zeigt die Eichkurven für K₂O.

Rubidium ist gut bestimmbar; die untere Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei etwa 50 ppm, vgl. Fig. 5d. Störend ist die grosse Streuung der Rb-Standardwerte in der Literatur, sowie der Mangel an Standards mit hohen Rb-Gehalten. Der Standard NBS 183 war bei Ausarbeitung der vorliegenden Daten leider nicht verfügbar.

Tabelle 4. *Summarische Übersicht über einige spektralanalytische Verfahren zur Bestimmung der Alkalimetalle*

Autor	Analysierte Elemente				Analysenbedingungen			Rel. Fehler	Eichsubstanzen	Besonderheiten
	Li	Na	K	Rb Cs	Elektrode	Int. St.	Puffer			
GOLDSCHMIDT 1933	3232	—	—	4201 4555	Loch	—	8-10 A		Rb/Cs-Sulfate, Li-Karbonat	
	15			65 75						
ERÁMETSÁ 1941	—	—	—	7800 8521	Loch	BaCO ₃ NaCl	8-9 A	120"	Pollucit + Zumi- sungen	
				~65 ~10						
BOROWIK 1957	6706	—	—	7800 8521	Loch	—	7 A	300"		
	0,5			500 100						
GADOMSKI 1958	3232	—	—	4201 4555	Loch	Na ₂ CO ₃	3 A	120"	Lepidolit	Fe-Korrektur für Rb nach AHRENS 1946
				Musk. 100 Biotit 300						
SCHWANDER 1960	IS	3302	4044	—	Pressl.	Li ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃	12 A	120"	Internationale Standards	Stallwood Jet mit 5 l CO ₂ /Min.
		0,1 %	0,6 %							
SHAW 1960	6707	6160	6438	7800 IS	Loch	Cs ₂ CO ₃	5 A	100"	Intern. Stand. + Zumischungen	Stallwood Jet mit 4 l Luft/Min.
ANNELL 1964	6707	—	—	7800 8521	Loch	K ₂ CO ₃	5/15 A	90/ 120"	Intern. Stand. + Zumischungen	getrennte Arbeitsgänge
	4			20 1						
TURNNEY 1966	6707	—	IS	7800 8521	Loch	K CaF ₂	7,5 A		Synthetische Standards	3fach. Abbrand. K (= IS) als bekannt vorausgesetzt
	0,1			0,1 0,1						
TAKAGI 1962	—	—	—	—	Loch	CaCO ₃			Lepidolit, Bio- tit + Zumischung	
				5291 5292						
Vorliegender Bericht	6707	8183	7699	7800 8521	Pressl.	CaCO ₃ CaCO ₃	12 A	2 · 90"	Internationale Standards	Stallwood Jet mit 5 l CO ₂ /Min. Dopp. Abbrand
	5	0,1 %	0,1 %	100 50						

Die Angaben in der Rubrik „analysierte Elemente“ beziehen sich auf die verwendeten Analysenlinien (Å); die darunter vermerkten Zahlen beziehen sich auf die untere Nachweisbarkeitsgrenze in ppm, wo nicht anders angegeben.

Cäsium ist mit dem beschriebenen Verfahren grundsätzlich bestimmbar. Mangels geeigneter Eichproben wurde keine Eichkurve aufgenommen. Versuche mit Zumischungen von CsCl zeigten, dass die Cs-Linie bei 8521 Å brauchbar ist, aber bei sehr hohen Eisengehalten trotz Gelbfiltern durch Fe 4260,5 (II) beeinträchtigt wird. Eine Korrektur mittels der nahen, gleich empfindlichen Eisenlinie bei 4250,8 (II) ist ohne weiteres denkbar. Die Linien bei 8079, 7944 etc. treten auch bei Gehalten von einigen Prozenten Cs₂O nicht auf.

Fluor wird selten spektralanalytisch bestimmt (vgl. TAKAGI, 1962). In der vorliegenden Arbeit wurde nach der Empfehlung von AHRENS (1961) die CaF-Bandenlinie bei 6064 Å verwendet; die untere Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei 0,1% F, vgl. auch Fig. 5e.

Tabelle 5. *Technische Daten*

Spektrograph	1,5 m Jaco-Wadsworth Gitterspektrograph, Modell 7808 Dispersion in der 1. Ordnung 10,8 Å/mm Bereich in der 1. Ordnung 4200 bis 9600 Å Spalt: 40 Mikron; 7-Stufenfilter vor Spalt Filter: helles Omag-Gelbfilter vor Spalt, absorbiert bis 4100 Å, dunkle Gelbfilter bei 7450 bis 8000 Å und 8150 bis 8600 Å
Anregung	RSV-Gerät, Typ FES 4 GTT 5, stromstabilisiert Abreissbogen: Brennzeit 0,08 sec, Brennpause 0,08 sec, Strom 12 A Abbrandzeit: 2 mal 90 sec (Doppelbelichtung)
Probe	Pressling: 6 mm Ø, ca. 3 mm hoch; Pressdruck 3 t/cm ² Substanz: analysenfein gemahlen; 1 h bei 1000°C geglüht Zusätze: Silberpulver, purum, CaCO ₃ per anal. als Puffer, bzw. Internal Standard Graphit Typ RW-A (Ringsdorffwerke), Press- Sitz in Metallhalter anodische Anregung Stabilisierung: Stallwood Air Jet mit 5 l gereinigtem CO ₂ /min. Gegenelektrode: Kohle Typ RW-2, zugespitzt 60° Elektrodenabstand: 4 mm
Auswertung	Zeiss-Schnellphotometer II
Film	Kodak Infrarotfilm IR 401, 35 mm Entwickler: Kodak Microdol-X, 9 min., 20°C, bewegt
Analysenlinien	Li 8126,5 Å und 6707,8 Å Na 8183,3 und 5895,9 K 7699,0 und 4044,1 (II) Rb 7800,2 und 7947,6 Cs 8521,1 CaF 6064 Ca 6499,6

Mit der beschriebenen Methode wurden bisher etwa 100 Mineralien und Gesteine untersucht. Die relativen Fehler liegen — je nach Konzentrationsbereich und Element — zwischen 5 und 15% ($\pm 5\frac{1}{2}\%$ bei

100 ppm Li; $\pm 10\%$ bei 500 ppm Rb); wie eingangs erwähnt, wird die Einfachheit und Schnelligkeit des Verfahrens mit einer gewissen Einbusse an Genauigkeit (und zwar besonders bei Na und K) erkauft. Die Resultate sind indessen ermutigend und die Arbeiten sollen weitergeführt werden. Hierüber wird später berichtet werden.

Der Autor dankt dem Vorsteher des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Basel, Herrn Prof. Dr. E. Wenk für die Möglichkeit, Arbeitszeit und Mittel für die Bearbeitung des gestellten Problems einzusetzen; ferner ist er dem Leiter des geochemischen Labors, Herrn Prof. Dr. H. Schwander für zahlreiche wertvolle Hinweise und Anregungen zu grossem Dank verpflichtet. Herr U. Spring besorgte einen Teil der Analysenvorbereitungen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

LITERATUR

- AHRENS, L. H. (1945): Geochemical studies on some of the rarer elements in South African minerals and rocks. II. The geochemical relationship between thallium and rubidium in minerals of igneous origin. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 48, p. 207.
- AHRENS, L. H. and TAYLOR, S. R. (1961): *Spectrochemical Analysis*. 2nd ed. London.
- ANNELL, C. (1964): A spectrographic method for the determination of cesium, rubidium, and lithium in tektites. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 501-B*, p. B 148.
- BOROWIK-ROMANOWA, T. F. und SOSEDKO, A. F. (1957): Gehalte an seltenen Alkalien in Mineralien aus Pegmatitgängen auf der Kolahalbinsel (spektralanalytische Untersuchungen). *Geochimija*, 1957, p. 368.
- ERÄMETSÄ, O., SAHAMA, TH. G. und KANULA, V. (1941): Spektrographische Bestimmungen an Rubidium und Caesium in einigen Finnischen Mineralien und Gesteinen. *Comptes rend. Soc. géol. Finlande*, XV, p. 80.
- GADOMSKI, M. (1958): Rubidium, caesium and thallium in pegmatitic mica minerals. *Archiwum mineral.* XXII, p. 207.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1922/26): Der Stoffwechsel der Erde. *Geochemische Verteilungsgesetze der Erde I—VIII*. *Norske Vidensk. Selsk. Skrifter*. Oslo, Math.-Nat. Kl.
- GOLDSCHMIDT, V. M., BERMAN, H., HAUPTMANN, H. und PETERS, Cl. (1933): Zur Geochemie der Alkalimetalle. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*
- GURNEY, J. J. and ERLANK, A. J. (1966): D. C. arc spectrographic technique for determination of trace amounts of lithium, rubidium, and cesium in silicate rocks. *Anal. Chem.*, 38, p. 1836.
- HARRISON, G. R. (1939): *Wavelength Tables*. New York.
- HEIER, K. S. and ADAMS, J. A. S. (1964): The geochemistry of the alkali metals. In: *Physics and chemistry of the earth 5*. New York.
- KIRCHHOFF, G. und BUNSEN, R. (1861): Chemische Analysen durch Spectralbeobachtungen. *Ann. Phys. u. Chem.*, 113, p. 337.
- RÖSLER, H. J. und LANGE, H. (1965): *Geochemische Tabellen*. Leipzig.

- SCHNEIDERHÖHN, H. (1959): Die Erzlagerstätten der Erde, Band II. Die Pegmatite. Stuttgart.
- SCHWANDER, H. (1960): Neue Anwendungen zur quantitativen spektrochemischen Bestimmung der Hauptkomponenten in Silikatgesteinen und -mineralien (Pressverfahren, Stallwood Jet). Schweiz. Mineral. Petr. Mitt., 40, p. 289.
- SHAW, D. M., WICKREMASINGHE, O. C. and WEBER, J. N. (1960): Spectrochemical determination of lithium, sodium, potassium and rubidium in rocks and minerals using the Stallwood Jet. Anal. Chim. Acta, 22, p. 398.
- STALLWOOD, B. J. (1954): Air cooled electrodes for the spectrochemical analyses of powders. J. Opt. Soc. Am., 44, p. 171.
- STERN, W. B. (1966): Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. Schweiz. Minerals. Petr. Mitt., 46, p. 137.
- STEVENS, R. E. and SCHALLER, W. T. (1942): The rare alkalies in micas. Amer. Mineralogist, 27, p. 525.
- TAKAGI, S. and MAKAMURA, I. (1962): Spectrographical determination of fluorine in mica by the method of an a. c. arc. Spectrochim. Acta, 18, p. 389.
- TUREKIAN, K. K. and WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bull. geol. Soc. America 72, 175.
- VINOGRADOV, A. P. (1962): Die Durchschnittsgehalte der chemischen Elemente in den Hauptarten der Eruptivgesteine. Geochimija 7.
- WENK, E., SCHWANDER, H., HUNZIKER, J. und STERN, W. (1963): Zur Mineralchemie von Biotit in den Tessiner Alpen. Schweiz. Mineral. Petr. Mitt., 43, p. 435.

Manuskript eingegangen am 9. März 1967.