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

Band: 51 (1971)

Heft: 2-3

Artikel: Der Fluorgehalt einiger gesteinsbildender Mineralien aus dem Lepontin

Autor: Vgenopoulos, Andreas G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-39826

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 21.07.2025

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

Der Fluorgehalt einiger gesteinsbildender Mineralien aus dem Lepontin

Von *Andreas G. Vgenopoulos* (Basel) *)

Mit 6 Figuren und 3 Tabellen im Text

Summary

The fluorine content of some rock forming minerals (51 amphiboles, 49 dioctahedral and 83 trioctahedral micas) of the Lepontine Alps has been determined by means of a specially developed distillation technique.

The correlation of fluorine between coexisting mineral pairs is strong (probability > 99%); influence of metamorphic grade on fluorine fractionation has not been detectable.

Inhaltsübersicht

1. Vorwort 362
2. Einleitung und Problemstellung 362
3. Literaturübersicht 363
   3.1. Nass-chemische Analysenverfahren 363
   3.2. Physikalische Analysenverfahren 365
4. Angewandtes Analysenverfahren 365
   4.1. Methodisches 365
   4.2. Arbeitsvorschrift 366
5. Auswertung der Daten 369
   5.1. Variabilität und Konzentrationshäufigkeit des Fluors 372
   5.2. Korrelation des Fluors mit den chemischen Hauptkomponenten 373
   5.3. Fluorgehalte koexistierender Mineralien 375
   5.4. Fluorabgabe der Glimmer und Hornblenden 378
      5.4.1. Temperversuche 378
      5.4.2. Fluorabgabe in wässrigem Milieu bei Zimmertemperatur 378
6. Zusammenfassung 380
7. Literatur 381

---

*) Mineralogisch-petrographisches Institut, Bernoullianum, 4000 Basel. Gegenwärtige Adresse: Industrie Ministerium, Institut for Geological and Subsurface Research, Veranzerou 34, Athen.

1. VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen von Forschungsprojekten des Mineralogischen Institutes der Universität Basel und wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schwander durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Wenk danke ich für die Einführung in Vorlesungen, Praktika und Exkursionen, sowie für sein persönliches Interesse an meiner Arbeit. Prof. Dr. P. Bearth danke ich für die Einführung in die Petrographie, Prof. Dr. H. Schwander für die Einführung in die Geochemie, für seine grosse Hilfe bei allen methodischen Problemen und für die Besprechung und Klarlegung der erhaltenen Resultate. Dr. W. Stern danke ich für die allseitige Hilfe und für seine besonderen Bemühungen beim Auswerten und Korrigieren der Texte; den im Labor Arbeitenden, u. a. H. Hänni, für die Separation einiger Mineralien, P.-D. Dr. V. Trommsdorff und Dr. A. Steck für die Hilfe in Praktika, R. Wetzel für die Besprechung meiner Resultate, sowie den Kollegen R. Schedler, P. Moticska, J. Arnoth, K. Schmidt und J. Hansen.

Herrn E. Glauser danke ich für die Herstellung der elektrischen Einrichtungen zur verwendeten Destillationsapparatur. Den Herren P.-D. Dr. G. Seiler, P.-D. Dr. Th. Kaden und Dr. E. Class vom Institut für Anorganische Chemie danke ich für die Erlaubnis, Spektralphotometer und Destillationsapparaturen benützen zu dürfen, um verschiedene Bestimmungsmethoden zu testen.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich für die moralische und finanzielle Beihilfe und meiner Verlobten B. Flubacher für die Hilfe bei sprachlichen Schwierigkeiten und für die Reinschrift des Manuskriptes. Das Studium wurde durch die kantonale Stipendienkommission für ausländische Studierende mitfinanziert; auch ihr gilt mein herzlicher Dank.

2. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bis heute ist ein sehr umfangreiches Datenmaterial an chemischen Analysen silikatischer Gesteine und Mineralien veröffentlicht worden. Auffällig ist jedoch das häufige Fehlen von Angaben über den Fluorgehalt, obwohl eine recht umfangreiche Literatur über quantitative Fluorbestimmung vorliegt. Im Falle der Silikate ist es offenbar schwierig, Fluor vollkommen in Lösung zu bringen und ferner den Einfluss von Störionen bei der Bestimmung des Fluors auszuschalten.

In den letzten Jahren wurden am Mineralogischen Institut der Universität Basel serienmässige Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralien der Tessiner Region ausgeführt, insbesondere an Glimmern und Hornblenden (vgl. Wenk et al., 1963, und Schwander et al., 1968). Es ging hierbei vor allem darum, den Zusammenhang zwischen Mineral- und Gesteinschemismus einerseits und den Einfluss der alpinen Metamorphose auf den Mineralchemismus andererseits zu studieren.

Bei diesen Überlegungen spielt das Verhalten der leichtflüchtigen Bestandteile der untersuchten Silikate eine besondere Rolle. Bis heute fehlten jedoch die nötigen Angaben über den Anteil des Fluors an den leichtflüchtigen Bestandteilen. Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, erstens

auf Grund der zugänglichen Literatur ein brauchbares Analysenverfahren für Fluor in Silikaten auszuarbeiten, zweitens dieses Verfahren auf die bisher vom Mineralogischen Institut in Basel analysierten Silikatminerale anzuwenden, und drittens die gewonnenen Daten mit den bereits vorhandenen chemischen Resultaten und den geologischen Problemen in Beziehung zu bringen.

3. LITERATURÜBERSICHT

3.1. Nass-chemische Analysenverfahren

Jahr	*Autor*	*Anwendung*	*Verfahren*	*Auswertung*	*Störion*
1904	BAUR, E.	Silikate, Fluoride	Destillation	Titration mit NaOH	
1904	TREADWELL, F. P., KOCH, A. A.	Wein, Bier	a) gravimetrisch b) gravimetrisch	als CaF_2 nach Wöhler aus dem Gewichtverlust, nach Fresenius durch Auffangen und Wägen des SiF_4 u. a.	
1908	AMBERG, J., LOEVENHART, A.	Lebensmittel, Wasser	Entfärbung des Na-Salz-Phenolphthalein-Phosphorsäure-Komplexes	kolorimetrisch	ClO_4, SO_4^{2-} PO_4^{3-} u. a.
1908	STEIGER, G.	Gesteine	Entfärbung der Peroxytitansäure-Lösung	kolorimetrisches Eichverfahren	
1911	STARCK, G.	lösliche Fluorverbindungen	gravimetrisch, Trennung des Fluors durch Zugabe von Bleichlorid	als CaF_2	
1912	BIDTEL, E.	fluorhaltige Calcite	Aufschluss mit K-, Na-Karbonat, gravimetrisch	als CaF_2	
1924	SCOTT, W. W.	Alkalifluorid u. CaF_2-ähnliche Mineralien	Trennung mit Calziumazetat	Titration mit Eisenchlorid	
1926	DE BOER, J. H., BASART, J.	komplexe und unlösliche Fluoride	Entfärbung des Zirkon-Alizarin-Reagenzes	spektralphotometrisches Eichverfahren	B, Al, Ti, Sn, Th, Fe
1932	ALLEN, N., FURMAN, N. H.	lösliche Fluoride	gravimetrisch mit Triphenylzinnchlorid $(C_6H_5)_3SnCl$	als Triphenylzinnfluorid $(C_6H_5)_3SnF$ bei $p_H{}^{7-9}$	Karbonate, Kieselsäure u. Phosphate
1933	WINTER, O. B., WILLARD, H. J.	Silikate, Fluoridsalze	Aufschluss mit Na-Karbonat, Destillation mit $HClO_4$ od. H_2SO_4	titrimetrisch mit Thorium-Nitrat $Th(NO_3)4{,}5H_2O$	Al-Salze, Borsäure Silicagel
1946	OVENSTON, T. C. J., PARKER, C. A.	Absorbtion des Fluors von Kryolith in organischen Produkten z. B. Peroxytitansäure	Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$	Titration mit Thoriumnitrat	

Jahr	*Autor*	*Anwendung*	*Verfahren*	*Auswertung*	*Störion*
1946	WILLIAMS, A. H.	Silikate, lösliche Fluoride	Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$	Titration mit Thoriumnitrat	Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-
1947	KORTUEM-SEILER, M.	Wasser	Farbabschwächung des Eisensalizylatkomplexes bei p_H 2,7	spektralphotometrisches Eichverfahren	Phosphate, Sulfate u. a. Salze
1948	SCHUMB, W. C., RADIMER, K. J.	organische Fluorkarbonate	Zersetzung bei hohen Temperaturen	kolorimetrisches Eichverfahren	
1950	ERLER, K.	lösliche Fluoride	Farbabschächung des $Fe^{(III)}$ bromidkomplexes	photometrisches Eichverfahren	Reduktionsmittel, Al
1950	KORITNIG, S.	Gesteine, besonders Silikate	Aufschluss mit Alkalikarbonat, Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$, Entfärbung der Peroxytitansäure	kolorimetrisches Eichverfahren	Kieselsäure, Al
1951	RICHARD, R. R., BALL, F. L., HARRIS, W. W.	schwerflüchtige F-Karbonate	Pyrolyse bei 1100°C. Reagenz: Eisensalicylat	kolorimetrisches Eichverfahren	Reduktionsmittel des Eisens, z. B. Schwefel
1954	MEGREGIAN, S.	wässerige Lösungen	Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$, Zirkon-eriochrom-Cyanin R.	spektralphotometrisches Eichverfahren	Al^{3+}, SO_4^{2-}, Cl, Cr, u. a.
1955	SMITH, O. D., PARKS, TH. D.	Silikate, Pflanzen	Aufschluss mit Na_2CO_3 und MgO, Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$	Titration mit Thoriumnitrat	
1955	GRIMALDI, F. S., INGRAM, B., CUTTITA, F.	Silikate, Elemente der R_2O_3-Gruppe	Aufschluss mit Na_2CO_3, Destillation mit $HClO_4$ oder H_3PO_4	kolorimetrisches Eichverfahren, titrimetrisch mit Thoriumnitrat	
1956	CURRY, R. P., MELLON, M. G.	Wasser	Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$. Reagenz: Molybdänblau	kolorimetrisches Eichverfahren	
1958	BELLACK, E., SCHOUBOE, P. J.	Wasser	Destillation mit $HClO_4$, H_2SO_4 oder Diffusion. Reagenz: Zirkon mit Spadns	kolorimetrisches Eichverfahren	
1958	NIELSEN, H. M.	Vorkommen des Fluors in Spuren in tierischen Organismen	Destillation mit $HClO_4$ od. H_2SO_4 Ionenaustauscher, Eriochrom-Cyanin R., Zirconyl-Nitrat	spektralphotometrisches Eichverfahren	
1958	BERTOLACINI, R. J., BARNEY, J. E.	Silikate, Fluoride	Destillation mit H_2SO_4 Ionenaustauscher. Reagenz: Chloroanilat	kolorimetrisches Eichverfahren	NO_3^-, PO_4^{-3} SO_4^{-2}, Cl^-, u. a.

Jahr	*Autor*	*Anwendung*	*Verfahren*	*Auswertung*	*Störion*
1959	BECHLER, R., LEONARD, M., WEST, T. S.	Organische Verbindungen	Alizarinkomplexon	kolorimetrisches Eichverfahren	Phosphate, Arsenate
1959	FOX, E. J., JACKSON, W. A.	Gesteine, Silikate, Aluminium- u. Eisenerze, Phosphate	Destillation mit $HClO_4$	Titration mit Thoriumnitrat	
1960	HALL, R. J.	Biologisches Material	Diffusion	Titration mit Thoriumnitrat	Cl^-, Br^-
1964	GILLBERG, M.	Ultramafitische Gesteine	Destillation	Titration mit Zirconylnitrat	
1964	SEEL, F., STEIGNER, E., BURGER, I.	Abtrennung F-flüchtiger Säuren, z. B. HF und Ermittlung des Fluorgehaltes von Flussspat	Destillation mit H_3PO_4	Titration mit Kaliumrhodanid	
1968	STUEBER, A. M., HUANG, W. H., JOHNS, W. D.	Granitische Gesteine, Glimmer, Amphibole	Entfärbung des Zirkon-Eriochrom-Cyanin-R-Komplexes	spektralphotometrisches Eichverfahren	

3.2. Physikalische Analysenverfahren

Jahr	*Autor*	*Anwendung*	*Verfahren*	*Auswertung*
1953	ORT, E.	Erdalkalifluoride	Spektrographie	Eichverfahren
1966	BERNSTEIN, F., MATTSON, R. A.	Gesteine	Röntgen-Fluoreszenz	Eichverfahren
1967	STERN, W. B.	Silikate	Spektrographie	Eichverfahren

4. ANGEWANDTES ANALYSENVERFAHREN

4.1. Methodisches

Aus den Literaturangaben ist ersichtlich, dass das silikatische Material aufgeschlossen werden muss, um Fluor in Lösung zu bringen. Es empfiehlt sich weiterhin, aus der Aufschlusslösung das Fluor durch Wasserdampfdestillation im Destillat anzureichern und den Anteil an Fremdionen möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund soll die verwendete Destillationsapparatur gut gereinigt werden können; Versuche mit einer käuflichen Apparatur (Normak, vgl. SEEL, 1964) ergaben infolge wechselnder Fremdionenanteile im Destillat eine ungenügende Reproduzierbarkeit.

Da auf die Reinigung der Apparatur besonderer Wert gelegt werden muss, liessen wir ein Pyrexglasgerät mit geeigneten Spülhahnen bauen (vgl. Fig. 1).

Drei nasschemische Analysenverfahren bieten sich zur Bearbeitung des Destillats an: ein gravimetrisches, ein kolorimetrisches und ein titrimetrisches.

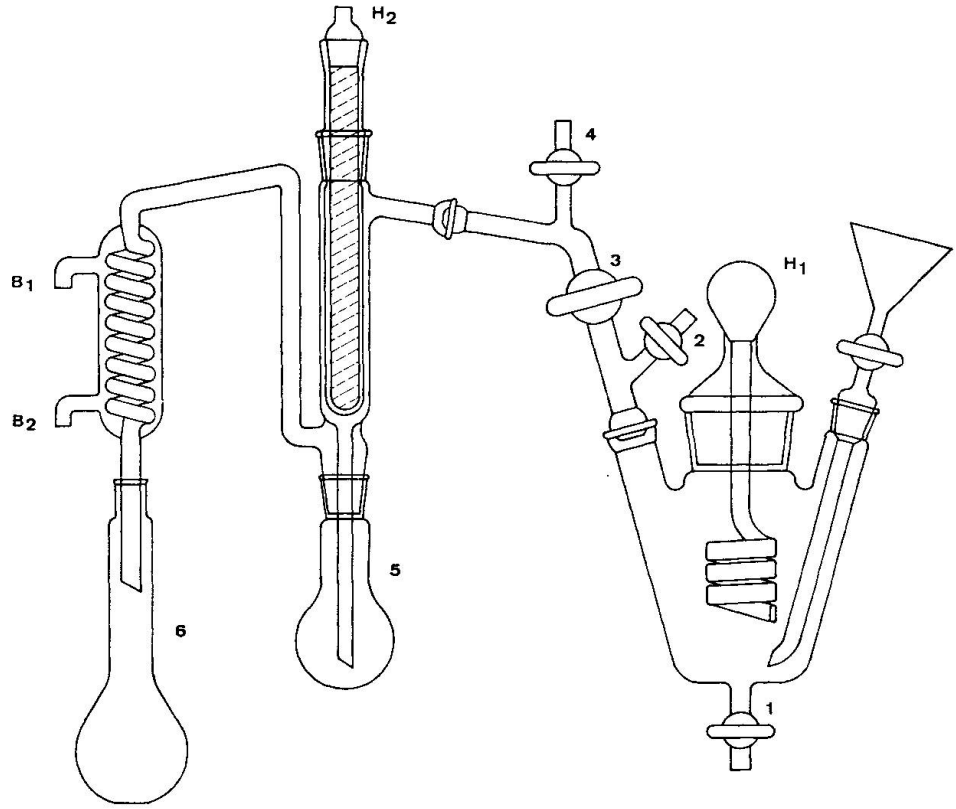

Fig. 1. Destillationsapparatur.

B_1 und B_2 = Kühlwasser-Zu-/Ableitung, H_1 und H_2 = Heizungen, 1–4 = Hahnen, 5 = Destillationskolben, 6 = Destillatkolben.

Das erste Verfahren ist für kleine Fluormengen zu ungenau; das zweite eignet sich grundsätzlich zum Nachweis von Fluor im ppm-Bereich, schied aber in unserem Fall mangels eines genügend empfindlichen Kolorimeters aus.

Die titrimetrische F-Bestimmung erweist sich als möglich, sofern an die Empfindlichkeit keine allerhöchsten Ansprüche gestellt werden (untere Nachweisbarkeitsgrenze etwa 50 ppm). Neben der geringeren Empfindlichkeit besteht ein weiterer Nachteil darin, dass neben Fluor auch gewisse andere eventuell anwesende Ionen wie Chlor mittitriert werden.

4.2. Arbeitsvorschrift

Bei mittleren Fluorgehalten (500 bis 5000 ppm) werden 100 mg Substanz mit 600 mg KOH im Platintiegel geschmolzen und mit 5 ml destilliertem Wasser im Pt-Tiegel aufgekocht. Bei höheren, bzw. niedrigeren Fluorkonzentrationen muss die Substanzeinwaage reduziert, bzw. vergrössert werden.

Die alkalische Aufschlusslösung wird mit 25 ml konz. H_3PO_4 p. a. versetzt und in den Destillierkolben eingebracht. Es ist selbstverständlich, dass der Reinheitsgrad des verwendeten destillierten Wassers hoch sein muss: einfache

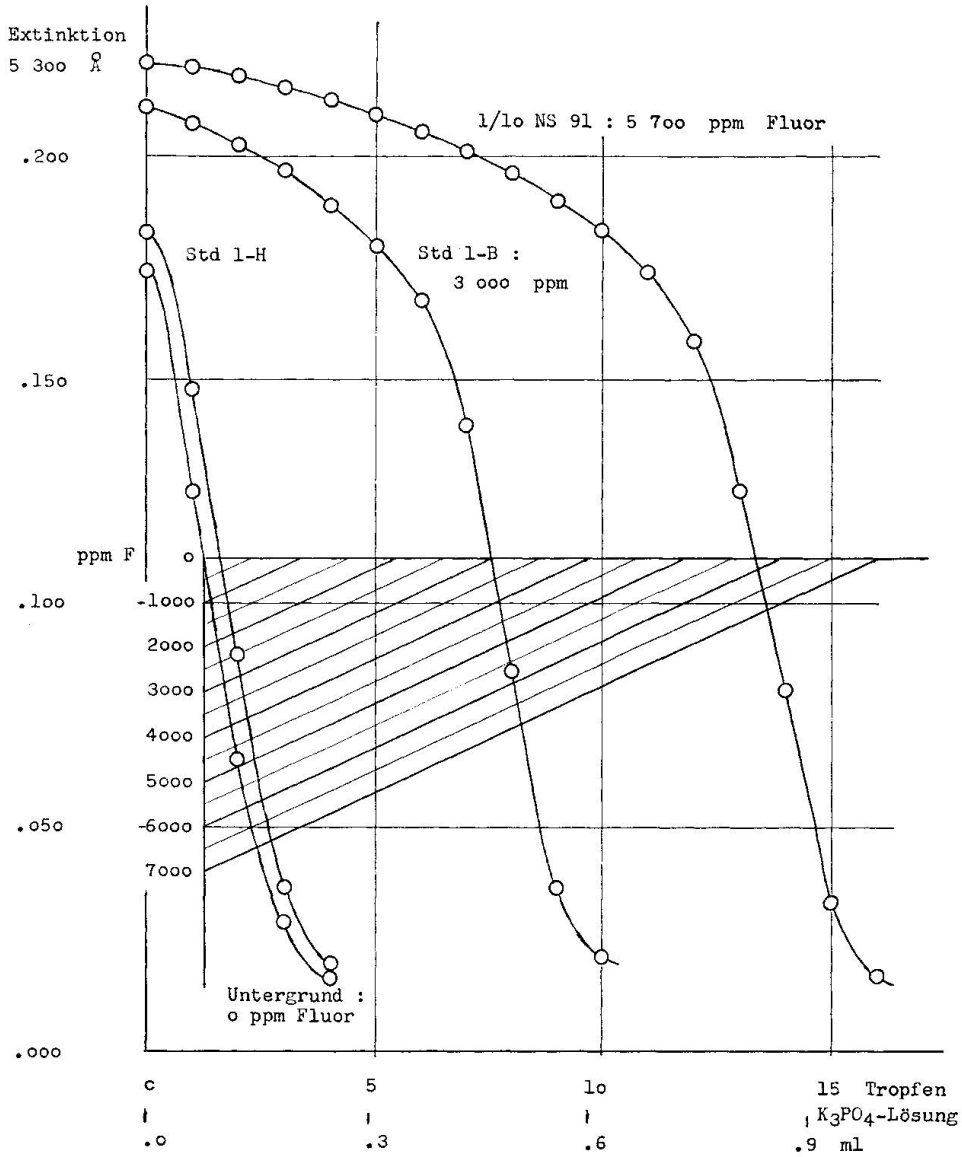

Fig. 2. Extinktionsverlauf.

Tabelle 1. *Fluorwerte einiger Gesteins- und Mineralstandards*

Standard	empfohlener Literaturwert in ppm	Bereich	gefundener Wert, in ppm einfacher Aufschluss	doppelter Aufschluss
G-1	700	620– 705	640	880
T-1	450	450– 800	350	860
W-1	185	170– 200	300	—
G-2	1360	500–2000	1420	1450
GSP-1	3820	1900–4000	4000	4000
AGV-1	450	400– 500	410	—
BCR-1	500	485– 500	400	—
PCC-1	<50	12	50	50
Std 1-B	3000	(Biotit)	2400	3000
Std 1-H	100	(Hornblende)	50	50
NS 91	57200	(Opalglas)	16000	57000

Destillation in Kupferkessel mit anschliessender Nachreinigung im Kationen/Anionenaustauscher.

Die Destillationsapparatur muss vor jedem Gebrauch mit destilliertem Wasser vollständig ausgespült und mit einer Leerdestillation geprüft werden.

Es erwies sich weiterhin als nützlich, das destillierte Wasser im Dampferzeuger mittels NaOH leicht alkalisch zu machen, um eventuell vorhandene flüchtige, störende Verbindungen zurückzuhalten.

Im eigentlichen Destillierkolben wird die phosphorsaure Aufschlusslösung bei ca. 180°C destilliert, wobei das Destillat jeweils auf 200 ml beschränkt bleibt.

Das Destillatvolumen muss konstant gehalten werden, weil die im ppm-Bereich vorhandenen Verunreinigungen der Phosphorsäure – welche im Destillierkolben im Überschuss vorhanden ist – teilweise mitdestilliert werden und eine Erhöhung des Nullpegels verursachen. So kann beobachtet werden, dass dieser Nullpegel von Lieferung zu Lieferung der Phosphorsäure variiert.

Sinnvollerweise wäre nun das schwach saure Destillat mit einem empfindlichen pH-Meter untersucht worden (entweder direkte pH-Messung mit Fluorelektroden, oder potentiometrische Säure/Lauge-Titration); mangels eines solchen zogen wir jedoch die Titration mit 0,007 n $K_3PO_4 \cdot 3\ H_2O$-Lösung unter Verwendung einer konstanten Menge Methylrot als Indikator vor. Der Indikator wurde nach Kolthoff (1928) hergestellt. Für die Titration wurde eine Mikrobürette mit einer 0,02-ml-Einteilung verwendet. Eine Bürette mit feinerer Einteilung würde zwar die Ablesegenauigkeit erhöhen, gleichzeitig aber auch die Handhabung erschweren.

Für kleine Fluorgehalte im ppm-Bereich sieht man sich vor das Problem gestellt, bei genügend grossem Titrationsvolumen einen scharfen Farbumschlag zu erreichen. Um den Umschlagspunkt massanalytisch besser erfassen zu können, setzten wir ein zur Verfügung stehendes Bausch-&-Lomb-Kolorimeter-Spectronic-20 ein. Hierbei wurde so vorgegangen, dass in der Nähe des Umschlagpunktes nach jedem zugefügten Tropfen Titrierlösung die Extinktion des Destillats bei 5300 Å gemessen wurde; aus der maximalen Extinktionsänderung wird auf den Titrationsendpunkt geschlossen. Der Extinktionsverlauf ist aus Fig. 2 ersichtlich. Auf Grund dieses Kurvenverlaufes kann die relative Streuung mit etwa ± 60 bis 100 ppm (für niedrige, bzw. höhere Gehalte) angegeben werden. Diese Genauigkeit erachten wir zunächst als genügend, um so mehr als der Absolutfehler bei doppeltem Aufschluss (basischer und nachfolgender saurer Aufschluss) vernachlässigbar ist.

Eine Übersicht über gefundene Fluorwerte (nach einfachem, bzw. doppeltem Aufschluss gewonnen) und empfohlene Literaturwerte gibt Tab. 1.

Zu erwähnen ist, dass die empfohlenen Literaturwerte zum Teil mit einem recht beträchtlichen Analysenfehler behaftet sind, vgl. Fleischer (1969), Flanagan (1969).

5. AUSWERTUNG DER DATEN

Eine Übersicht über die gefundenen Fluorkonzentrationen von Mineralien und Gesteinen aus dem Lepontin gibt Tab. 2. Die Fundpunkte der analysierten Proben sind auf Fig. 3 zusammengestellt.

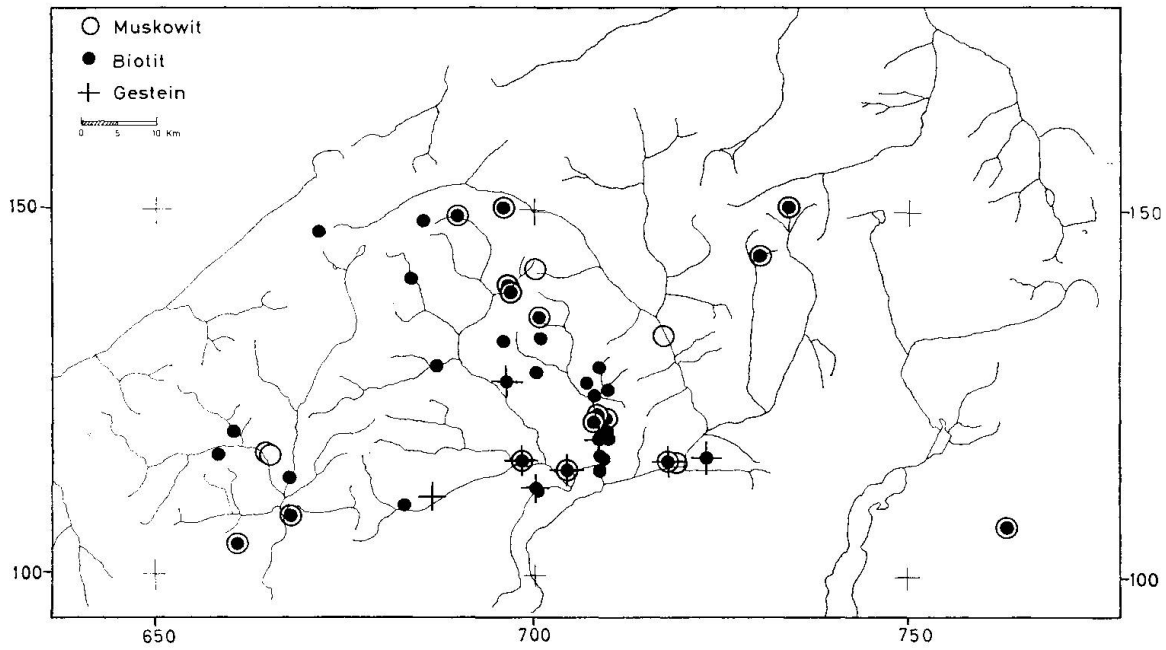

Fig. 3a. Fundortkarte. Glimmer und Gesteine.

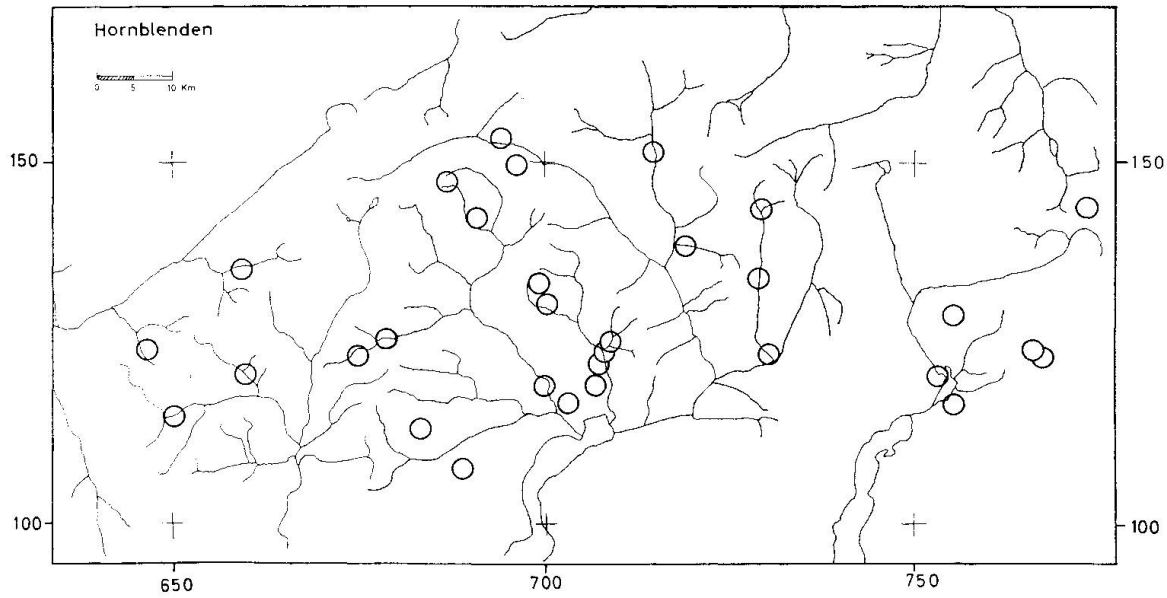

Fig. 3b. Fundortkarte. Hornblenden.

Tabelle 2. *Fluorkonzentrationen von Muskowiten, Biotiten und Hornblenden im Lepontin*

No.	Gestein	Glimmer diokta-edrisch	Glimmer triokta-edrisch	Horn-blende	Varia	Koordinaten
As 912	—	—	—	50	—	658.6/135.6
As 941	—	—	—	750	—	650.15/115.1
Bav. 17	—	—	11700	—	—	45° 55′/3° 58½′
Bedr 29	—	1550	6500	—	—	695.2/151.75
Bedr 107a	—	1475	2490	—	—	675.1/147.95
Blen 48b	—	—	—	575	—	717.7/137.3
Blen 49	—	—	5200	—	—	719.5/141.0
Bni 176	—	—	—	50	—	786.15/141.2
Bni 258	—	—	—	1400	—	775.35/143.85
Brg. 41	—	3650	3100	—	—	763.29/134.15
Brg. 50	—	650	2800	—	—	762.65/131.8
Brg. 75 (I Anreich.)	—	—	—	515	—	776.15/135.7
Brg. 75 (II Anreich.)	—	—	—	550	—	idem
Brg. Granit	—	1200	3215	—	—	—
Brg. Pegm.	—	900	2250	—	—	—
Brg. Salband Pegm.	—	225	2150	—	—	—
C 17	—	2100	—	—	—	719.1/115.7
Cal 25	—	—	1125	190	—	729.8/143.45
Cal 26	—	675	2950	—	—	729.8/143.6
Cal 29	—	—	—	185	—	729.31/134.8
Cal 30	—	—	2100	175	—	730.7/123.64
Chr.-Sand (Norw.)	—	—	10700	—	—	—
Corno 11a	—	—	5800	—	—	671.35/146.9
CT 22d	—	775	3300	—	—	703.2/146.0
Fa 4a	—	1035	—	—	—	664.6/116.4
Fa 4b	—	1055	—	—	—	idem
Fa 6a	—	1150	—	—	—	idem
Fa 6b	—	1110	—	—	—	idem
Finero	—	—	—	50	—	689.2/107.52
FK 226	—	825	2900	—	—	697.47/139.86
FK 227	—	725	2025	—	—	697.25/139.75
FK 644	—	—	—	925	—	691.0/142.7
Gli 1 (1,0)*)	—	2150	—	—	—	766.85/132.5
Gli 11	—	3850	12000	—	—	734.05/153.75
Ha 198	—	800	2150	—	—	674.7/140.0
Ha 199	—	825	2075	—	—	idem
Hu 1015	—	—	—	1650	—	675.2/123.4
Hu 1026 I	—	—	—	50	—	678.7/125.5
Hu 1026 eI	—	—	—	50	—	idem
Hu 1026 II	—	—	—	50	—	idem
Hu 1026 eII	—	—	—	50	—	idem
Hu 1164d	—	—	—	275	—	678.1/124.9
Hu 1170	—	—	—	50	—	678.8/125.8
Hu 1170a3	—	—	—	420	—	idem
Hu 1170a3 II	—	—	—	440	—	678.8/125.8
Hu 1202	—	—	—	50	—	674.7/123.4
Hu 1202a	—	—	—	700	—	idem
Hu 1206a I	—	—	—	50	—	idem
Hust 899	—	—	3300	—	—	687.3/128.6
Hust 900	—	—	3250	—	—	683.95/140.45
Hust 923	—	—	12600	—	—	685.4/148.2
KAW 82	—	2675	6100	—	—	Gn Groppo
KAW 83	—	2125	5700	—	—	Beura
KAW 140	—	2750	7800	—	—	Chiggiognua

*) Die Werte in Klammern geben die Stromstärke in A an, bei welcher die betreffende Mineralfraktion im Franz-Isodynamic-Separator getrennt wurde.

No.	Gestein	Glimmer dioktaedrisch	Glimmer trioktaedrisch	Hornblende	Varia	Koordinaten
KAW 159	—	1200	3075	—	—	Gondo
KAW 160	—	925	3025	—	—	Kaserne
KAW 165	—	2650	9100	—	—	Eistengneis
KAW 203	—	2470	5150	—	—	Fibbia
KAW 207	—	5980	19580	—	—	Binntal
KAW 553	—	2350	4150	—	—	Coderagranit
Luk 8b	—	980	4300	—	—	703.8/159.7
Luk 24	—	—	1050	50	—	714.95/151.5
Luk 25	—	685	2955	—	—	711.9/135.35
Mas 9z	—	—	—	50	50 (Pyr)	766.05/124.2
Mas 19	—	—	2125	1650	—	767.15/123.45
Mera 33a	—	—	—	75	—	750.55/129.1
Mera 34	—	—	2375	1250	—	754.9/176.55
Mera 40	—	—	—	6000 (Trem)	—	753.15/120.1
Mis 52b	—	—	—	525	—	734.55/145.1
Mis 52c	—	—	—	510	—	idem
Mto 796	—	800	4150	—	—	689.80/149.00
Mto 798b	—	—	1850	490	—	687.3/147.6
Mto 823	—	—	—	275	—	694.8/145.35
NBS 183	—	—	54950	—	—	—
PB 1536	—	100	—	—	—	631.1/96.05
Pior 9	—	—	2180	750	—	694/153.5
P.K 834	—	—	—	50	—	683.1/113.45
Riv 17	—	—	—	595	—	722.7/119.85
ShlzA 22	—	—	—	810	—	707.8/124.1
Spl 22	—	—	3750	—	—	656.75/121.7
Spl 33a	—	—	7400	—	—	650.2/116.35
Spl 125	—	—	—	400	—	646.39/124.1
Spluga 11d	—	—	—	900	—	747.4/132.15
Sponda III	—	575	—	—	—	702.5/142.0
Toce 23c	—	—	2825	—	—	667.2/113.38
Toce 59	—	175 (b)	2200 (c)	—	—	660.95/103.75
Toce 82c	—	4000	15250	—	80 (Be)	677.8/106.7
Toce 82c	—	—	—	—	50 (Fsp)	idem
Toce 82c	—	—	—	—	50 (Gr)	idem
Toce 82c	—	—	—	—	50 (Qz)	idem
TV 116	—	—	—	75 (Trem)	—	697.2/148.8
Varzo 6	—	—	650	50 (Strst)	—	660.2/119.9
Varzo 7	—	—	—	1650 (Strst)	—	660.2/119.9
Vz 75	—	—	2925	—	—	700.6/132.4
Vz 201	—	—	3900	—	—	706.55/126.5
Vz 250	—	—	7250	—	—	708.9/115.9
Vz 255	—	—	5825	—	—	708.7/128.35
Vz 280b	—	—	3850	—	—	696.3/132.0
Vz 297	—	2175	6625	—	50 (Be)	708.45/122.9
Vz 297	—	—	—	—	75 (Fsp)	idem
Vz 297	—	—	—	—	50 (Gr)	idem
Vz 297	—	—	—	—	2550 (Tu)	idem
Vz 298	—	—	7050	—	—	708.6/124.5
Vz 394	—	—	1250	65 (Strst)	—	702.6/129.2
Vz 428	—	—	1125	50	—	709.65/118.63
Vz 431	—	—	4300	—	—	708.9/116.6
Vz 432	—	—	5400	—	—	708.8/116.4
Vz 477	—	(a) 6700 (1,6)	14850 (b)	—	450 (Fsp)	708.45/122.9
Vz 477	—	(a) 7450 (1,4)	—	—	50 (Gr)	idem
Vz 477	—	—	—	—	50 (Qz)	idem
Vz 500a	—	—	2400	—	—	709.5/117.97
Vz 501	—	5150 (1,2)	9850 (0,5)	—	—	708.6/122.95
Vz 501	—	5350 (1,6)	—	—	—	idem

No.	Gestein	Glimmer dioktaedrisch	Glimmer trioktaedrisch	Hornblende	Varia	Koordinaten
Vz 631	—	—	—	50	—	707.1/122.3
Vz 673	—	—	—	690	—	699.8/133.8
Vz 690	—	685	2925	—	—	701.2/135.35
Vz 691	—	1120	4825	—	50 (Cord)	701.4/135.3
Vz 691	—	—	—	—	50 (Di)	idem
WS π 31a**)	655	1010	3525	—	—	704.27/114.87
WS π 31b**)	995	1525	4590	—	—	idem
WS π 33a	75	—	—	—	—	686.65/110.075
WS π 33b	735	—	—	—	—	idem
WS π 36a	75	—	3200	—	—	696.575/126.50
WS π 36b	—		3750	—	—	idem
WS π 36c	650	—	3125	—	—	idem
WS π 40a	100	—	2025	—	—	700.55/111.90
WS π 40b	925	—	2800	—	—	idem
WS π 41a	—	—	3200	—	—	idem
WS π 41b	—	—	3200	—	—	idem
WS π 43a	425	1650	4775	—	—	698.50/115.55
WS π 43b	410	1675	4650	—	—	698.50/115.55
WS π 56a	200	—	4700	—	—	722.72/116.20
WS π 56b	—	—	3160	—	—	idem
WS π 64a	575	—	7450	—	—	717.85/115.10
WS π 64b	500	2550	7350	—	—	idem
WS π 66a	392	—	4030	—	—	708.60/118.50
WS π 66b	1325	—	3215	—	—	idem
Wurz 138	—	—	3475	1500	—	700.1/119.45
Wurz 150	—	—	—	525	—	703.3/116.9
20.7.69.01	—	—	—	550	—	729.95/119.9
22.7.69.02	—	—	—	540	—	736.45/130.30

**) a: Pegmatit (vgl. Diss. W. Stern). b, c: Nebengestein.

5.1. Variabilität und Konzentrationshäufigkeit des Fluors

Die Variabilität des Fluors in ausgewählten Mineralien des Lepontins ist aus Fig. 4a bis c ersichtlich. Es zeigt sich, dass Muskowite[1]) im allgemeinen fluorärmer sind als die Biotite derselben Region, während die untersuchten Hornblenden fluorärmer sind als die Glimmer. Andere untersuchte gesteinsbildende Mineralien wie Beryll, Feldspäte, Granat, Cordierit, Disthen und Quarz erwiesen sich als praktisch fluorlos (< 100 ppm F), so dass in den betreffenden metamorphen Gesteinen (neben allfällig vorhandenem Fluorit oder Apatit zum Beispiel) Glimmer die Hauptfluorträger zu sein scheinen, obwohl sie generell nicht die hohen, von anderen Fundorten in der Literatur erwähnten Fluorkonzentrationen aufweisen.

Inwiefern die geschilderten Verhältnisse nur für ein metamorphes Gebiet gelten, bleibe dahingestellt.

---

[1]) Unter „Muskowit" verstehen wir hier dioktaedrischen, unter „Biotit" trioktaedrischen Glimmer.

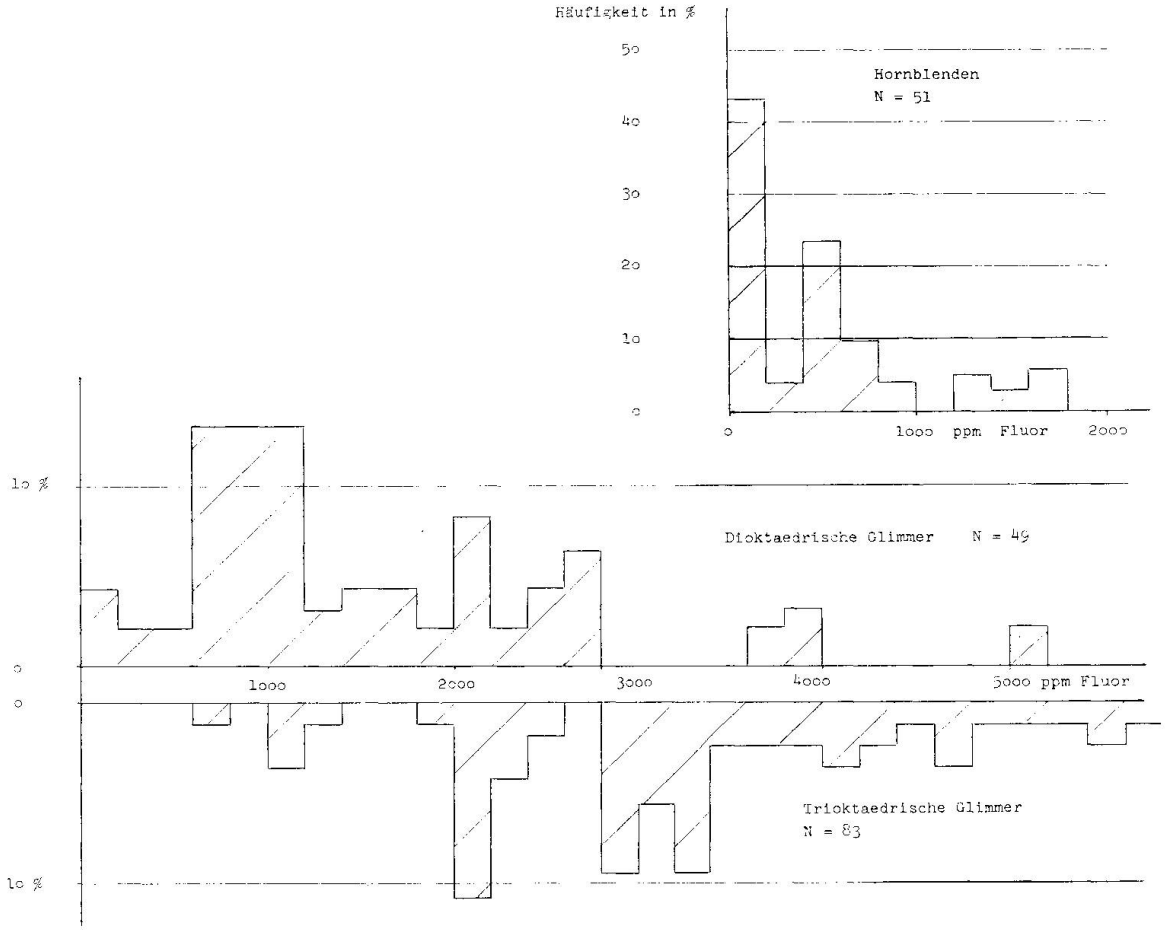

Fig. 4a. Häufigkeitsverteilung von Fluor in einigen Mineralien des Lepontins. Histogramm.

5.2. Korrelation des Fluors mit chemischen Hauptkomponenten

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Fluorgehalt einerseits und den übrigen chemischen Hauptkomponenten andererseits konnte bei den untersuchten Proben vor allem im Falle des Fe^{+3} festgestellt werden – im Gegensatz zu den Beobachtungen von LEELANANDAM (1969), der in charnockitischen Biotiten eine lineare Beziehung zwischen Fluorkonzentration und SiO_2-Gehalt postuliert.

Auf Tab. 3a sind die Korrelationskoeffizienten r von Fluor gegen die chemischen Hauptkomponenten, nach Mineralgruppen gesondert, dargestellt. Die Ausrechnung erfolgte mittels eines programmierbaren Tischrechners (Diehl-Combitron S mit Sonderprogramm und Dilector). Auffällig ist die enge Korrelation von Fluor und Fe^{+3} der koexistierenden Muskowite und Biotite sowie – in weniger ausgeprägtem Masse – der Hornblenden. Unter Berücksichtigung von N ergibt sich eine zum Teil sehr hohe Wahrscheinlichkeit der Korrelation von über 95% (vgl. Tabellen in MARSAL 1967, bzw. Documenta Geigy), siehe Tab. 3b. Zu erwähnen bleibt, dass aus den Literaturdaten verschiedener Pro-

Tabelle 3a. *Übersicht über die Korrelationskoeffizienten von Fluor/chem. Hauptkomponenten einiger Mineralien aus dem Lepontin*

		F/SiO_2	F/Al_2O_3	F/Fe_2O_3	F/FeO	F/$Fe_2O_{3\,tot}$	F/MnO	F/MgO	F/CaO	F/Na_2O	F/K_2O	F/TiO_2	F/H_2O	F/F
Muskowit koexist. mit Biotit	r	−0,0866	−0,0796	0,4624	0,4301	0,5154	0,1532	0,2329	−0,1136	−0,3559	−0,3447	−0,1884	−0,0964	0,8630
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
Biotit koexist. mit Muskowit	r	−0,0128	−0,3980	0,4569	−0,0570	0,1577	0,2380	0,0587	−0,0296	0,0315	0,0966	−0,2571	−0,0637	
	N	31	31	30	30	30	31	31	31	30	30	30	30	
Biotit koexist. mit Hornbl.	r	−0,1942	0,3735	0,2328	0,2622	0,2610	0,1665	−0,3037	0,2232	0,4177	0,1550	0,6349	−0,1819	0,7877
	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Biotit koexist. mit Muskowit u. Hornbl.	r	−0,0679	−0,0899	0,4486	0,2140		0,4437	−0,2752	−0,1579	−0,0745	0,0867	−0,0561	0,0203	
	N	43	43	42	42		43	43	43	42	42	42	42	
Hornbl. koexist. mit Biotit	r	−0,3888	0,3890	0,6281	0,2845	0,3237	0,4388	−0,4671	0,2219	0,1065	0,5260	0,2603	0,1286	
	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
Muskowit alle	r		−0,0478	0,3382	0,5024	0,4539				−0,2516	0,2084			
	N		39	39	39	39				39	39			
Biotit alle	r		0,0393	0,2018		0,1430	0,3123	−0,2674		−0,0591		−0,1563		
	N		72	71		71	71	72		71		71		
Hornbl. alle	r	0,0097	−0,0697	0,2216		−0,0139	0,3949	−0,1461			0,2561			
	N	43	43	43		43	43	43			43			

r = Korrelationskoeffizient N = Anzahl Fälle

Tabelle 3b. *Korrelationswahrscheinlichkeit* (Wahrscheinlichkeiten < 90% sind weggelassen)

	F/Al_2O_3	F/Fe_2O_3	F/FeO	F/Fe_2O_3*	F/MnO	F/MgO	F/Na_2O	F/K_2O	F/TiO_2	F/F
Muskowit, alle Werte		96	>99	99						
Biotit, alle Werte		91			99	97				
Hornblende, alle Werte					99					
Muskowit, koexistierend mit Biotit		99	98	99			95	94		>99
Biotit, koexistierend mit Muskowit	97	99								
Biotit, koexistierend mit Hornblende									97	≫99
Biotit, koexistierend mit Muskowit oder Hornblende		>99			>99					
Hornblende, koexistierend mit Biotit		96						92		

*) Totaleisen als Fe_2O_3.

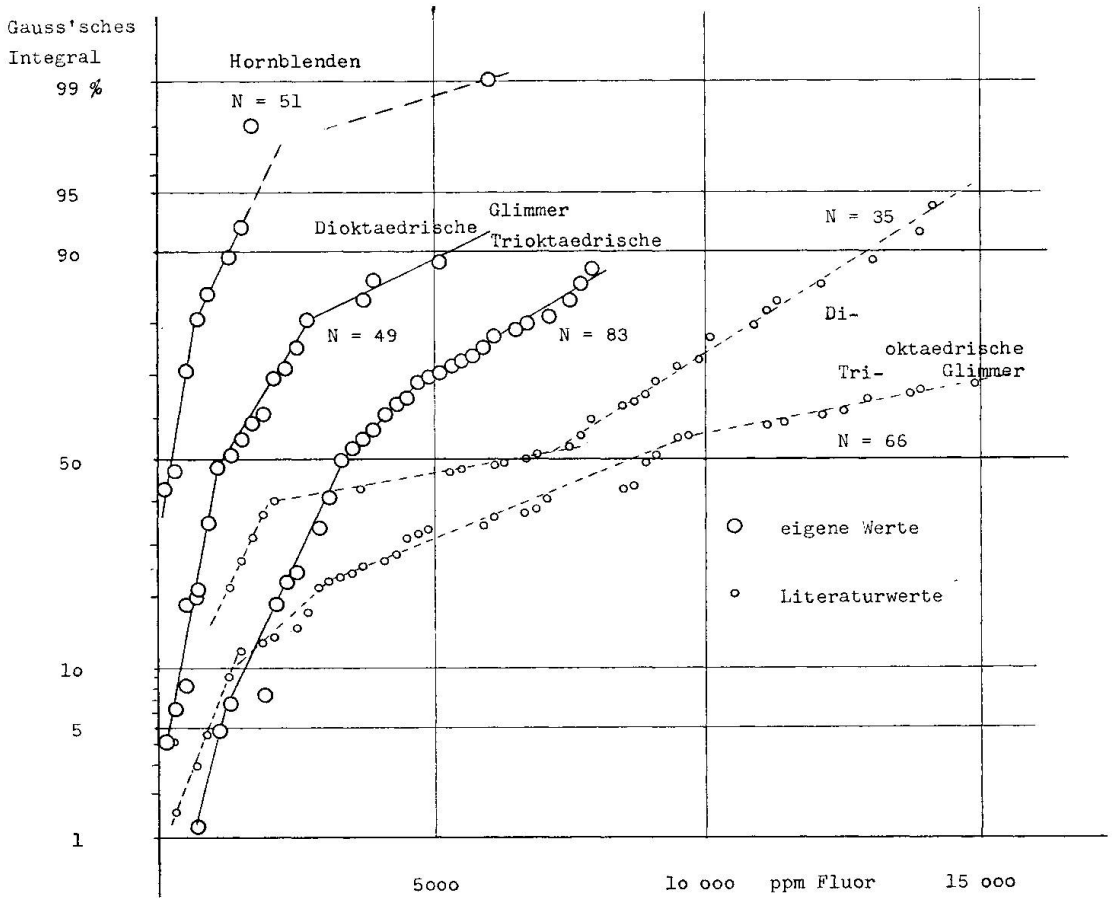

Fig. 4b. Häufigkeitsverteilung des Fluors. Gausssches Integral / linear.

venienz (nach FOSTER, 1964) kein analoges Bild gewonnen werden kann. Eine plausible Erklärung für die erwähnte Korrelation liegt nicht auf der Hand; die Möglichkeit, dass Fluor oxidativ wirkt, entfällt in metamorphen Mineralparagenesen mit aller Wahrscheinlichkeit, da bei metamorphen Prozessen kaum F_2 in elementarer Form aktiv wird. Allenfalls muss eine katalytische Wirkung des Fluors in Betracht gezogen werden.

5.3. Fluorgehalte koexistierender Mineralien

Die Verteilungsverhältnisse von Elementen zwischen koexistierenden[2]) Mineralien sind vielfach (u. a. KRETZ, 1960, SAXENA, 1966, 1968) zur Gewinnung genetischer Kriterien herangezogen worden.

Den meisten dieser Arbeiten gemeinsam ist der Umstand, dass die untersuchten Mineralpaare als syngenetisch aufgefasst werden, ohne dass diese Voraussetzung entweder explizite als Arbeitshypothese festgehalten (vgl.

[2]) „Koexistieren" wird hier im Sinne des allgemeinen Sprachgebrauches verstanden, als „miteinander vorkommen", nicht jedoch als Synonym für syngenetisch.

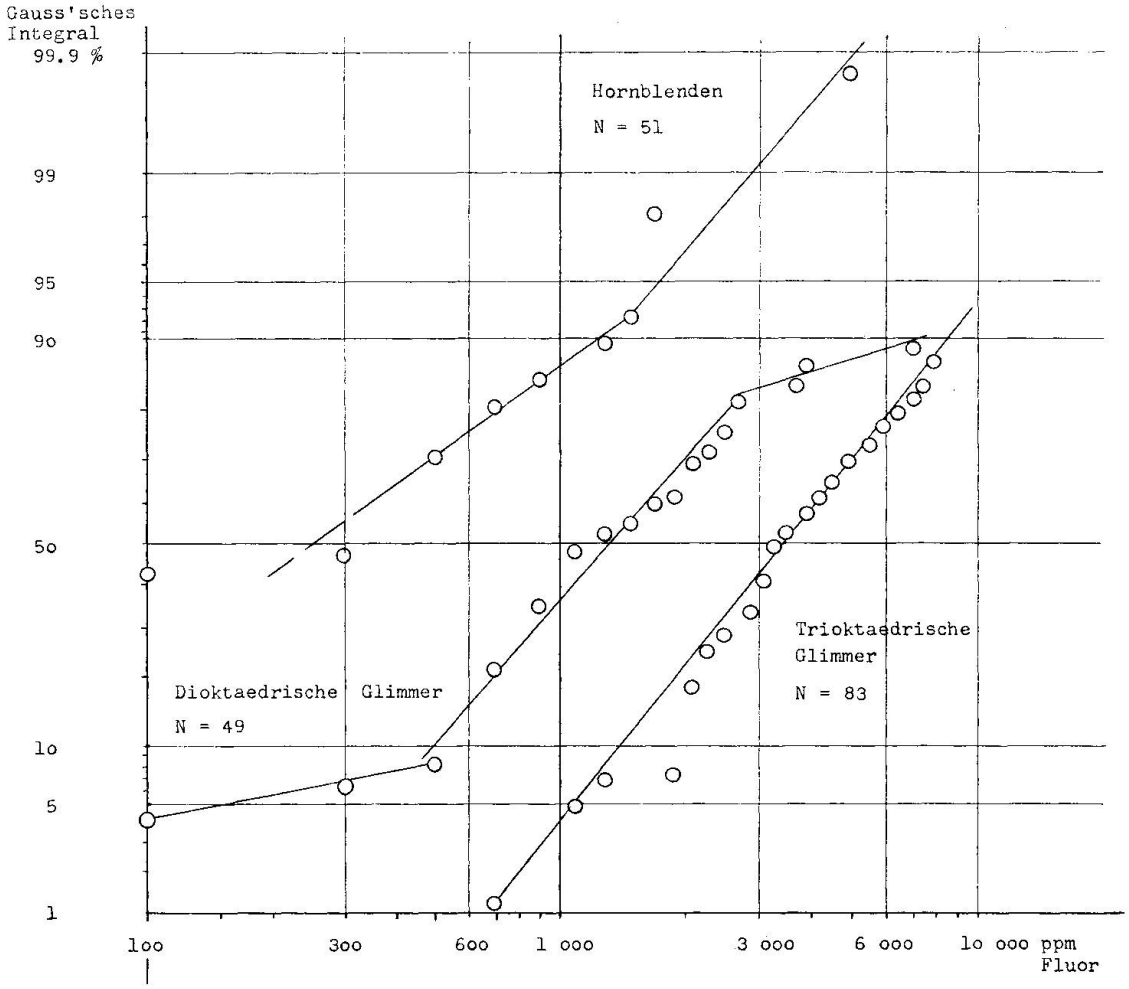

Fig. 4c. Häufigkeitsverteilung des Fluors. Gausssches Integral / logarithmisch.

SCHWANDER et al. 1968), oder aber eigentlich bewiesen wird. Andererseits zeigen die Ergebnisse, dass in *gewissen Fällen* tatsächlich gesetzmässige Verteilungen von einzelnen Elementen in Abhängigkeit von mineralgenetischen Bedingungen festzustellen sind. Im Falle der hier untersuchten Glimmer konnte WENK (1970) zeigen, dass der Quotient aus dem oktaedrischen Aluminium von Muskowit zu jenem des Biotit mit steigender Metamorphose abnimmt. Dies heisst aber auch, dass bei der beobachteten Gleichförmigkeit des Al_{tot} das tetraedrische Aluminium ebenfalls und damit auch Si empfindlich auf die p/t-Bildungsbedingungen der betrachteten Mineralpaare anspricht.

Untersucht man jedoch andere, an sich sehr variationsfreudige Parameter, wie z. B. Mg oder Fe, so ergeben sich keine plausiblen Verteilungskoeffizienten; ja, im Falle des überaus leichtflüchtigen Fluors besteht eine klare lineare Beziehung zwischen cF_{Bi} und cF_{Mu} mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,863, vgl. Fig. 5a, b, was einer Wahrscheinlichkeit von $> 99{,}9\%$ entspricht ($N = 31$).

Dieser scheinbare Widerspruch löst sich mit der Annahme, dass in einer

Hauptphase der Metamorphose, beeinflusst durch die dabei herrschenden p/t-Bedingungen die Tetraederschicht der Glimmer, teilweise auch Oktaederverbände, fixiert wurden und dass dabei auch die Ebenen des Schichtgitters in die s-Flächen des entstehenden anisotropen Gefüges eingeregelt wurden. Mit sinkenden p/t scheinen die Systeme jedoch für eine allerdings sinkende Zahl von Elementen offen zu bleiben. Gegen Ende eines metamorphen Ablaufs

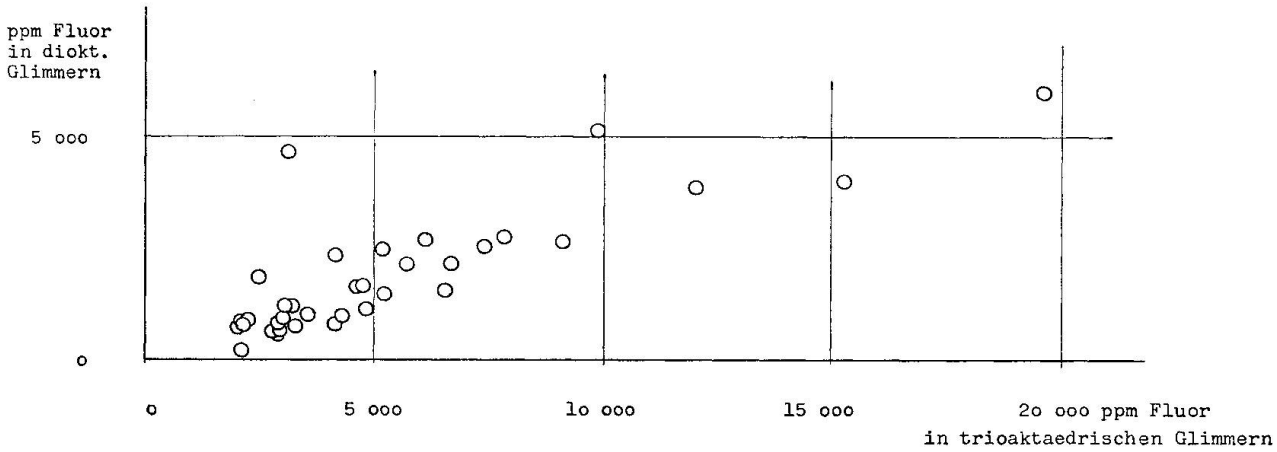

Fig. 5a. Korrelation des Fluors bei koexistierenden Mineralien, Biotit-Muskowit.

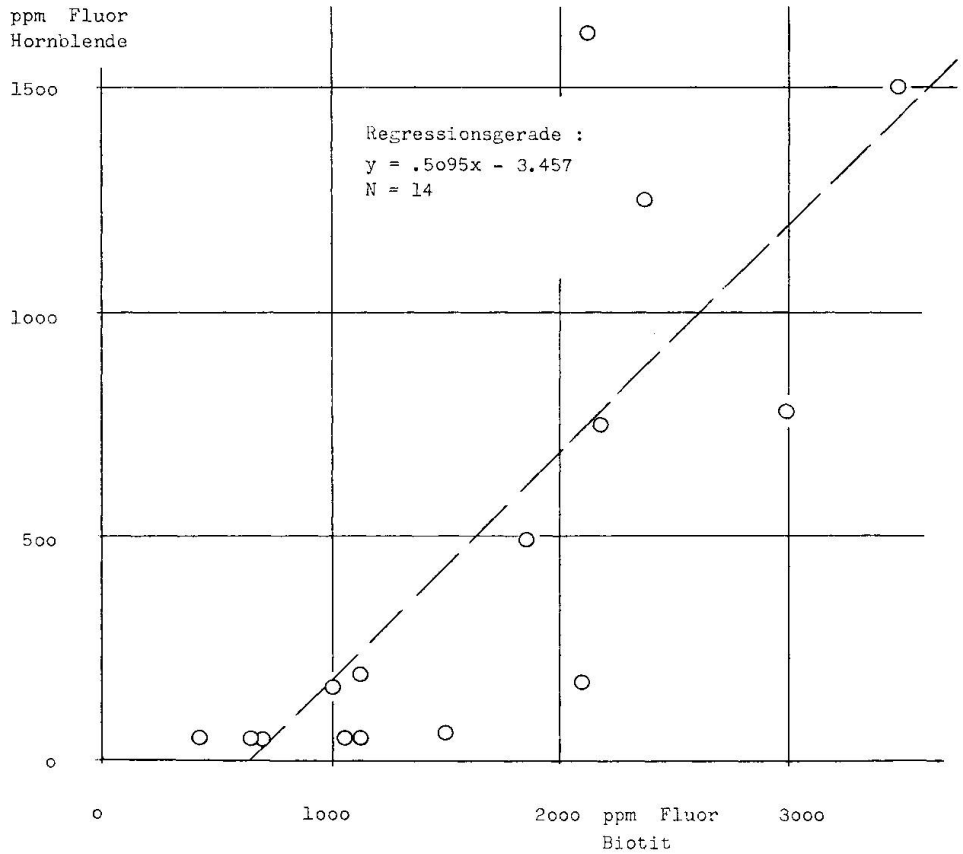

Fig. 5b. Korrelation des Fluors bei koexistierenden Mineralien, Biotit-Hornblende.

schliessen sich bei fortschreitender Abkühlung einzelne Systeme zu verschiedenen Zeitpunkten, vgl. JÄGER et al., 1967; daher resultieren auch die voneinander verschiedenen Altersmarken für Muskowit und Biotit im Lepontin.

Für Fluor nun können im lepontinischen Glimmer keine regionalen Unterschiede mehr festgestellt werden, Rückschlüsse auf regional verschiedene Metamorphoseverhältnisse sind nicht möglich. Fluor bleibt offensichtlich auch nach Abschluss der metamorphen Hauptphasen mobil, der Austausch zwischen einzelnen koexistierenden Mineralpartnern bleibt erhalten und äussert sich in einem engen Streubereich von cF_{Bi}/cF_{Mu}, vgl. Fig. 5a.

Laborversuche über die Mobilität des Fluors bei verschiedenen Temperaturen werden in Kapitel 5.4 diskutiert.

5.4. Fluorabgabe der Glimmer und Hornblenden

5.4.1. Temperversuche

Eine kleine Anzahl Glimmer- und Hornblendeproben, die in genügender Menge vorlagen und eine hinreichende Variabilität des Fluors aufwiesen, wurden thermisch folgendermassen behandelt:

Etwa 1000 mg je einer Probe wurden zunächst im Platintiegel eine Stunde bei 200° C gehalten, 100 mg entnommen und – wie oben beschrieben – analysiert, hierauf auf 400, 600, 800, 1000 und 1150° C erhitzt und jeweils analysiert, vgl. Fig. 6.

Die Fluorabgabe kann in zwei Stufen erfolgen: ein Teil des Fluors entweicht bei gewissen Glimmern und Hornblenden unterhalb 200° C, der Hauptanteil allerdings erst im Temperaturintervall zwischen 600 und 1150° C (vgl. HUTCHISON, 1966). Die Fluorabgabe erfolgt offenbar ähnlich wie die Abgabe anderer flüchtiger Bestandteile, vgl. SCHWANDER et al. 1968, p. 375). Dabei ist es denkbar, dass Fluor nur zum Teil koordinativ im Silikatgitter gebunden ist, oder aber, dass es in verschiedenen Bindungsarten vorliegt. Offen bleibt auch die Frage, in welcher Form (als SiF_4 oder HF z. B.) Fluor bei der thermischen Behandlung entweicht. Die Lösung dieses an sich interessanten Problems wäre freilich mit einem bedeutenden experimentellen Aufwand verbunden, der den Rahmen der vorliegenden Themenstellung überschreitet. In diesen Zusammenhang gehörte auch die Untersuchung anderer eventuell vorhandener leichtflüchtiger Bestandteile, wie Cl, N_2 und NH_3 und Edelgase.

5.4.2. Fluorabgabe in wässrigem Milieu bei Zimmertemperatur

Aus den oben beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, dass Fluor aus dem Silikatgitter in trockenem Milieu nur bei hohen Temperaturen vollständig entweichen kann. Um die Verhältnisse in wässrigem Milieu zu prüfen (bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck), wurde die Biotitprobe Std. 1-B längere Zeit (7 Jahre) im Überschuss an destilliertem Wasser aufbewahrt. Zwei Korn-

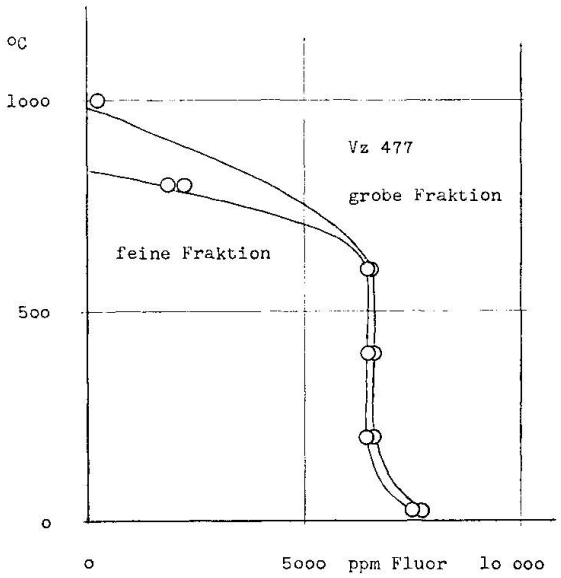

Fig. 6a. Temperversuch: Fluorabgabe bei steigender Temperatur. Muskowite.

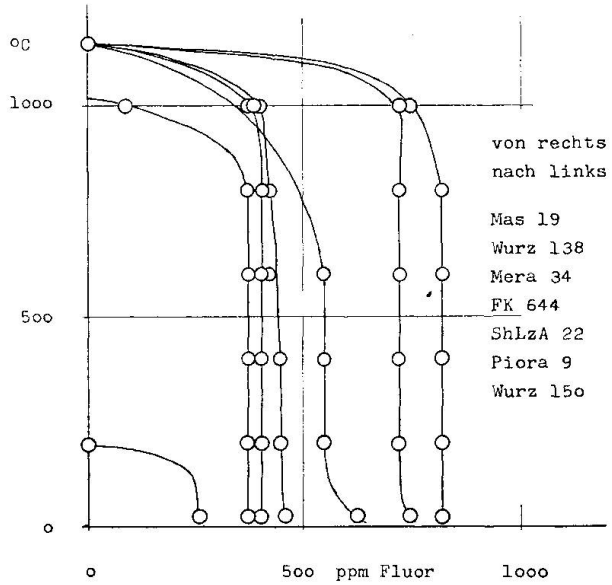

Fig. 6c. Temperversuch. Hornblenden.

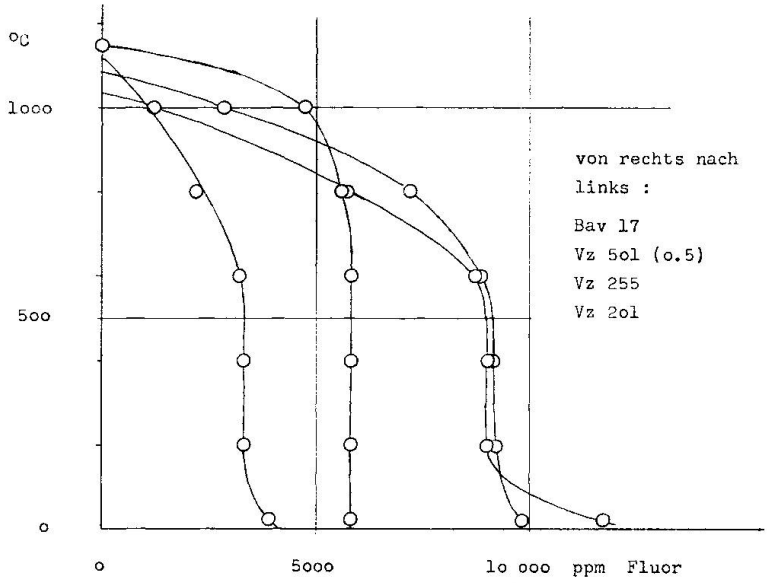

Fig. 6b. Temperversuch. Biotite.

fraktionen – 0,2 bis 0,5 mm ⌀ und kleiner 0,06 mm ⌀ – zeigten folgende Fluorverluste:

Originalmaterial Basel 1-B	3000 ppm F
grobe Fraktion 7 Jahre in dest. Wasser	2800 ppm F
feine Fraktion 7 Jahre in dest. Wasser	2250 ppm F

In dieser „geologisch" kurzen Reaktionszeit und dem schwachen Reaktionsvermögens des Lösungsmittels bei niedrigen p/t-Bedingungen ist der beobach-

tete Fluorverlust von 25% bei der feinen Fraktion schon recht beachtlich. Der Schluss liegt nahe, dass Fluor in Silikaten in Anwesenheit von Wasser auch bei sehr niedriger Metamorphose mobil bleibt.

Wie laufende Untersuchungen zeigen, treffen diese Beobachtungen auch für Alkalimetalle zu.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die erste Hälfte der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Analytik des Fluors in silikatischen Gesteinen und Mineralien; es wird ein Verfahren beschrieben und kurz diskutiert, das für Fluorkonzentrationen von 50 ppm bis etwa 5% geeignet ist.

In einem zweiten Teil werden die Fluorgehalte von gesteinsbildenden Mineralien aus dem Lepontin gegeben, und zwar von 49 dioktaedrischen und 83 trioktaedrischen Glimmern sowie von 51 Hornblenden.

Verteilungsdiagramme zeigen, dass im Lepontin im allgemeinen Biotite s. l. (Mittel um 3000 ppm) fluorreicher als Muskowite s. l. (Mittel um 1000 ppm) und diese fluorreicher als Hornblenden (Mittel um 300 ppm) sind, wobei die Glimmer jedoch nie die hohen, in der Literatur erwähnten Fluorkonzentrationen erreichen.

Im Falle der trioktaedrischen Glimmer liegt eine Normalverteilung vor, wie sie von Cipriani et al. (im Druck) für Spurenelemente als üblich bezeichnet wird, während bei den dioktaedrischen Glimmern und Hornblenden die Anzahl der Fälle (N = ca. 50) vermutlich zu klein ist, um ein eindeutiges Bild zu ergeben.

Die Korrelationskoeffizienten für den Vergleich von Fluorkonzentration und Hauptkomponentengehalt ergeben für dreiwertiges Eisen (ox. Grad) von Glimmern eine hohe Wahrscheinlichkeit (95%), nicht jedoch für SiO_2, wie in der Literatur gelegentlich postuliert wird.

Die koexistierenden Mineralien Muskowit-Biotit und Biotit-Hornblende zeigen in ihrem Fluorgehalt eine enge Korrelation (Wahrscheinlichkeit besser als 99%) und verraten keine Abhängigkeit, weder vom Metamorphosegrad noch vom Muttergesteinstypus. Es scheint, dass die hohe Mobilität Einbau und Austausch von Fluor noch nach den metamorphen Hauptphasen der alpinen Orogenese ermöglicht hat.

7. LITERATUR

SMPM = Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

Zitierte Literatur

ALLEN, N. and FURMAN, N. H. (1932): Determination of Fluorine by Precipitation as Triphenyltin Fluoride. J. Amer. Chem. Soc. *54*, 4625.

AMBERG, S. and LOEVENHARD, A. (1908): Further Observations on the Inhibiting Effect of Fluorides on the Action of Lipase, together with a Method for the Detection of Fluorides in Food Products. J. Biol. Chem. *4*, 149.

BAUR, E. (1904): Systeme aus Kieselsäure und Flussäure. Z. Phys. Chem. *48*, 883.

BECHLER, R., LEONARD, M. and WEST, T. S. (1959): Submicro-Methods for the Analysis of Organic Compounds Part X: Determination of Fluorine. J. Chem. Soc. *4*, 3577.

BELLACK, E. and SCHOUBOE, P. J. (1958): Rapid Photometric Determination of Fluoride in Water. Anal. Chem. *30*, 2032.

BERNSTEIN, F. and MATTSON, R. A. (1966): Quantitative X-Ray Emission Analysis of Magnesium through Fluorine with X-Ray and Electron Excitation. XVth Ann. Cont. on Appl. of X-Rays, Denver, Colorado.

BERTOLACINI, R. J. and BARNEY, J. E. (1958): Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Sulfate, Chloride and Fluoride with Cloranilic Acid. Anal. Chem. *30*, 202.

BIDTEL, E. (1912): Valuation of Fluorspar, Ind. Eng. Chem. *4*, 201.

CIPRIANI, C., SASSI, F. P. and SCOLARI, A. (1971): Definition of Paragenetic Fields. SMPM *50*/1.

CURRY, R. P. and MELLON, M. G. (1956): Colorimetric Determination of Fluoride in Water by Heteropoly Blue System. Anal. Chem. *28*, 1567.

DE BOER, J. H. and BASART, J. (1926): Eine schnelle massanalytische Bestimmung des Fluors auch in komplexen und unlöslichen Fluoriden. Z. Anorg. Chem. *152*, 213.

DOCUMENTA GEIGY (1968): Wissenschaftliche Tabellen, Basel.

ERLER, K. (1950): Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie III. Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen. Z. Analyt. Chem. *131*, 103.

— (1969): U.S. Geological Survey Standards-II. First Compilation of Data for the New U.S.G.S. Rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta *33*, 81.

FLANAGAN, F. J. (1970): Sources of Geochemical Standards-II. Geochim. et Cosmochim. Acta *34*, 121.

FLEISCHER, M. (1969): U.S. Geological Survey Standards-I. Additional Data on Rocks G-1 and W-1 1965/67. Geochim. et Cosmochim. Acta *33*, 65.

FOSTER, M. D. (1960): Interpretation of the Composition of Trioctaedral Micas. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 354-B.

— (1964): Water Content of Micas and Chlorites. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 474-F.

FOX, E. J. and JACKSON, A. W. (1959): Steam Distillation of Fluorine from Perchloric Acid Solutions of Aluminiferous Ores. Anal. Chem. *31*, 1657.

GILLBERG, M. (1964): Halogen and Hydroxyd Contents of Micas and Amphiboles in Swedish Granitic Rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta *28*, 495.

GRIMALDI, F. S., INGRAM, B. and CUTTITA, F. (1955): Determination of Small and Large Amounts of Fluorine in Rocks. Anal. Chem. *27*, 918.

HALL, R. J. (1960): The Determination of Microgram Amounts of Fluorine by Diffusion. Analyst *85*, 560.

HUTCHISON, W. W. (1966): Two Stages of Decrepitation of Micas. Canad. Mineral. *8*, 437.

JÄGER, E., NIGGLI, E. und WENK, E. (1967): Rb-Sr-Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen, Beitr. geol. Karte Schweiz, N.F. *134*.

KOLTHOFF, J. M. (1928): Die Massanalyse. Springer, Berlin.

KORITNIG, S. (1950): Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen. Z. Analyt. Chem. *131*, 1.

KORTUEM-SEILER, M. (1947): Eine photometrische Fluor-Bestimmung mit Eisensalicylat, Angew. Chem. *59*, 159.

KRETZ, R. (1959): The Distribution of Certain Elements among Coexisting Calcic Pyroxenes, Calcic Amphiboles and Biotites in Skarns. Geochim. et Cosmochim. Acta *20*,161.

LEELANANDAM, C. (1969): H_2O^+, F, Cl in the Charnockitic Biotites from Kandapalli, India. N. Jb. Miner. Mh., 461.

MARSAL, D. (1967): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler, Stuttgart.

MEGREGIAN, S. (1954): Rapid Spectrophotometric Determination of Fluoride with Zirkonium-Eriochrome Cyanine R Lake. Anal. Chem. *26*, 1161.

NIELSEN, H. M. (1958): Determination of Microgram Quantities of Fluoride. Anal. Chem. *30*, 1009.

ORT, E. (1953): Ein Beitrag zur elektrometrischen und spektrometrischen Bestimmung des Fluors. Diss.-Kat., SWK Prom. Nr. 2243, ETH Zürich.

OVENSTON, T. C. J. and PARKER, C. A. (1946): An Absorbtiometric Method for the Determination of Inorganic Fluorides in Organic Products. Analyst *71*, 171.

RICKARD, R. R., BALL, F. L. and HARRIS, W. W. (1951): Microdetermination of Fluorine in Solid Halocarbons. Anal. Chem. *23*, 919.

SAXENA, S. K. (1966): Distribution of Elements Between Coexisting Muscovite and Biotite and Crystal Chemical Role of Titanium in the Micas. N. Jb. Miner., Abh. *105*, 1.

— (1966): Distribution of Elements Between Coexisting Biotite and Hornblende in Metamorphic Caledonides, Lying to the West and Northwest of Trondheim, Norway. Miner. Abstr. *18*, 117.

— (1968): Distribution of Elements Between Coexisting Minerals and the Nature of Solid Solution in Garnet. Amer. Mineral. *53*, 994.

SCHUMB, W. C. and RADIMER, K. J. (1948): Semimicrodetermination of Fluorine in Volatile Organic Compounds. Anal. Chem. *20*, 871.

SCHWANDER, H., HUNZIKER, J. und STERN, W. B. (1968): Zur Mineralchemie von Hellglimmern in den Tessineralpen. SMPM *48*, 357.

SCOTT, W. W. (1924): The Volumetric Determination of Fluorine. J. Ind. Chem. *16*, 703.

SEEL, F., STEIGNER, E. und BURGER, I. (1964): Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung. Z. Angew. Chem. *76*, 532.

SMITH, O. D. and PARKS, TH. D. (1955): Volumetric Determination of Fluorine Involving Distillation from a Sulfuric Acid Solution. Anal. Chem. *27*, 998.

STARCK, G. (1911): Eine neue Methode zur quantitativen Fluorbestimmung. Z. Analyt. Chem. *70*, 173.

STERN, W. B. (1966): Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. SMPM *46*, 137.

— (1967): Zur spektrographischen Simultananalyse der Alkalien und des Fluors in Silikaten. SMPM *47*, 873.

STEIGER, G. (1908): The Estimation of Small Amounts of Fluorine. Amer. Chem. Soc. *30*, 219.

STUEBER, A. M., HUANG, W. H. and JOHNS, W. D. (1968): Chlorine and Fluorine Abundances in Ultramafic Rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta *32*, 353.

TREADWELL, F. P. und KOCH, A. A. (1904): Über die Bestimmung von Fluor in Wein und Bier. Z. Analyt. Chem. *43*, 469.

WENK, E., SCHWANDER, H., HUNZIKER, J. und STERN, W. B. (1963): Zur Mineralchemie von Biotit in den Tessineralpen. SMPM, *43*, 435.

WENK, E. (1970): Distribution of Al Between Coexisting Micas in Metamorphic Rocks from the Central Alps. Contr. Miner. and Petrol, *26*, 50.

WILLIAMS, A. H. (1946): The Titration of Microgram Quantities of Fluorides. Analyst, *71*, 175.

WINTER, O. B. and WILLARD, H. J. (1933): Volumetric Method for Determination of Fluorine. Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. *5*, 7.

Nicht zitierte, aber in der vorliegenden Arbeit verwendete Literatur

AHRENS, L. H. (1908): Origin and Distribution of the Elements. Austin/Texas.

ENGEL, A. E. J. and ENGEL, C. G. (1960): Progressive Metamorphism and Granitization of the Major Paragneiss, Northwest Adirondack Mountains. Bull. Geol. Soc. Amer. *71*, 1.

EUGSTER, H. P. and YODER, H. S. (1955): Synthetic and Natural Muscovite. Geochim. et Cosmochim. Acta *8*, 227.

GRAESER, ST. und NIGGLI, E. (1967): Zur Verbreitung der Phengite in den Schweizer Alpen; ein Beitrag zur Zoneographie der Alpinen Metamorphose. In: Etages tectoniques, Lausanne.

GREENLAND, L. P., GOTTFRIED, D. and TILLING, R. I. (1968): Distribution of Manganese Between Coexisting Biotite and Hornblende in Plutonic Rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta *32*, 1149.

HUANG, W. H. and JOHNS, W. D. (1967): The Chlorine and Fluorine Contents of Geochemical Standards. Geochim. et Cosmochim. Acta *31*, 597.

HUNZIKER, J. (1966): Zur Geologie und Geochemie des Gebietes zwischen Valle Antigorio (Prov. di Novara) und Valle di Campo (Kt. Tessin). SMPM *46*, 473.

JAKOB, J. (1929): Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Z. Krist. *62*, 443.

KRETZ, R. (1959): Chemical Study of Garnet, Biotite and Hornblende from Gneisses of Southwestern Quebec, with Emphasis on Distribution of Elements in Coexisting Minerals. J. Geol. *67*, 371.

KWAK, T. A. P. (1968): Ti in Biotite and Muscovite as an Indication of Metamorphic Grade in Almandine Amphibolite Facies Rocks from Sudbury, Ontario. Geochim. et Cosmochim. Acta *32*, 1222.

MCINTIRE, W. L. (1963): Trace Element Partition Coefficients, a Review of Theory and Application to Geology. Geochim. et Cosmochim. Acta *27*, 1209.

MCKAY, D. S. (1965): Chemistry of Coexisting Metamorphic Muscovite and Biotite from Eastern New York. Diss. Rice Univ. U.S.A.

MEHMEL, M. (1937): Ab- und Umbau am Biotit. Chemie der Erde *11*, 307.

MELGEREI, F. M. (1968): Untersuchungen an hellen Kluft- und Nebengesteinsglimmern aus den Lepontinischen Alpen. SMPM *48*, 391.

MOXHAM, R. L. (1965): Distribution of Minor Elements in Coexisting Hornblendes and Biotites. Canad. Mineral. *8*, 204.

MÜLLER, G. (1966): Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, Lichtbrennung und Dichte einiger koexistierender Biotite, Muskowite und Chlorite aus granitischen Tiefengesteinen. Contr. Mineral. Petrol. *12*, 173.

NIGGLI, E. (1960): Mineralzonen der Alpinen Metamorphose in den Schweizer Alpen. Int. Geol. Congr. *21*, 132.

RIMŠAITE, J. (1970): Structural Formulae of Oxidized and Hydroxyl Deficient Micas and Decomposition of the Hydroxyl Group. Contr. Mineral. Petrol *25*, 225.

RÖSLER, H. J. und LANGE, H. (1963): Geochemische Tabellen, Leipzig.

SCHWANDER, H. und WENK, E. (1967): Studien mit der Röntgen-Mikrosonde an basischen Plagioklasen alpiner Metamorphite. SMPM *47*, 225.

SHARMA, R. S. (1969): On Banded Gneisses and Migmatites from Lavertezzo and Rozzera (Valle Verzasca, Canton Ticino). SMPM *49*, 199.

SINE, N. M., TAYLOR, W. O., WEBBER, G. R. and LEWIS, C. L. (1969): Third Report of Analytical Data for CAAS Sulphide Ore and Syenite Rock Standards. Geochim. et Cosmochim. Acta *33*, 121.

STERN, W. B. (1969): Nachträge und Korrekturen zu mineralchemischen Daten von Glimmern aus den Tessiner Alpen. SMPM *49*, 341.

WENK, E. (1962): Plagioklas als Indexmineral in den Zentralalpen. Die Paragenese Calcit-Plagioklas. SMPM *42*, 139.

WENK, E. und KELLER, R. (1969): Isograde in Amphibolitserien der Zentralalpen, SMPM *49*, 157.

WINKLER, H. G. F. (1965/67): Die Genese der metamorphen Gesteine. Springer, Berlin.

Manuskript eingegangen am 1. Dezember 1970.