Chemische Untersuchungen an Albiten aus den Schweizer Alpen

Autor(en): **Weibel, Max**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **38 (1958)**

Heft 1

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-29607

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Chemische Untersuchungen an Albiten aus den Schweizer Alpen

Von *Max Weibel* (Zürich)

Zusammenfassung

Drei typische Kluftalbitvorkommen aus den Schweizer Alpen, nämlich Riedertobel, Valsertal (Rischuna) und Piz Beverin, wurden spektralanalytisch und chemisch untersucht. Die Calciumgehalte sind auffallend gering (0,01—0,1% CaO), was geochemisch ungewöhnlich erscheint. Die experimentell gefundenen Oxydverhältnisse dieser Albite stimmen bei Berücksichtigung der Analysenfehler mit der Formel $NaAlSi_3O_8$ überein. Die verschiedenen Bestimmungsmethoden, vor allem der Kieselsäure, werden eingehend erörtert.

I. Einleitung

Die typischen Albitkristalle alpiner Klüfte (im Unterschied zu denen mit Periklinhabitus) zeichnen sich im allgemeinen durch ihre klare und einschlußfreie Beschaffenheit aus. Wie zahlreiche Spektralaufnahmen vermuten liessen, sind diese Albite auch in chemischer Hinsicht auffallend rein. Sie zeigen keinerlei ins Gewicht fallende Mischkristallbildung. Während man in Adularen immer 3—15 Mol.% Albit und daneben nennenswerte Mengen von Bariumfeldspatmolekül findet, entsprechen alpine Albite mehr oder weniger reinem Natriumfeldspat.

Die im folgenden besprochenen Untersuchungen hatten zweierlei zum Ziel: erstens sollten sie abklären, bis zu welchen Gehalten Kalium, Calcium und Strontium von alpinen Kluftalbiten im Kristallgitter aufgenommen werden. Zweitens sollte festgestellt werden, ob bei den einschlussfreien Albitkristallen die Molekularverhältnisse der theoretischen Formel $NaAlSi_3O_8$ entsprechen.

1. Frühere Analysen

Zur Frage der Nebenelemente in Albiten sind in der Literatur wenig zuverlässige Daten vorhanden. Spurengehalte von Kalium, Calcium und Strontium lassen sich nach den alten chemischen Verfahren ohnehin nicht sicher bestimmen, weshalb viele frühere Analysen alpiner Albite (siehe in DE QUERVAIN u. d. a., 1942 und 1956) unvollständig oder unzuverlässig sind. So werden für die Vorkommen vom Intschitobel und von der Alp Rischuna manchmal unwahrscheinlich hohe Kalium- und Calciumwerte angegeben (bis 1,50% K_2O und 0,46% CaO).

ABRECHT (1954) hat die Spurenelemente in einem Kluftalbit aus dem Simplontunnel spektralanalytisch bestimmt und wohl als einer der ersten diese Untersuchungsmethode auf Albite aus den Schweizer Alpen angewendet. Wie ABRECHT selber erwähnt, war der analysierte Kristall nicht einschlussfrei. Immerhin dürfte der ermittelte Kaliumgehalt von 0,005% K_2O für das Vorkommen typisch sein.

Zur Überprüfung der stöchiometrischen Verhältnisse alpiner Albite ist es aussichtslos, die Analysendaten der Literatur zu verwenden. Kaum eine dieser Analysen lässt sich mit der chemischen Formel von Albit in Einklang bringen. Dabei schwanken die Abweichungen von den theoretischen Werten in weiten Grenzen. Zudem findet man für ein und dasselbe Vorkommen (z. B. Alp Rischuna) recht unterschiedliche Angaben. Es ist aber unwahrscheinlich und vom Verfasser nicht beobachtet worden, dass die Zusammensetzung der Kristalle des gleichen Fundortes so stark variiert.

Eine kritische Betrachtung der bisher veröffentlichten Albitanalysen aus den Schweizer Alpen (siehe in DE QUERVAIN u. d. a., 1942 und 1956) ergibt folgendes Bild. Vergleicht man die experimentell gefundenen Analysenwerte mit denjenigen, die man auf Grund der allgemeinen Feldspatformel $(Na, K)_{1-n}Ca_nAl_{1+n}Si_{3-n}O_8$ erwarten sollte, so findet man die Alkaligehalte mehrheitlich zu niedrig, die Tonerdegehalte meist zu hoch und die Kieselsäuregehalte immer zu niedrig. Aus der unten folgenden Diskussion der silikatchemischen Analysenverfahren wird hervorgehen, dass eventuelle Analysenfehler sehr oft das gleiche Vorzeichen haben wie die erwähnten Abweichungen.

Es ist allgemein bekannt, dass bei den Normalverfahren der Silikatanalyse die Kieselsäure schwierig ganz quantitativ abzutrennen ist (siehe in FAIRBAIRN, 1953). Die zu tiefen SiO_2-Gehalte bei Analysen von Alkalifeldspäten sind auch JAKOB (1927 und 1951) nicht entgangen. Doch hat dieser Autor den Sachverhalt wohl nicht richtig gedeutet und aus unge-

nauen Analysen auf formelmässige Abweichungen geschlossen, die heute zweifelhaft erscheinen.

2. Zum Wassergehalt

An den Albitanalysen von JAKOB (1951) sind auch die hohen Wasserbestimmungen unwahrscheinlich. Einmal stehen sie nicht in Einklang mit den experimentellen Befunden des Verfassers an den hier beschriebenen Albiten. Dann ist auch das von JAKOB angewendete Verfahren, den Wassergehalt aus dem Glühverlust zu ermitteln, unzulässig. Vermutlich wurden die Proben so lange geglüht, bis die eingetretene Gewichtsabnahme die Analysensummen auf 100 ergänzen liess.

Die Frage, ob bei den Feldspäten OH-Ionen in das Gitter eingebaut werden, ist nicht eindeutig entschieden. Es sind aber dem Verfasser keine Anzeichen bekannt, die eine solche Vermutung bestätigen. Die früher geäusserte Hypothese (WEIBEL, 1957), dass der Adular aus der Cavradischlucht OH-Ionen enthalte, scheint auf Grund nachträglicher Überprüfungen wieder zweifelhaft. Die OH-Ionen sollten dort ein abweichendes Al/Si-Verhältnis erklären, das offenbar auf einem Analysenfehler beruht. Für Kieselsäure war ein zu tiefer, für Tonerde ein etwas zu hoher Wert ermittelt worden.

Einige Hundertstelprozent Wasser werden bei Feldspatanalysen immer gefunden. Hier handelt es sich aber offensichtlich um adsorbierte Feuchtigkeit, die auch durch längeres Trocknen bei 110° nicht restlos beseitigt wird. Auch STEVENS (persönliche Mitteilung, U. S. Geol. Survey) gibt in einer Analyse eines wasserklaren Oligoklas-Andesin von Corundum Hill (Macon County, N. C., USA) 0,09% H_2O an. Dabei stimmt diese Analyse nahezu ideal mit der allgemeinen Feldspatformel überein.

Zwar wäre als isomorphe Beimengung in Feldspäten ein Endglied der Zusammensetzung $NaAl_2Si_2O_7(OH)$ formal denkbar. Es liegen aber keine Anzeichen für das Auftreten einer solchen Verbindung vor, und ihre Existenz in der Natur ist unwahrscheinlich. Bei Mineralien mit einem Atomersatz von O durch OH, wie bei Titanit [$Ca(Ti, Al)SiO_4(O, OH, F)$], nimmt das austauschbare Sauerstoffatom gegenüber den andern O-Atomen eine gesonderte Gitterstellung ein. Solche Verhältnisse liegen bei den Feldspäten nicht vor.

Wassergehalte von mehr als 0,1% erwecken bei Feldspatanalysen den Verdacht, dass das analysierte Material nicht frei von Einschlüssen (Chlorit, Glimmer, Tonmineralien) war. Solche Analysen lassen sich gewöhnlich auch nicht mit der Feldspatformel in Einklang bringen, ob man nun das Wasser als OH oder als H_2O in Rechnung setzt (z. B.

Adularanalyse von GONYER, in DE QUERVAIN u. d. a., 1956). Leider wird bei Mineralanalysen oft eine Prüfung des Materials im Dünnschliff unterlassen. Vollkommen reine und klare Feldspäte sind ohnehin nicht häufig.

II. Spurenelemente

Kalium und Calcium sind in den Kluftalbiten nur als Spuren vorhanden. Die Gehalte schwanken in der Grössenordnung von 0,01% bis 0,1%. Strontium erreicht oft die unteren Werte dieses Bereiches. Barium dagegen wird kaum in das Gitter aufgenommen und zeigt Konzentrationen, die meist tiefer als 0,001% liegen. Es ist bemerkenswert, dass sich bei den Adularen Strontium und Barium gerade umgekehrt verhalten. Adulare enthalten stets mehr Barium. Blei konnte in den untersuchten Kluftalbiten nicht nachgewiesen werden, wohl aber sehr auffallend in einem pegmatitischen Albit (Amelia), der zum Vergleich herangezogen wurde.

Nach Rubidium wurde nicht gesucht, da sich dessen Nachweislinien im Ultrarot befinden. Bei den geringen Kaliumgehalten der Kluftalbite dürfte aber Rubidium weit unter 0,001% liegen. Cäsium und Thallium endlich fallen ihrer Seltenheit wegen ausser Betracht. Andere Elemente als die oben besprochenen treten nicht in nennenswerter Weise anstelle der Alkaliatome in das Feldspatgitter ein. Ein irgendwie auffallender Atomersatz für Aluminium oder Silizium konnte in keinem der untersuchten Albite beobachtet werden.

1. Untersuchtes Material

Drei typische Kluftalbitvorkommen, ferner eine Periklinstufe und ein Albit aus Pegmatiten wurden für die Ausführung quantitativer Spurenelementanalysen gewählt. Die beiden letzteren Proben dienen zum Vergleich.

a) Albit aus dem Riedertobel (rechtes Steilufer der Reuss südwestlich von Amsteg, Uri). Die Stufe, der die analysierten Kristalle entnommen wurden, stammt aus einer Kluft in Serizit-Chloritschiefer. Die maximal 1 cm grossen, ziemlich klaren Albitkristalle sind von farblosem Quarz begleitet. Sonst ist dieses Fundortsgebiet für besonders auffallende Vorkommen von Brookit und rosafarbenem Apatit bekannt. Das Riedertobel liegt in der nördlichen Schieferzone des Aarmassivs.

b) Albit aus dem Valsertal (genauer Fundort vermutlich Alp Rischuna nördlich von Vals, Graubünden). Die untersuchte Stufe enthält nur Albit in sehr schönen, nahezu klaren Kristallen, die eng durcheinandergewachsen in Grössen bis zu 2 cm einem Epidot-Chloritschiefer aufsitzen. Das Vorkommen gehört zu einer der zahlreichen ophiolithischen Einlagerungen, die in der Stirnregion der Aduladecke die Bündnerschiefer und angrenzenden Paragesteine durchsetzen. Die Albite von Rischuna sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden (z. B. KREBS, 1921).

c) Albit vom Piz Beverin (in der Nähe von Thusis, Hinterrheintal, Graubünden). Diese Stufe stammt aus Klüften in den Kalkschiefern der östlichen Aduladecke. Die manchmal über 2 cm grossen Albitkristalle sind von schöner, weisslich durchscheinender bis klarer Beschaffenheit. Begleiter ist nur Quarz in kleinen Kristallen. Das Nebengestein ist verkieselt und von feinen Adern durchzogen, die mit Quarz- und Albitkristallisationen erfüllt sind. Ähnliche Vorkommen kennt man auch aus der Schynschlucht südöstlich von Thusis.

d) Periklin vom Gamsboden (Gotthardstrasse zwischen Hospental und Hospiz, Uri). Hier handelt es sich um ein neues Vorkommen, das bei den Bauarbeiten an der Gotthardstrasse aufgedeckt wurde. Die Kristalle sind bis 2 cm gross, glänzend und milchigweiss. Wie bei allen Periklinalbiten sind auch hier zahlreiche Einschlüsse vorhanden, die sich im Mikroskop zumeist als Muskowit herausstellen. Es wird vermutet, dass die Perikline allgemein aus sauren Plagioklasen unter Stoffumsatz hervorgegangen sind und Pseudomorphosen von Albit darstellen (LAVES u. d. a., 1956). Die Paragenese der Fundstelle vom Gamsboden umfasst noch Quarz, Calcit, Siderit und Rutil (in Form von Sagenit). Das Nebengestein ist Gamsbodengranitgneis.

e) Albit von Amelia (Amelia Court House, Virginia, USA). Die Probe, die in Form von Spaltstücken vorlag, stammt aus pegmatitischen Vorkommen. Der Albit ist sehr sauber und an den Kanten durchsichtig. Näheres über die Paragenese ist dem Verfasser nicht bekannt.

2. Allgemeines zur Methodik

Für die quantitative Bestimmung von Kalium, Calcium und Strontium kam in erster Linie die Emissionsspektralanalyse in Frage. Dass die kritiklose Anwendung der chemischen Methoden bei sehr geringen Gehalten zu widersinnigen Resultaten führen kann, hat AHRENS (1954, S. 64) im Falle der Kaliumbestimmung an Steinmeteoriten dargetan. Die klassischen Fällungsreaktionen der analytischen Chemie geben bei

Spurengehalten manchmal viel zu hohe Resultate, oder es tritt überhaupt kein Niederschlag auf, woraus vielfach wieder der falsche Schluss auf Gehalte von 0,00% gezogen wurde.

Die Analysen dieser Arbeit wurden mit dem JARRELL-ASH-3,4-Meter-Plangitterspektrographen des Mineralogischen Institutes in Zürich ausgeführt. Die hauptsächlichste Schwierigkeit solcher Untersuchungen liegt in der Herstellung geeigneter Eichproben. Die quantitative Auswertung der Spektren unbekannter Proben beruht ja immer auf einem Vergleich mit Spektren von Eichsubstanzen. Da die verglichenen Linienintensitäten stark von der Zusammensetzung der Proben abhängen, müssen Eichsubstanz und Untersuchungsmaterial im wesentlichen chemisch übereinstimmen.

Diese Forderung lässt sich auf zweierlei Arten erfüllen. Einmal kann man aus reinen Oxyden ein Glas mit demselben Chemismus wie das Analysenmaterial zusammenschmelzen. Diesem Glas werden die Spurenelemente z. B. in Form von Silikaten bekannter Zusammensetzung durch feines Verreiben mechanisch beigemengt. So erhält man die Eichsubstanzen. Wenn Glasbasis und Analysenmaterial im ganzen die gleiche Zusammensetzung haben, ist gegen die Verwendung solcher künstlicher Eichproben nichts einzuwenden.

Man kann aber auch an Hand von Übersichtsaufnahmen eine Analysenprobe mit möglichst geringem Spurenelementgehalt aussuchen und diesen Gehalt durch ein indirektes Verfahren („addition plot") ermitteln. Die so analysierte Probe wird dann als natürliche Basis für weitere Eichproben benutzt, die man durch Vermischen in gleicher Weise wie oben erhält. Dieses Verfahren, dem auch in dieser Arbeit der Vorzug gegeben wurde, ist vor allem bei der Untersuchung solcher Mineralien angezeigt, die wie etwa die Glimmer in ihren Eigenschaften von einem synthetischen Glas ziemlich abweichen.

3. „Addition plot"

Die indirekte Methode des „addition plot" wurde vor allem von AHRENS (1954) beschrieben. Sie wurde schon in früheren Arbeiten des Verfassers angewendet (WEIBEL, 1957) und beruht auf einer graphischen Extrapolation gemessener Linienintensitäten. Der Analysenprobe werden logarithmisch gestufte Gehalte (z. B. 400, 200, 100, 50, 25 und 0 p. p. m.) des interessierenden Spurenelementes beigemischt. Die gemessenen Linienintensitäten trägt man als Funktion der zugefügten Gehalte ab. Da sich der Eigengehalt der Probe überlagert, geht die Kurve, im Idealfall eine

Gerade, nicht durch den Nullpunkt, sondern trifft die Abszisse etwas dahinter. Der Eigengehalt der Probe ist durch die Lage dieses Schnittpunktes gegeben (siehe Fig. 1).

Das Verfahren gibt etwas streuende Resultate. In dieser Arbeit fand es zur Gewinnung der Eichproben für die Kaliumbestimmung Verwendung. Übersichtsaufnahmen zeigten, dass von den fünf Albitproben diejenige vom Piz Beverin am wenigsten Kalium enthält. Diesem Albit wurden 0,32% K_2O in Form von Kaliumfeldspat bekannter Zusammensetzung zugegeben. Durch Verreiben mit gleichen Teilen des Albits wurden Proben mit 0,16, 0,08, 0,04, 0,02 und 0,01% beigemischtem K_2O hergestellt. Dann wurde auch der reine Albit aufgenommen. Fig. 1 zeigt das Resultat der graphischen Auswertung. Die Verhältnisse lagen hier insofern sehr günstig, als sich Ga 4033 ohne weiteres als Bezugslinie benutzen liess.

Die gemessene Kaliumlinie war K 4044. Da diese Linie nicht sehr empfindlich ist, mußte das Aufnahmeverfahren etwas abgeändert werden. Es kamen grössere Elektroden als üblich zur Anwendung (National Carbon L 3912), wodurch sich die leichtflüchtigen Elemente im Bogen an-

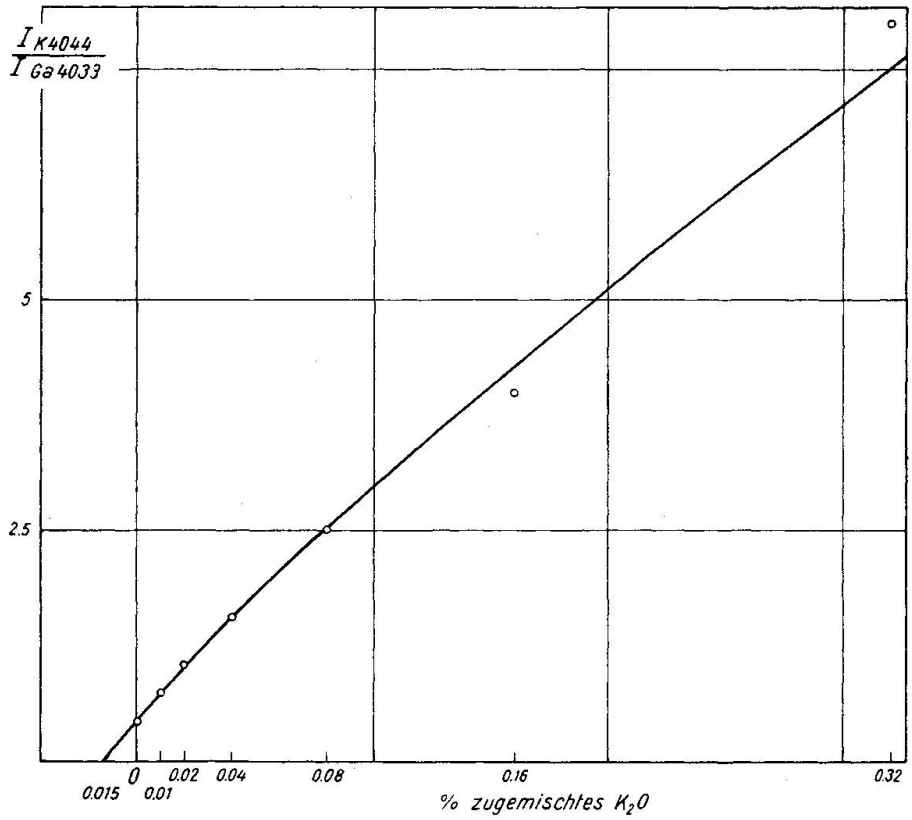

Fig. 1. „Addition plot" für K_2O in Albit vom Piz Beverin (Graubünden).

reichern konnten. 20 Teil Probe wurden mit nur 7 Teil Kohle vermischt. Die Stromstärke betrug 4 Ampère, die Belichtung 60 Sekunden auf Kodak-S.A.1-Platten. Zur Ermittlung der Kaliumgehalte in den andern vier Albiten wurden als Eichproben die oben verwendeten Mischungen des Albits vom Piz Beverin herangezogen. Ein innerer Standard wurde dabei nicht verwendet. Die Genauigkeit beträgt etwa 10%.

Calcium und Strontium wurden in gleicher Weise wie in der Arbeit über die Adulare (WEIBEL, 1957) bestimmt. Als Eichproben dienten wie dort Mischungen des Albits vom Epprechtstein (Fichtelgebirge) mit $CaCO_3$ und $SrCO_3$, daneben der Albit 99 des National Bureau of Standards (CaO 0,36%). Der Calciumgehalt des Albits vom Epprechtstein war in der erwähnten Arbeit durch „addition plot" bestimmt (0,007% CaO), und Strontium wurde auf weniger als 0,001% SrO geschätzt. Für die vorliegenden Analysen wurden die Linien Ca 4226, Ca 4455 und Sr 4607 ohne innern Standard verwendet. Die Werte SrO 0,002% und 0,003% (Amelia und Valsertal, siehe Tab. 1) sind geschätzt, die andern Resultate unterhalb 0,05% CaO und SrO sind auf etwa 20%, diejenigen darüber auf etwa 10% genau.

4. Ergebnisse

Tabelle 1. *Spurenelemente einiger Albite.*

%	Albit Riedertobel	Albit Valsertal	Albit P. Beverin	Periklin Gamsboden	Pegmat. Albit Amelia
K_2O	0,04	0,10	0,015	0,15	0,13
CaO	0,025	0,07	0,015	0,21	0,35
SrO	0,02	0,003	0,01	0,04	0,002
K-Feldspat	0,2	0,6	0,08	0,8	0,7
Ca-Feldspat	0,1	0,3	0,07	1,0	1,6

Bei den drei Kluftalbiten ist der Gehalt an Kalium- und Calciumfeldspatmolekül auffallend gering (0,08—0,6% Or und 0,07—0,3% An). Wie schon P. NIGGLI (u. d. a., 1940, S. 546/47) richtig bemerkte, „sind manche Albite der Zerrklüfte fast reine Natriumfeldspäte". Kaliumfeldspäte sind bislang in der Natur nicht in solcher Reinheit gefunden worden, und es fragt sich, warum Albit, der sonst sowohl mit Kalium- wie mit Calciumfeldspat Mischkristalle bildet, auf alpinen Klüften als praktisch reine Verbindung $NaAlSi_3O_8$ kristallisiert.

Albit kommt auf den beschriebenen Kluftlagerstätten in Begleitung

sowohl von Kalium- wie von Calciummineralien vor (Adular, Calcit, Titanit, Epidot). Auch liegen die Klüfte am Piz Beverin in Kalkschiefern. Es darf daher vermutet werden, dass Kalium- und Calciumionen in den mineralbildenden Lösungen reichlich, wenn auch in wechselnden Mengen, vorhanden waren. Zweifellos spielte die niedere Bildungstemperatur eine ganz wesentliche Rolle. Dennoch bleibt ungeklärt, warum keine Calciumionen durch das Albitgitter „abgefangen" wurden.

Tabelle 2. *Einige Ionenradien nach* AHRENS *(1952)*
(in Klammern die alten Werte)

$Na^{\cdot}$	0,97 (0,98)	$Ca^{\cdot\cdot}$	0,99 (1,06)	$K^{\cdot}$	1,33 (1,33)	$Sr^{\cdot\cdot}$	1,12 (1,27)	$Ba^{\cdot\cdot}$	1,34 (1,43)

In Tabelle 2 sind einige Ionenradien der hier in Frage kommenden Elemente wiedergegeben. Die geochemische Verwandtschaft von Natrium und Calcium, die in der Plagioklas-Mischkristallreihe zum Ausdruck kommt, beruht auf dem nahezu gleichen Raumbedarf der beiden Elemente. Eine ähnlich enge Beziehung zeigen Kalium und Barium, die sich in ihren Silikaten stets diadoch vertreten. Tatsächlich weisen die alpinen Adulare erhebliche Anreicherungen von Barium auf (WEIBEL, 1957)[1]). Man sollte daher mit der gleichen Berechtigung in den Kluftalbiten Calcium erwarten. Dies trifft aber nicht zu. Es sei noch erwähnt, dass mit dieser Tatsache auch die Entmischungserscheinungen sehr gut vereinbar sind, die LAVES (1954) an Oligoklasen verschiedener Herkunft nachwies.

Der Periklin und der pegmatitische Albit zeigen entsprechend ihrer andersgearteten Bildungsbedingungen höhere Kalium- und Calciumgehalte. Beim Periklin sind dafür zum Teil die Einschlüsse, beim Albit von Amelia die höhere Bildungstemperatur verantwortlich.

Der Strontiumgehalt schwankt erheblich. In zwei Fällen (Riedertobel und Piz Beverin) erreicht er dieselbe Grössenordnung wie der Calciumgehalt. Es ist nicht anzunehmen, dass in den hydrothermalen Lösungen, aus denen sich die Albite ausschieden, Strontium in der gleichen Konzentration wie Calcium zugegen war. Vielmehr scheinen auch hier selektive Anreicherungen stattgefunden zu haben, wie sie noch augenfälliger bei den Adularen anzutreffen sind.

[1]) In jener Arbeit sind aus Versehen nur die alten Ionenradien, die hauptsächlich auf GOLDSCHMIDT zurückgehen, verwendet. Bei Benützung der neuen Werte von AHRENS lässt sich nun ohne weiteres verständlich machen, dass die Adulare stets viel mehr Barium als Strontium enthalten.

III. Vollanalysen

Von den drei Kluftalbiten, die im vorstehenden näher beschrieben sind, wurden auch die Hauptelemente Natrium, Aluminium und Silicium bestimmt. Innerhalb der Analysenfehler stimmen die gefundenen Oxydverhältnisse mit den theoretisch geforderten überein. Diese Tatsache ist nicht erstaunlich. Abweichungen von der Formel wären bei reinen Feldspäten jedenfalls schwierig zu erklären, und es darf angenommen werden, dass die Unstimmigkeiten früherer Analysen zum überwiegenden Teil auf ungenauen Untersuchungsmethoden beruhen.

Die chemischen Bestimmungen dieser Arbeit sind nach den bewährten Vorschriften von HILLEBRAND (u. d. a., 1953) ausgeführt. In neuerer Zeit aufgekommene Spezialverfahren haben keineswegs vermocht, diese klassischen Methoden zu verdrängen. Sie liefern für viele Bestimmungen, darunter Silicium und Aluminium als Hauptelemente, immer noch die genauesten Resultate, vor allem wenn die Spektralanalyse mitangewendet wird. Die amerikanischen Schnellmethoden verzichten von vornherein auf Genauigkeit und kommen für Mineralien nicht in Betracht.

1. Kieselsäurebestimmung

Die Kieselsäurebestimmung beruht auf dem Unlöslichmachen von SiO_2 durch wiederholtes Abrauchen mit einer geeigneten Säure. Am häufigsten wird Salzsäure verwendet. Die Feststellung, dass mit Perchlorsäure der Kieselsäureniederschlag reiner erhalten werde als bei Verwendung von Salzsäure (HILLEBRAND u. d. a., 1953, S. 862), liess sich nicht bestätigen. Auch ein zusätzliches Abrauchen mit Essigsäureanhydrid (ZELLNER, 1952/53) brachte nach den Erfahrungen des Verfassers keine Vorteile hinsichtlich der Vollständigkeit des Niederschlages.

Angaben in der Literatur gaben zur leider unberechtigten Hoffnung Anlass, dass die Kieselsäure durch Abrauchen mit Perchlorsäure vollständiger ausfalle als nach dem Eindampfen mit Salzsäure. Der Verfasser unternahm zahlreiche Versuche, die Kieselsäurebestimmung dadurch zu vereinfachen, dass die Analysenlösung nur ein einziges Mal mit Perchlorsäure abgeraucht wurde. Die noch in Lösung verbliebenen SiO_2-Spuren sollten anschliessend im Ammoniakniederschlag zu finden sein, wo Kieselsäure spektralanalytisch bestimmt wurde. Gefunden wurden hier jeweilen zwischen 1 mg und 3 mg SiO_2 bei 500 mg Einwaage.

Das Verfahren hat sich aber nicht bewährt und musste wieder aufgegeben werden. Die so bestimmten Kieselsäurewerte waren meist zu niedrig (siehe die Adularanalyse des Verfassers, 1957). Der Grund liegt

darin, dass die in Lösung verbliebene Kieselsäure nicht quantitativ vom Ammoniakniederschlag mitgerissen wird, wie früher vermutet wurde. Spuren von Kieselsäure entgehen auch hier wieder der Ausfällung und werden für gewöhnlich nicht mehr erfasst. Dieser endgültig verlorene Anteil wird um so grösser, je mehr Kieselsäure nach dem Abrauchen noch in Lösung verblieben ist. Es ist daher wichtig, die Kieselsäure schon von Anfang an möglichst vollständig abzutrennen, was durch Wiederholen des Abrauchens und Eindampfens geschehen muss.

Bei genauen Analysen müssen auf jeden Fall die Kieselsäurespuren im Ammoniakniederschlag bestimmt werden. Sie betrugen bei den vorliegenden Albitanalysen nach zweimaligem Eindampfen mit Salzsäure 0,4—0,7 mg SiO_2, bei 500 mg Einwaage also 0,08—0,14% SiO_2. Unterlässt man diese Bestimmung, die hier spektralanalytisch erfolgte, so werden die Kieselsäurespuren als Tonerde gezählt. Auch HILLEBRAND (u. d. a., 1953, S. 676 u. 876) fordert für die Kieselsäurebestimmung zweimaliges Eindampfen und nachfolgendes Erfassen der SiO_2-Spuren im Ammoniakniederschlag. Nach diesem Autor sollen schliesslich nicht mehr als 0,1—0,2 mg SiO_2 in Lösung verbleiben und der Bestimmung entgehen.

FAIRBAIRN (1953) und in der Folge auch noch der Verfasser (1957) hatten leider irrtümlicherweise gefolgert, dass der nicht isolierte Kieselsäurerest völlig mit der Tonerde ausfalle. FAIRBAIRN diskutierte die analytischen Ergebnisse von 12 Laboratorien mit einem synthetischen Glasstandard bekannter Zusammensetzung. Nur ein einziges Labor bestimmte die SiO_2-Spuren im Ammoniakniederschlag und kam auf den richtigen Kieselsäurewert. Die Ergebnisse der andern 11 Laboratorien zeigten folgendes Bild. Das Resultat für Kieselsäure lag im Durchschnitt aller 11 Labors gleich viel (0,41) unter dem richtigen Wert wie dasjenige für Tonerde darüber. Es schien, dass die nicht erfasste Kieselsäure quantitativ bei der Tonerde zu finden sei.

Diese Vermutung steht mit den neuen Befunden des Verfassers nicht in Einklang. Die Übereinstimmung der Summen $SiO_2 + Al_2O_3$ mit der tatsächlichen Zusammensetzung des Glases dürfte in der Untersuchungsreihe von FAIRBAIRN andere Ursachen haben. Gegen die Annahme von FAIRBAIRN spricht jedenfalls auch die hohe Standardabweichung (0,36) für eine Einzelbestimmung von $SiO_2 + Al_2O_3$. Der Verfasser glaubt, dass die zu hohen Tonerdewerte teilweise von Verunreinigungen, zumeist Alkalien, herrühren. Es ist schwierig, die Tonerdeniederschläge völlig rein zu bekommen, und bei Ausserachtlassung grösster Sorgfalt werden für Tonerde oft zu hohe Resultate gefunden.

2. Übrige Bestimmungen

Die Tonerde wurde wie üblich mit Ammoniak gefällt. Dabei ist sehr wesentlich, den Niederschlag mehrmals mit Ammoniumchloridlösung zu waschen. Durch zweimaliges Fällen allein gelingt es nicht, die Tonerde in völlig reiner Form zu erhalten. Die Niederschläge wurden nach dem Glühen spektralanalytisch untersucht, was für die Bestimmung der Kieselsäurespuren ohnehin erforderlich war. Eine spektralanalytische Prüfung des sehr komplexen Ammoniakniederschlages ist bei Mineralanalysen immer vorteilhaft. Auf diese Weise lassen sich Elemente erkennen, die sonst leicht übersehen würden.

Die meisten Schwierigkeiten bereiteten die Alkalimetalle. Alkalibestimmungen hoher Genauigkeit in Silikaten sind ein Problem (vgl. die hohen Standardabweichungen in der Untersuchungsreihe von FAIRBAIRN, 1953). Unter den chemischen Verfahren wird heute der LAWRENCE-SMITH-Aufschluss mit nachfolgender Isolierung der Alkalien als Chloride weitaus bevorzugt, und diese Methode kam auch für die vorliegenden Analysen zur Anwendung. Wegen der Löslichkeit fast aller Alkalisalze muss eine chemische Trennung stets indirekt sein und davon ausgehen, die Begleitelemente auf geeignete Weise auszufällen.

Die grösste Unsicherheit der chemischen Alkalibestimmung liegt in der Leichtflüchtigkeit der Alkalichloride begründet. Der Verfasser bekam bei Befolgung der Vorschriften von HILLEBRAND (u. d. a., 1953) stets zu tiefe Resultate. Für die endgültigen Na_2O-Werte musste daher eine Korrektur angebracht werden. Der Fehlbetrag rührte wohl daher, dass während des Aufschlusses, der mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid bei 1000° erfolgte, Spuren der Alkalien als Chloride entweichen konnten. Unvollständigkeit des Aufschlusses ist nicht wahrscheinlich.

Die Alkalibestimmung wurde mit reinstem Natriumchlorid überprüft, wobei die Menge äquivalent den Einwaagen für die Albitanalysen gewählt wurde. Das Natriumchlorid wurde durch alle Phasen des Bestimmungsganges hindurchgeführt. Die dabei verlorene Menge betrug 2 mg NaCl auf 85 mg NaCl. Dieser Betrag wurde zu den entsprechenden Wägungen bei den Albitanalysen unter der Annahme hinzugezählt, dass die dort aufgetretenen Verluste von derselben Grössenordnung waren. Nur auf diese Weise war es möglich, einen anders nicht erklärlichen Fehlbetrag in den Analysensummen zu beheben. Dieses Vorgehen ist ein Notbehelf, konnte aber die nicht sehr hohe Genauigkeit der Alkalibestimmung etwas verbessern.

3. Ergebnisse

Tabelle 3. *Vollanalysen dreier Kluftalbite.*

%	Albit Riedertobel	Albit Valsertal	Albit P. Beverin	$NaAlSi_3O_8$
Na_2O	11,7	11,6	11,6	11,82
K_2O	0,04	0,10	0,015	
CaO	0,025	0,07	0,015	
SrO	0,02	0,003	0,01	
Al_2O_3	19,6	19,6	19,6	19,44
SiO_2	68,6	68,6	68,7	68,74
Total	100,0	100,0	99,9	100,00

In Tabelle 3 findet sich das Ergebnis der chemischen Untersuchungen zusammen mit den Spurenelementen aus Tabelle 1 für die drei Albite. Die Bestimmungen der drei Hauptkomponenten dürfen innerhalb der Absolutgrenzen $\pm 0{,}1\%$ als richtig angesehen werden. Dies ergibt relative Abweichungen (auf das Resultat bezogen) von rund 0,2% für SiO_2, 0,5% für Al_2O_3 und 1% für Na_2O. Bei Kieselsäure und Tonerde konnte der Verfasser diese Werte durch eine Testanalyse, die mit bekannten Mengen reinster Oxyde ausgeführt wurde, bestätigen. Die Genauigkeit des Natriumwertes kann nach den obigen Ausführungen über die Alkalibestimmung nur vermutet werden. Es ist allgemein bekannt, dass die Relativfehler chemischer Analysen mit abnehmenden Prozentgehalten ansteigen.

Obige Genauigkeitsangaben beziehen sich auf die mutmasslichen Abweichungen vom wahren Wert (englisch: „accuracy"). Diese Abweichungen rühren mehrheitlich von systematischen Fehlern her, wie unvollständigen Trennungen und Verunreinigungen der Niederschläge, die alle das Resultat einseitig beeinflussen. Zufällige Fehler, wie Ungenauigkeiten bei den Wägungen, fallen bei den chemischen Normalverfahren kaum ins Gewicht. Im Gegensatz dazu beziehen sich Genauigkeitsangaben bei Spektralanalysen auf die Streuung mehrerer hintereinander ausgeführter Bestimmungen an der gleichen Probe (englisch: „precision"). Bei Verwendung idealer Eichproben sind die spektralanalytischen Fehler weitgehend zufällig und den Gesetzen der Statistik unterworfen.

„Accuracy" und „precision", das heisst Abweichung vom wahren Wert und Streuung der Resultate, sind beide zu berücksichtigen, wenn die Frage der zweiten Dezimale nach dem Komma in chemischen Ana-

lysen diskutiert wird. In der Mehrzahl der Fälle hält es der Verfasser für sinnlos, bei gravimetrischen Bestimmungen über 10% die zweite Dezimale nach dem Komma anzugeben, da letztere nicht der objektiv erreichbaren Genauigkeit entspricht und durch systematische Fehler sozusagen immer einseitig verfälscht ist. Daher ist hier die Statistik auch nur mit Vorbehalt anzuwenden. Dies geht am deutlichsten aus der Diskrepanz der SiO_2- und Al_2O_3-Bestimmungen bei FAIRBAIRN (1953) hervor. Die Ausführungen von CHAYES (1953) gelten uneingeschränkt doch nur für die Modalanalyse und nicht für chemische Bestimmungen.

Die Übereinstimmung der drei Albitanalysen mit der Idealzusammensetzung ist befriedigend. Der geringe Anteil an Kalium-, Calcium- und Strontiumfeldspat beeinflusst die Tonerde- und Kieselsäurewerte erst in der zweiten Dezimale nach dem Komma. Daher wurde auf eine Berechnung der Formelzahlen verzichtet und nur die Zusammensetzung der reinen Verbindung $NaAlSi_3O_8$ angegeben. Die etwas hohen Werte für Al_2O_3 hängen vermutlich auch mit dem Gebrauch von Stahlmörsern zusammen, wodurch geringfügige Verunreinigungen von Eisen in die Analysen gelangten. Wasserbestimmungen an den getrockneten Analysenproben mit Natriumwolframat als Schmelzmittel ergaben keine merklichen H_2O-Gehalte.

Abschliessend kann gesagt werden, dass die untersuchten Kluftalbite innerhalb der experimentellen Fehler mit der allgemeinen Feldspatformel übereinstimmen und dass unbesetzte Gitterstellen, überschüssige Ionen oder andere kristallchemische Abweichungen bei diesen Albiten nicht in einem durch normale analytische Methoden feststellbaren Grad vorhanden sind.

Die Untersuchungen ermöglichte ein Kredit des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Herrn Prof. Dr. F. LAVES danke ich für sein reges Interesse und die Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

ABRECHT, H. (1954): Zur mineralchemischen Kenntnis von Anhydrit und Albit als Zerrkluftmineralien aus dem Simplontunnel (Kurzreferat). Schweiz. Min. Petr. Mitt. *34*, S. 184—185.

AHRENS, L. H. (1952): The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements. Geochim. Cosmochim. Act. *2*, S. 155—169.

— (1954): Quantitative spectrochemical analysis of silicates. Pergamon Press, London.

CHAYES, F. (1953): In defense of the second decimal. Amer. Mineral. *38*, S. 784—793.

FAIRBAIRN, H. W. (1953): Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks. Geochim. Cosmochim. Act. *4*, S. 143—156.

Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A. and Hoffman, J. I. (1953): Applied inorganic analysis. John Wiley, New York.

Jakob, J. (1927): Eine vorläufige Mitteilung über die chemischen Anomalien bei Orthoklasen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. *7*, S. 314—317.

Jakob, J. und Neher, J. (1951): Einige Analysen von authigenem Albit aus Sedimenten. Schweiz. Min. Petr. Mitt. *31*, S. 528—534.

Krebs, B. (1921): Der Albit von Rischuna in morphologischer Beziehung. Z. Krist. *56*, S. 386—407.

Laves, F. (1954): The coexistence of two plagioclases in the oligoclase compositional range. J. Geol. *62*, S. 409—411.

Laves, F. und Schneider, T. (1956): Über den rhombischen Schnitt in sauren Plagioklasen (Vortragsreferat). Schweiz. Min. Petr. Mitt. *36*, S. 622—623.

Niggli, P., Koenigsberger, J. und Parker, R. L. (1940): Die Mineralien der Schweizer Alpen. B. Wepf, Basel.

de Quervain, F. und Friedlaender, C. (1942): Chemismus schweizerischer Gesteine. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser. *20*.

de Quervain, F. und Jenny, V. (1956): Chemismus schweizerischer Gesteine. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser. *34*.

Weibel, M. (1957): Zum Chemismus der alpinen Adulare (II). Schweiz. Min. Petr. Mitt. *37*, S. 545—553.

Zellner, H. (1952/53): Unlöslichmachen von Kieselsäure mit Essigsäureanhydrid (Referat). Z. anal. Chem. *137*, S. 458.

Mineralogisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
Eingegangen am 25. März 1958.