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: 10.12.2025

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

I.	. Vorwort					362
2.	. Einleitung und Problemstellung					362
3.	. Literaturübersicht			٠		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	ě	٠			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
	$5.4.2.\ {\bf Fluorabgabe}$ 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	An wendung	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 Gewichtver- lust, nach Frese- nius durch Auf- fangen und Wägen des SiF ₄ u. a.	
1908	AMBERG, J., LOEVENHART, A.	Lebensmittel, Wasser	Entfärbung des Na-Salz-Phenol- phthalein-Phosph säure-Komplexes	kolorimetrisch or-	ClO ₄ , SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻ u. a.
1908	STEIGER, G.	Gesteine	Entfärbung der Peroxytitan- säure-Lösung	kolorimetrisches Eichverfahren	
1911	STARCK, G.	lösliche Fluor- verbindungen	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	spektralphoto- metrisches Eich- verfahren	B, Al, Ti, Sn, Th, Fe
1932	ALLEN, N., FURMAN, N. H.	lösliche Fluoride	gravimetrisch mit Triphenyl- zinnehlorid $(C_6H_5)_3$ SnCl	als Triphenylzinnfluorid $(C_6H_5)_3\mathrm{SnF}$ bei $\mathrm{p_H}^{7-9}$	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 ${ m Th} ({ m NO}_3) 4.5 { m H}_2{ m O}$	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 $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ oder HClO_4	Titration mit Thoriumnitrat	

Jahr	Autor	Anwendung	Verfahren	Auswertung	Störion
		· ·	-		
1946	WILLIAMS, A. H.	Silikate, lös- liche Fluoride	Destillation mit H_2SO_4 oder $HClO_4$	Titration mit Thoriumnitrat	Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻
1947	KORTUEM- SEILER, M.	Wasser	Farbabsehwä- chung des Eisen- salizylatkom- plexes bei $p_{\rm H}$ 2,7	spektralphoto- metrisches Eichverfahren	Phosphate, Sulfate u. a. Salze
1948	SCHUMB, W. C., RADIMER, K. J.	organische Fluorkarbonate	Zersetzung bei hohen Tempera- turen	kolorimetrisches Eichverfahren	
1950	ERLER, K.	lösliche Fluoride	Farbabschächung des $Fe^{(III)}$ bromidkomplexes	photometrisches Eichverfahren	Reduktions- mittel, Al
1950	Koritnig, S.	Gesteine, besonders Silikate	Aufschluss mit Alkalikarbonat, Destillation mit H ₂ SO ₄ oder HClO ₄ , Entfär- bung der Peroxy- titansäure	kolorimetrisches Eichverfahren	Kieselsäure, Al
1951	RICHARD, R. R., BALL, F. L., HARBIS, W. W.	schwerflüchtige F-Karbonate	Pyrolyse bei 1100°C. Reagenz Eisensalicylat	kolorimetrisches : Eichverfahren	Reduktions- mittel des Eisens, z. B. Schwefel
1954	Megregian, S.	wässerige Lösungen	Destillation mit H ₂ SO ₄ oder HClO ₄ , Zirkon- eriochrom- Cyanin R.	spektralphoto- metrisches Eichverfahren	Al ³⁺ , SO 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.	Fluors in Spu-	Destillation mit HClO ₄ od. H ₂ SO ₄ Ionenaustauscher, Eriochrom-Cya- nin R., Zirconyl- Nitrat		
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	Alizarinkom- plexon	kolorimetrisches Eichverfahren	Phosphate, Arsenate
1959	Fox, E. J., Jackson, W. A.	Gesteine, Sili- kate, Alumi- nium- u. Eisen- erze, Phosphate	$\begin{array}{c} \text{Destillation} \\ \text{mit } \text{HClO}_4 \end{array}$	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 Fluorgehal- tes von Flussspat		Titration mit Kaliumrhodanid	
1968	STUEBER, A. M., HUANG, W. H., JOHNS, W. D.		Entfärbung des Zirkon-Erio- chrom-Cyanin-R- Komplexes	spektralphoto- metrisches Eichverfahren	

3.2. Physikalische Analysenverfahren

Jahr	Autor	An wendung	Ver fahren	Auswertung
1953	ORT, E.	Erdalkali- fluoride	Spektrographie	Eichverfahren
1966	BERNSTEIN, F., MATTSON, R. A.	Gesteine	$egin{array}{l} { m R\"{o}ntgen}. \\ { m Fluoreszenz} \end{array}$	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.

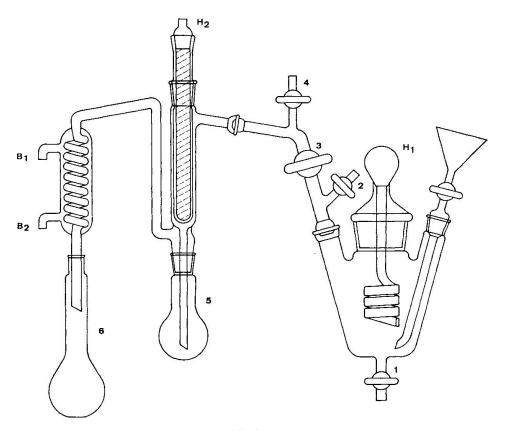


Fig. 1. Destillationsapparatur.

 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

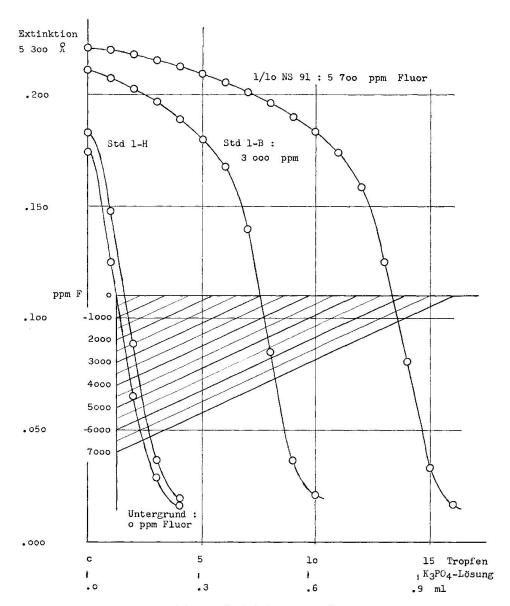


Fig. 2. Extinktionsverlauf.

Tabelle 1. Fluorwerte einiger Gesteins- und Mineralstandards

	empfohl	ener Literaturwert	gefundener '	Wert, in ppm
	in ppm	Bereich	einfacher	doppelter .
Standard	~ ~		Auf	schluss
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 - 5 00	410	
BCR-1	500	485 - 500	400	
PCC-1	< 50	12	50	5 0
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 K₃PO₄·3 H₂O-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.

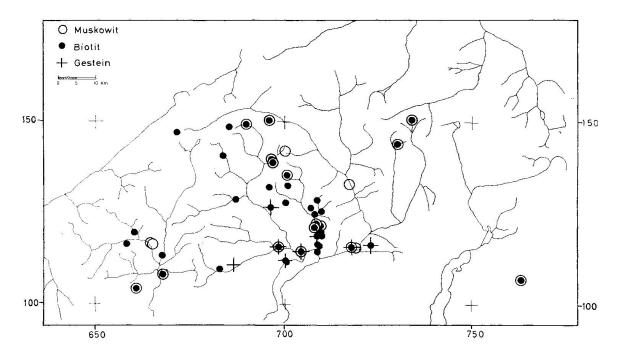


Fig. 3a. Fundortkarte. Glimmer und Gesteine.

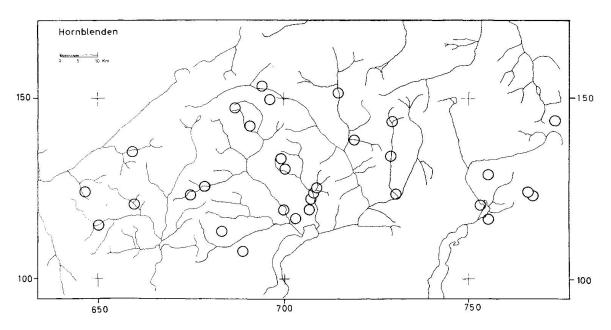


Fig. 3b. Fundortkarte. Hornblenden.

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

-		Glimmer diokta-	Glimmer triokta-	Horn-		
No.	Gestein	edrisch	edrisch	blende	Varia	Koordinaten
As 912				50	-	658.6/135.6
As 941	-		-	750		650.15/115.1
Bav. 17		1.	11700	-		$45^{\circ}55'/3^{\circ}58\frac{1}{2}'$
$\mathbf{Bedr}\ 29$		1550	6500		-	695.2/151.75
Bedr 107a		1475	2490	-		675.1/147.95
Blen 48b		i		575		717.7/137.3
Blen 49	-		$\bf 5200$	-	-	719.5/141.0
Bni 176	-			5 0		786.15/141.2
Bni 258	-		_	1400	-	775.35/143.85
Brg. 41	_	3650	3100	_		763.29/134.15
Brg. 50	-	65 0	2800	2000		762.65/131.8
Brg. 75 (I Anreich.)	_	.—-		515	-	776.15/135.7
Brg. 75 (II Anreich.)	-	12 <u></u>	91 - 01 - 00 - 00 - 00 - 00 - 00 - 00 -	550	<u> </u>	idem
Brg. Granit	_	1200	3215		-	
Brg. Pegm.	<u> </u>	900	2250			(4
Brg. Salband Pegm.	_	$\boldsymbol{225}$	2150			x
C 17		2100			-	719.1/115.7
Cal 25		1 To 1	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
ChrSand (Norw.)			10700		-	
Corno 11a			5800		-	671.35/146.9
CT 22 d		775	3300	_	<u></u>	703.2/146.0
Fa 4a	_	1035	-			664.6/116.4
Fa 4b		1055			-	idem
Fa 6a	_	1150				idem
Fa 6b	_	1110	<u> </u>		-	idem
Finero			2000	50		689.2/107.52
FK 226	-	825	2900	-	-	697.47/139.86
FK 227		725	2025	005		697.25/139.75
FK 644				925	-	691.0/142.7
Gli 1 (1,0)*) Gli 11		2150	12000		-	766.85/132.5
		3850	12000	0.000		734.05/153.75
Ha 198 Ha 199	_	$\begin{array}{c} 800 \\ 825 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2150 \\ 2075 \end{array}$			$\begin{array}{c} 674.7/140.0\\ \text{idem} \end{array}$
Hu 1015	_		2010	$\overline{1650}$		675.2/123.4
Hu 1026 I				50		678.7/125.5
Hu 1026 eI		·		50 50	-	idem
Hu 1026 II			· —	5 0		idem
Hu 1026 eII			000 100 100 100 100 100 100 100 100 100	50	52	idem
Hu 1164d				275		678.1/124.9
Hu 1170	-	7		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	6 	(3300	_		687.3/128.6
Hust 900	1		3250	-		683.95/140.45
Hust 923			12600			685.4/148.2
KAW 82		2675	6100			Gn Groppo
KAW 83	1 	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.	$\operatorname{Gestein}$	Glimmer diokta- edrisch	Glimmer triokta- edrisch	Horn- blende	Varia	Koordinaten
TZ A 187 1 50		1200	9055			Q I
KAW 159		1200	3075	-		Gondo Kaserne
KAW 160	-	925	3025			
KAW 165 KAW 203	-	2650 2470	9100	_		Eistengneis Fibbia
KAW 203 KAW 207		2470	5150			
KAW 553		$\frac{5980}{2350}$	$\frac{19580}{4150}$			Binntal
Luk 8b		980	4300			Coderagranit 703.8/159.7
Luk 24		980	$\frac{4500}{1050}$	<u>—</u> 50		714.95/151.5
Luk 25		685	2955	30		711.9/135.35
Mas 9z				- 50	50 (Pyr)	766.05/124.2
Mas 19		1	2125	1650		767.15/123.45
Mera 33a			2120	75		750.55/129.1
Mera 34	N	_	2375	1250		754.9/176.55
Mera 40		11		6000(Trem)	1	753.15/120.1
Mis 52b				525	(Contracts	734.55/145.1
Mis 52 e	-	N		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	2 0		650.2/116.35
Spl 125	-	 }		400	-	646.39/124.1
Spluga 11 d	-	-		900		747.4/132.15
Sponda III	<u></u>	575	20482 00			702.5/142.0
Toce 23c			2825		-	667.2 / 113.38
Toce 59		175(b)	2200(c)	7		660.95/103.75
Toce 82 c	-	4000	15250	1	80 (Be)	677.8/106.7
Toce 82c		-	· <u></u>		50 (Fsp)	idem
Toce 82c		s -			50 (Gr)	idem
Toce 82 c				(50 (Qz)	idem
TV 116	<u> 99</u>			75 (Trem)	20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	697.2/148.8
Varzo 6		***	650	50 (Strst)		660.2/119.9
Varzo 7	<u> </u>	-		1650 (Strst)	-	660.2/119.9
Vz 75	-		2925			700.6/132.4
Vz 201	<u> 1921—19</u>		3900			706.55/126.5
Vz 250	-		7250	—	-	708.9/115.9
Vz 255			$\boldsymbol{5825}$	-	-	708.7/128.35
Vz 280 b	-		3850		NAME OF TAXABLE STATES	696.3/132.0
Vz 297		2175	6625	-	$50~(\mathrm{Be})$	708.45/122.9
Vz 297	-	-		-1	75 (Fsp)	idem
Vz 297					50~(Gr)	idem
Vz 297		<u> </u>	76 <u>12</u> 2010 2010 2010 2010 2010 2010	_	2550 (Tu)	idem
Vz 298	-	_	7050			708.6/124.5
Vz 394	1 <u>22</u>		1250	65 (Strst)	<u></u>	702.6/129.2
Vz 428			1125	5 0		709.65/118.63
Vz 431		22	4300	MANUAL AND ASSESSMENT OF THE PARTY OF THE PA		708.9/116.6
Vz 432	-		5400			708.8/116.4
Vz 477	-	(a) 6700 (1,6)	107 107		450 (Fsp)	708.45/122.9
Vz 477	-	(a) $7450(1,4)$	(1777)	-	50 (Gr)	idem
Vz 477	_				50 (Qz)	idem
Vz 500 a	-		2400			709.5/117.97
Vz 501			9850 (0,5)			708.6/122.95
Vz 501	-	5350 (1,6)				idem

No.	Gestein	Glimmer diokta- edrisch	Glimmer triokta- edrisch	Horn- blende	Varia	Koordinaten
Vz 631				50		707.1/122.3
Vz 673		9	-	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 $\pi 31b^{**}$)	995	1525	4590		_	idem
WS π 33a	75	1	-			686.65/110.075
WS π 33b	735	_				idem
WS π 36a	75		3200			696.575/126.50
WS π 36 b			3750		_	idem
WS π 36 e	650		3125			idem
WS π 40a	100	_	2025			700.55/111.90
WS π 40 b	925	·	2800	10-1-1		idem
WS π 41a	-		3200			idem
WS π 41 b		,——	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	WW	<u></u>	722.72/116.20
WS π 56 b		, ;	3160			idem
WS π 64 a	575	-	7450	·		717.85/115.10
WS π 64 b	500	2550	7350	8 8		idem
WS π 66 a	392	-	4030	-		708.60/118.50
WS π 66 b	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 e ersichtlich. Es zeigt sich, dass Muskowite¹) 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.

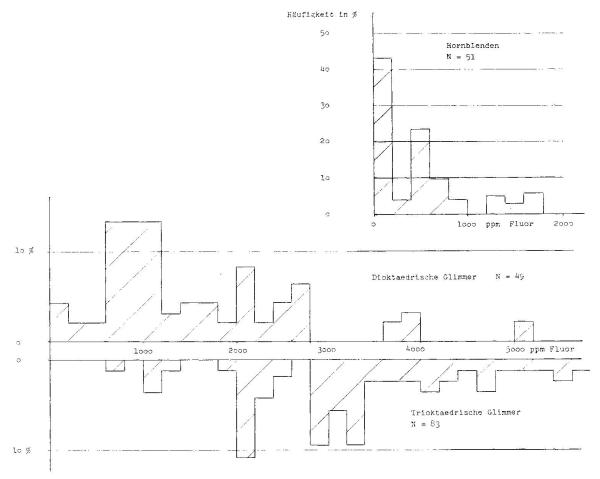


Fig. 4a. Häufigkeitsverteilung von Fluor in einigen Mineralien des Lepontins. Histogramm.

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

O F/F	_	78	19 0,7877 12	93					
F/H_2O	10.0	-0.063	-0.1819 12		$0,1286 \\ 12$				
${ m F/TiO_2}$	-0.1884		0.6349 12		$0,2603 \\ 12$	ž	-0.1563		
$\mathrm{F}/\mathrm{K}_2\mathrm{O}$			0,1550 12		$0.5260 \\ 12$	0,2084 39		$0,\!2561$ 43	
F/Na_2O	-0,3559 31	0,0315 30	0,4177 12		$0,1065 \\ 12$	$-0.2516 \\ 39$	-0.0591		ille
$\mathrm{F/CaO}$	-0,1136 31	-0.0296 31	$0,2232 \\ 12$	-0,1579	$0.2219 \\ 12$				N = Anzahl Fälle
F/MgO	0,2329 31	0,0587 31	-0,3037 12	-0.2752 $+3$	-0,4671 12		-0.2674	-0,1461	N
t F/MnO	$0,1532 \\ 31$	$\substack{0,2380\\31}$	$\substack{0,1665\\12}$	0,4437 43	0,4388 12		$\substack{0,3123\\71}$	0,3949 43	zient
F/Fe ₂ O _{3 tot} F/MnO	0,5154 31	0,1577 30	$\begin{array}{c} 0.2610 \\ 12 \end{array}$		$0,3237 \\ 12$	0,4539	0.1430	-0.0139	ionskoeffi
F/FeO	$\substack{0,4301\\31}$	-0,0570 30	$0,2622\\12$	0.2140 42	$0,2845\\12$	0,5024 39			= Korrelationskoeffizient
${ m F/Fe_2O_3}$	0,4624 31	$0,\!4569\\30$	$\substack{0,2328\\12}$	0,4486 42	$0,6281\\12$	0.3382	$0,2018 \\ 71$	0.2216 43	1
F/SiO_2 F/Al_2O_3 F/Fe_2O_3	-0.0796	-0.3980 31	$\begin{array}{c} 0,3735 \\ 12 \end{array}$	-0,0899 43	0,3890 12	-0.0478	$\begin{array}{c} 0,0393 \\ 72 \end{array}$	-0,0697	
$\mathrm{F/SiO}_2$	$\begin{array}{ccc} {\bf r} & -0.0866 \\ {\bf N} & 31 \end{array}$	-0.0128 31	$_{ m N}^{ m r} -0.1942 \ m N$	0,0679 V 43	r -0,3888 N 12			0,0097 43	
	Z R	r Z		H	\mathbf{z}	; Z	. Z	r Z	
	Muskowit koexist. mit Biotit	$\begin{array}{cccc} \text{Biotit koexist.} & \text{r} & -0.0128 \\ \text{mit Muskowit} & \text{N} & 31 \end{array}$	Biotit koexist. mit Hornbl.	Biotit koexist. mit Muskowit u. Hornbl.	Hornbl. koexist. mit Biotit	${\color{red}{\bf Muskowit}}$	Biotit alle	Hornbl. alle	

Tabelle 3b. Korrelations wahrscheinlichkeit (Wahrscheinlichkeiten < 90% sind weggelassen)

	$ m F/Al_2O_3$	$\mathrm{F/Fe_2O_3}$ $\mathrm{F/FeO}$	F/FeO	${ m F/Fe_2}$	O_3 * F/MnO		F/MgO F/Na ₂ O F/K ₂ O F/TiO ₂ F/F	F/K_2O	F/TiO_2	F/F
Muskowit, alle Werte		96	66 <	66						
Biotit, alle Werte		91			66	97				
Hornblende, alle Werte					66					
Muskowit, koexistierend mit										
Biotit		66	98	66			95	94		66 ^
Biotit, koexistierend mit)	•		\ \
Muskowit	97	66								
Biotit, koexistierend mit										
Hornblende									26	66 🖄
Biotit, koexistierend mit									•)
Muskowit oder Hornblende	ө	> 99			66 <					
Hornblende, koexistierend										
mit Biotit		96						92		
*) Totaleisen als Fe_2O_3 .										

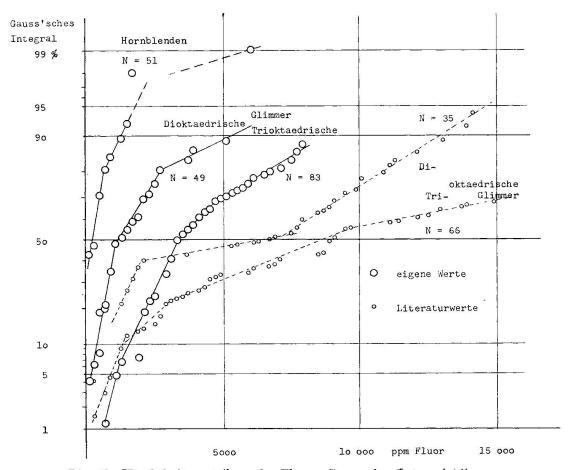


Fig. 4b. Häufigkeitsverteilung des Fluors. Gausssches Integral / linear.

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 koexistierenden²) 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.

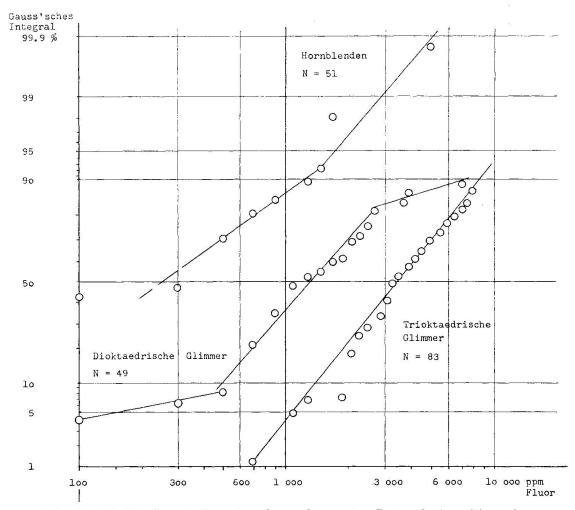


Fig. 4c. Häufigkeitsverteilung des Fluors. Gausssches Integral / logarithmisch.

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 Altot 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 c F_{Bi} und c F_{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

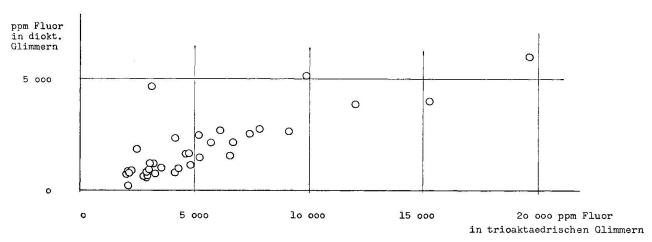


Fig. 5a. Korrelation des Fluors bei koexistierenden Mineralien, Biotit-Muskowit.

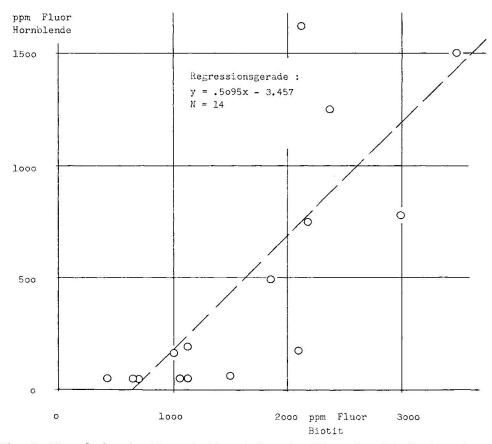


Fig. 5b. Korrelation des Fluors bei koexistierenden Mineralien, Biotit-Hornblende.

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 $cF_{\rm Bi}/cF_{\rm Mu}$, 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. Hutchson, 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 SiF₄ 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-

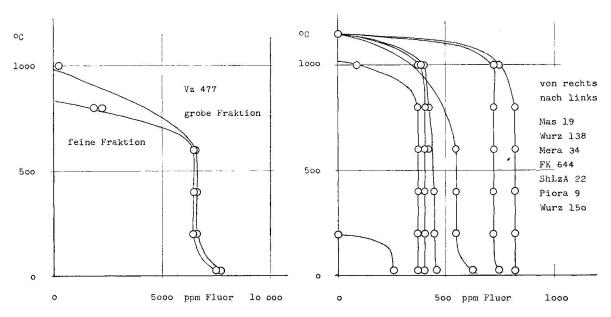


Fig. 6a. Temperversuch: Fluorabgabe bei steigender Temperatur. Muskowite.

Fig. 6c. Temperversuch. Hornblenden.

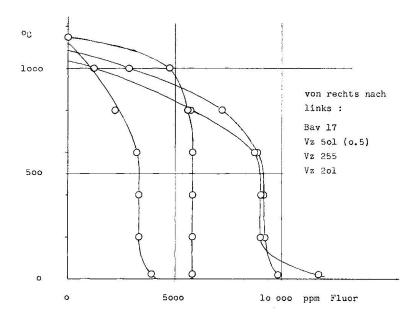


Fig. 6b. Temperversuch. Biotite.

fraktionen – 0,2 bis 0,5 mm \varnothing und kleiner 0,06 mm \varnothing – 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 SiO₂, 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-I 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): H₂O⁺, 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 Zir-konium-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 Hell-glimmern 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.
- Mc Kay, 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.