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

Band: 12 (1932)

Heft: 1

Artikel: Zur Mineralchemie der Eruptivgesteine und Pegmatite

Autor: Niggli, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-13325

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: 15.07.2025

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

Zur Mineralchemie der Eruptivgesteine und Pegmatite

von *Paul Niggli,* Zürich

In Stabilisierung zweier Bezeichnungsweisen, die heute häufig gebraucht werden, könnte man das Lehrgebiet der Mineralogie, Lagerstättenkunde und Petrographie unter Kristallchemie und Geochemie subsummieren. Die Kristallchemie umfasst die allgemeine Lehre von den Kristallverbindungen. Sie zerfällt in geometrische und physikalische Grundlagen und die eigentliche Lehre von den Kristallen, in denen die Begriffe Isomorphie, Polymorphie, also vergleichende Betrachtungsweisen, eine grosse Rolle spielen. Sie steht zur gesamten Molekularchemie in einem ähnlichen Verhältnis wie die anorganische Chemie zur organischen Chemie. In der Kristallchemie spielt der Umstand, ob eine Kristallart in der Natur vorkommt oder nicht, keine Rolle. Zur Kristallchemie steht die Geochemie in analoger Beziehung wie die physiologische Chemie und Biochemie zur organischen Chemie. Für sie ist nun gerade die natürliche Auswahl, welche die Erde darbietet, Untersuchungsobjekt. Zu einer durch die Atomhäufigkeit gegebenen Elementenselektion kommt eine Selektion der möglichen Kristallverbindungen in Abhängigkeit von den naturgegebenen physikalischen Bedingungen und der Stabilität der Kristallstrukturen (Spezielle Mineralogie). Die Minerocoenologie gibt über die Gesetzmässigkeiten des Zusammenvorkommens und die Entwicklung von Mineralvergesellschaftungen auseinander Auskunft (Lagerstättenlehre, Gesteinslehre). Der innige Zusammenhang zwischen Kristallchemie und Geochemie lässt es zweckmässig erscheinen, auch weiterhin die beiden Gebiete vereinigt zu lassen, wenn auch das erstere sich völlig an Physik und Chemie, das letztere an die Geologie anschliessen.

Die eine wichtige Grundlage der Geochemie wird immer die allgemeine Kristallchemie sein. P. v. Groth und G. Tschermak haben hinsichtlich der Verwandtschaftsverhältnisse die Grundlagen geschaffen, denen gegenüber alle neueren Arbeiten nur Ergänzungen darstellen. Aber eines haben diese unter den Gesichtspunkten der Strukturlehre durchgeführten neuen Untersuchungen erreicht: sie haben

durch Übertragung der Vorstellungen über den Atombau ermöglicht, die Gesetzmässigkeiten viel übersichtlicher und schärfer zu fassen.

Es sind bereits 11 Jahre verflossen, seitdem ein erster derartiger Versuch unternommen wurde, Kristallstruktur und Atombau [1]) miteinander in Beziehung zu setzen. Seitdem sind eine grosse Zahl von Strukturbestimmungen ausgeführt worden, zu einem grossen Teil an Material, das für diese Arbeit nicht benutzt werden konnte. Sie alle haben (mit höchstens geringfügigen Änderungen) die Gesetze bestätigt, die damals aufgestellt wurden.

Es wurde bestätigt, dass die Raumbeanspruchung der einzelnen Teilchen die Isomorphie weitgehend bedingt (im einzelnen dann ausgeführt im Lehrbuch der Mineralogie 2. Auflage I. 1924), dass Ähnlichkeit in Formelbau bei analoger Raumbeanspruchung bereits analoge Struktur erzeugen kann, dass morphotropische Effekte bei Substitutionen sich voraussagen lassen. Besonders zweckmässig hat sich die Darstellung erwiesen, die Raumbeanspruchung mit dem Bau der Atome oder Ionen in Beziehung zu setzen. Die genannte Arbeit gibt die Abstufungen innerhalb gleichem Bautypus der elektropositiv sich verhaltenden Atomarten sowie der Zentralatome von Anionenradikalen. Der Edelgastypus unterscheidet sich wesentlich von den Typen der Nebenreihen und von den Komplettierungsreihen angehörenden Atomtypen. Es wurden die Rekurenzerscheinungen, die man später Kontraktionen genannt hat, erstmals als solche beschrieben. Geochemisch besonders wichtig war die Erkenntnis der Mittelstellung des Ca gegenüber Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd einerseits und Sr, Ba, Pb anderseits bei zweiwertigen Elementen, sowie die Abfolge in der Raumbeanspruchung bei dreiwertigen Elementen. In Bezug auf die Raumbeanspruchung erschien mit dem Al am engsten verwandt das Ga, während Sc in seiner Mittelstellung zwischen Al und den seltenen Erden gekennzeichnet werden konnte. Bis auf kleine Einzelheiten war es möglich, die normale Abstufung innerhalb der seltenen Erden von La bis Cp anzugeben und in einer Figur festzuhalten. Dass hinsichtlich der Raumbeanspruchung das Y mitten in diese Serie der seltenen Erden fällt, liess sich aus dem damals vorliegenden Zahlenmaterial bereits ermitteln, ebenso unter den vierwertigen Elementen die enge Verwandtschaft von Si und Ge [2]).

---

[1]) P. Niggli, Z. f. Krist. **56**, 12—45 und 167—190, 1921.

[2]) Es sind das alles Erkenntnisse, die zum grossen Teil schon aus dem Groth'schen Material ersichtlich waren, deren Zusammenhang mit dem periodischen System das einzig neuartige war. Mit der später erfolgten Aus-

Nur einmal schienen die Ergebnisse über die Stellung der seltenen Elemente in Frage gestellt, als durch eine Strukturbestimmung für die seltenen Erden Sauerstoffabstände ermittelt wurden, die kleiner waren als die von Al. Doch hat eine Korrektur deutlich gezeigt, dass die Bestimmung noch unvollständig ist. 1924 wurde im Lehrbuch der Mineralogie I Seite 594 versucht in einer Übersichtstabelle die relativen Raumbeanspruchungsverhältnisse der Atomarten so darzustellen, dass die engere oder weniger enge Verwandtschaft als Ganzes in Erscheinung trat. Es wurden die Gruppen unterschieden: „relativ kleine", „mittlere" und „grosse" Wirkungssphäre. An der Brauchbarkeit dieser Tabelle hat sich wenig geändert; ein grosser Teil der neuen Auffassungen (z. B. Vertretung des Ca durch seltene Erden, des Mg durch Ti) liess sich direkt darauf fussen. Immerhin gestatten die vielen neuen Strukturbestimmungen heute eine etwas verbesserte Form dieser Tabelle zu konstruieren, wobei es für den generellen Gebrauch zu kristallchemischen oder geochemischen Überlegungen völlig belanglos ist, dass man jetzt an Stelle der relativen Volumeffekte, Abstufungen der Abstandsverhältnisse oder der „Radien" setzen kann. Natürlich kann eine Generalübersicht nie alle Einzelheiten erfassen, sie muss schematisieren; aber ein Grossteil der Anwendungsmöglichkeit von Gesetzmässigkeiten beruht ja immer darauf, dass für erste Überlegungen die verwirrende Fülle von Details vernachlässigt werden kann. In völliger Anlehnung an die Tabelle von 1924 sind in Fig. 1 die Elemente in ihrer mineralogisch wichtigen verschiedenen Wertigkeit auf die einzelnen Vertikalkolonnen verteilt und innerhalb der Vertikalkolonnen schematisch so geordnet, dass nach unten die Raumbeanspruchung zunimmt. Etwas deutlicher ist, soweit es durchführbar war, die Grösse der Raumbeanspruchung von Vertikalkolonne zu Vertikalkolonne durch ähnliches Niveau gekennzeichnet. Auch sind in der Haupttabelle in den Vertikalkolonnen 5—7 nur Elemente aufgeführt, die Zentralatom von O-haltigen anionenartigen Radikalen sein können, während für Halogenide, Oxyde, Sulfide u. s. w. die Abfolge getrennt dargestellt wird. Elemente, die sich im allgemeinen in Kristallstrukturen leicht vertreten, die also kristallchemisch oft durch ein Zeichen dargestellt werden könnten, sind in Rechtecken zusammengefasst. Weitere engere Verwandtschaften sind durch Aneinanderstossen der Rechtecke oder durch Verbindungslinien gekennzeichnet, so dass sich

---

rechnung von Ionenradien haben sie an sich nichts zu tun, wie leicht aus gewissen Arbeiten (z. B. V. M. Goldschmidt, Fortschritte der Min., Krist. und Petr. **15**, 119. 1931) herausgelesen werden könnte.

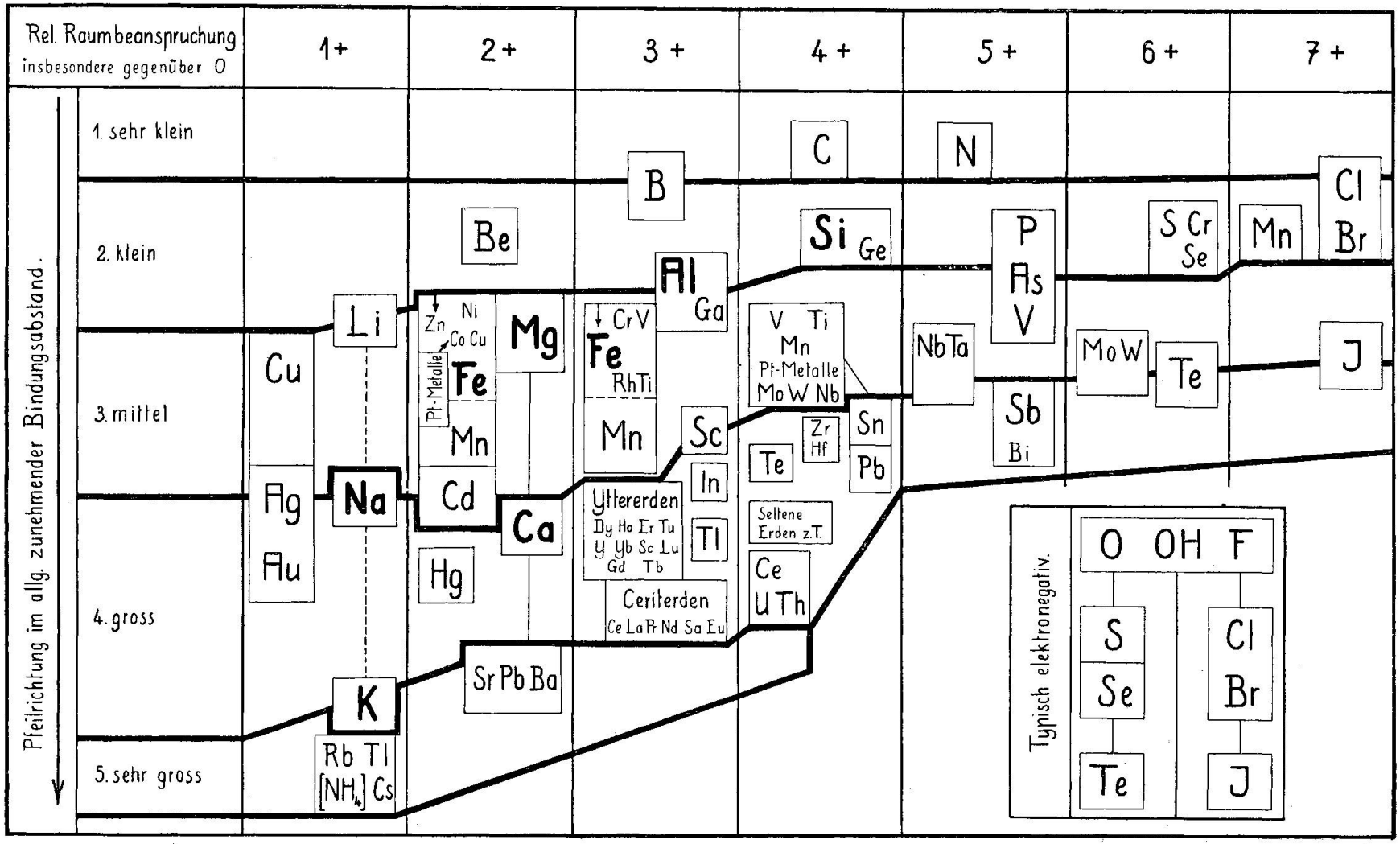

Fig. 1. Isomorphie und Raumbeanspruchung.

verschiedene Grade der Verwandtschaft (natürlich nicht alle möglichen) verbildlichen lassen. Um über die verschiedene Wertigkeit hinaus nach der relativen Raumbeanspruchung die Elemente in Gruppen zusammenfassen, sind leicht nach rechts oben ansteigende Querlinien kräftig gezeichnet. Sie entsprechen den Horizontallinien der älteren Tabelle; doch lassen die vermehrten Kenntnisse es zweckmässig erscheinen, statt drei jetzt fünf Gruppen zu unterscheiden. Da allgemein von links nach rechts die Sauerstoffabstände kleiner werden, müssen in dieser neueren Darstellung die Linien nicht mehr horizontal sein.

Da wichtige Elemente an der Grenze solcher Gruppen stehen, gehen diese Querlinien oft durch Rechtecke oder tangieren sie. Die erste Gruppe ist eine Unterabteilung der früheren ersten Gruppe; dazu gehören C und N in CO_3 und NO_3, sowie im Übergang B in den Boraten und Borsilikaten, Cl, eventuell Br in Chloraten und Bromaten. Charakteristisch für die zweite Gruppe ist Si und Ge, sowie S, Cr, Se, P und in Übergangsstellung As, V, Cl. Silikate, Sulfate, Phosphate, Perchlorate bis Permanganate enthalten die komplexen Anionen. Unter den typisch elektropositiven Elementen gehören hierher Be, ferner im Übergang Al, Ga, B und unmittelbar anschliessend Mg, Zn etc., sowie Li, Ti etc.

Sehr wichtig ist die umfangreiche dritte Gruppe, die durch Al, Ga nach oben, Na nach unten in Übergangsstellung begrenzt wird. Na, Ca und die seltenen Erden (insbesondere die Yttererden) sind für die vierte Gruppe kennzeichnend, die mit K und den Ceriterden zur letzten Gruppe überführt, welche noch Sr, Ba, Rb, Cs, Tl, Pb, (NH_4) aufweist. Letztere ist eine Untergruppe der früheren dritten Gruppe, die damals schon Ca und seltene Erden nebeneinandergestellt enthält. Ein Vergleich mit einer neueren Zusammenstellung von V. M. Goldschmidt [3]) zeigt, dass im Grossen (entsprechend den Bauprinzipien der Kristallstrukturen) die Elemente der verschiedenen Gruppen sich durch verschiedene Koordinationszahl gegenüber O unterscheiden. Da jedoch diese Koordinationszahlen immer auch von den Nachbarbestandteilen abhängig sind, die andere als die normalen Zahlen stabilisieren [4]) können, ist ein strenger Parallelismus nicht zu erwarten.

Bevor nun gezeigt werden soll, wie die soeben erläuterte Ta-

---

[3]) V. M. Goldschmidt, Fortschritte der Min., Krist. und Petr. **15**, 119. 1931.

[4]) P. Niggli und E. Brandenberger, Stereochemie der Kristallverbindungen VII, Z. Krist. **82**, 210. 1932.

belle für geochemische Fragen benutzt werden kann, muss auf die zweite wichtige Erkenntnis der Kristallchemie hingewiesen werden.

Der Umstand, dass Strukturbestimmungen einfacher Verbindungen viel leichter durchführbar sind als solche komplexer Art, hatte das erfreuliche Ergebnis, dass bislang völlig unbekannte kristallographische Daten künstlicher Substanzen durch Strukturuntersuchungen gewonnen wurden. Dabei bestätigte sich die weitere Herrschaft des Symmetrieprinzips verbunden mit einem Zurücktreten individueller Eigenheiten zu Gunsten ausgezeichneter Bautypen. So fanden für Verbindungen $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ W. H. und W. L. Bragg die Typen Steinsalz, Zinkblende und Wurtzit, W. P. Davey, F. G. Wick den Typus CsCl, G. Aminoff den Typus Rotnickelkies, O. Hassel, V. M. Goldschmidt den Typus Bornitrid, für Verbindungen $\mathfrak{A}\mathfrak{B}_2$ W. L. Bragg den Typus Fluorit, W. H. und W. L. Bragg den Typus Cuprit, L. Vegard den Typus Rutil, G. Aminoff den Typus CdJ_2, R. G. Dickinson und L. Pauling den Typus Molybdänit, J. de Smedt, W. H. Keesom den Typus CO_2, W. H. Bragg, R. E. Gibbs und R. W. G. Wyckoff den Typus Quarz, R. W. G. Wyckoff den Typus Cristobalit, R. E. Gibbs den Typus Tridymit, G. Bruni, A. Ferrari, L. Pauling den Typus $MgCl_2$. Die Wichtigkeit eines Teiles dieser Strukturen konnte schon 1924 im Lehrbuch der Mineralogie gebührend hervorgehoben werden; kurz darauf haben u. a. die Untersuchungen V. M. Goldschmidts und seiner Schüler die grosse Verbreitung durch wichtige Neubestimmungen noch weit offensichtlicher gemacht. Es gelang später auch für sog. Verbindungen II. Art Hauptbauprinzipien herauszuschälen. Es stellt sich nun die doppelte Frage: Warum sind diese Typen und andere komplexe durch die Häufigkeit des Auftretens ausgezeichnet und warum lösen sie sich gegenseitig ab? In den in der Z. Krist. erschienenen Arbeiten über die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen und über die Stereochemie der Kristalle wurde versucht, durch Vergleich der geometrischen Mannigfaltigkeit mit der natürlichen die Auswahlprinzipien an sich zu erfassen. Für die zweite Frage war wegweisend das Vorgehen von A. Magnus und V. M. Goldschmidt durch Radienquotienten, das heisst Raumbeanspruchungsverhältnisse, den Übergang von der einen zur andern Struktur verständlich zu machen. Eine notwendig gewordene allgemeinere Fassung (Abstandsverhältnisse verschiedener Sphäre) ist dann in den oben zitierten Arbeiten zur Stereochemie der Kristalle entwickelt worden. Heute sind uns durch diese Beiträge eine Reihe allgemeiner Bauprinzipien bekannt, die gestatten, die speziellen chemisch-mineralogischen Verhältnisse eines

natürlichen Systems zu überblicken. Das soll nun in den Grundzügen unter steter Benutzung der Fig. 1, für das Problem der magmatischen Lagerstättenbildungen erläutert werden.

O und Si sind die Hauptelemente der Magmen. Sie beherrschen die Baupläne der Grosszahl aus dem Magma auskristallisierender Verbindungen. Wie von E. BRANDENBERGER und mir gleichzeitig in der Z. Krist erläutert wird, lassen zwei wichtige Prinzipien [5]) die enge Selektion gesteinsbildender magmatischer Mineralien verstehen, nämlich erstens die Tendenz zur Bildung einparametriger, möglichst gitterhafter und einfacher O-Zusammenhänge mit einem O-O Abstand d_0, meist um 2,5—2,8 Å. E., zweitens die Vorherrschaft der Koordinationszahl 4 für O um Si. An Oxyden kristallisieren aus dem Magma besonders aus SiO_2, ev. TiO_2, SnO_2, unter Umständen Al_2O_3, Fe_2O_3. In unmittelbarem Anschluss müssen die Mineralien der Spinellgruppe und der Zirkongruppe erwähnt werden. Im Quarz, Cristobalit und Tridymit bildet mit $d_0 = 2{,}5—2{,}6$ Å. E. O einen nahezu einparametrigen gitterhaften Zusammenhang, in Rutil mit $d_0 = 2{,}46$ Å. E., in SnO_2 mit 2,54 Å. E., in Al_2O_3 mit 2,2—2,6 Å. E., in Fe_2O_3 mit 2,3—2,8 Å. E. In den mineralogisch wichtigen Spinellen (inkl. Magnetit) liegt d_0 um 2,5 Å. E. bis eventuell 2,95 Å. E., im Zirkon um 2,7 Å.. E. Im Gegensatz dazu wäre zum Beispiel d_0 in CaO 3,39 Å.. E. In den wichtigen gesteinsbildenden Silikaten sind pseudoeinparametrige gitterhafte Sauerstoffzusammenhänge vorhanden mit d_0 in der Nähe von 2,5—2,8 Å.. E. Die Konstanz dieser Abstände ist von W. L. BRAGG als „a striking feature of silicate models" bezeichnet worden. Der Abstand liegt in der Nähe des vermuteten Durchmessers von $O^{--} = 2{,}64$ Å.. E. nach WASASTJERNA.

Da Si von O vorzugsweise tetraedrisch umgeben ist, werden die einfachsten O-Zusammenhänge monomikte Tetraederhaufwerke oder Tetraeder-Oktaeder-Haufwerke sein mit den zum gitterhaften mindestens notwendigen Polyederschwerpunkten als aktiven Koordinationszentren. In der gleichzeitig in der Z. Krist. erscheinenden Arbeit ist dargetan worden, wie sich daraus die Selektion der wichtigen gesteinsbildenden magmatischen Mineralien ableiten lässt. Wesentlich für die gegenwärtige Problemstellung ist folgendes:

Die Elemente der Wertigkeit $\leqq 4$ zerfallen in diesen Hauptsilikaten der Eruptivgesteine in zwei Klassen: 1. die zu einem $\mathfrak{B}$-O-

---

[5]) Sie wurden partiell mehrfach bei strukturellen Überlegungen zu Hilfe genommen, so dass lediglich die schärfere Fassung und die konsequente Durchführung als neu bezeichnet werden dürfen.

Gerüste gehörigen $\mathfrak{B}$- bezw. $\mathfrak{B}'$-Teilchen [6]), die mit dem darin enthaltenen Si als aktive Koordinationszentren des Aniongerüstes bezeichnet werden können, und 2. die in dem Gerüste eingelagerten Kationen $\mathfrak{A}$, die zur Absättigung notwendig, jedoch relativ leicht austauschbar sind. Normalerweise nehmen bis zu gewissen Verhältniszahlen pro Si die Koordinationszahl 4 (Tetraederschwerpunkte) an: Ge, Al, Ga, Be, sehr selten Mg und Elemente der Gruppen Fe, Zn, Co, Ni, Cu ev. V, Cr, Fe, Ti und B. Sehr wahrscheinlich gehört hiezu auch Li. Es sind das also die Elemente der Gruppe 2 mit den Übergängen zu Gruppe 3. Für die Übergangsglieder und die Elemente der Gruppe 3 ist jedoch die Koordinationszahl 6 (Oktaederschwerpunkte) die normalere. Nur unter erheblicher Deformation können Na, Ca oder gar die typischen Elemente der Gruppe 4 und 5 aktive Koordinationszentren des einparametrigen tetraedrisch-oktaedrischen Gerüstes sein. Sie gehören daher meist zur Klasse der eingelagerten Kationen $\mathfrak{A}$.

Das Verhalten der selteneren Elemente bei der magmatischen Erstarrung muss nun im Hinblick auf die Stellung eines Elementes zu den zwei Klassen diskutiert werden. Nur Si und Al sind unter den in Silikaten typischen Koordinationszentren der Zahl 4 in grösserer Menge vorhanden. Die gesteinsbildenden Mineralien mit monomiktem $\mathfrak{B}$-O-Gerüste sind daher durchwegs Alumosilikate mit vorherrschend Na, Ca, K als eingelagerten Kationen. Ohne weiteres lassen sich Si durch Ge und Al durch Ga in diesem $\mathfrak{B}$-O-Gerüste ersetzen, da dadurch die Grösse der negativen Überschussladung nicht geändert wird. Wie V. M. Goldschmidt und seine Schüler gezeigt haben, werden daher diese zwei Elemente durch Si und Al getarnt; sie reichern sich kaum wesentlich in der Restlösung an, sondern scheiden sich in der ursprünglich geringen Konzentration in den Hauptsilikaten aus. Bereits etwas anders verhält sich Be. Da kein häufiges zweiwertiges Element neben Si ohne weiteres die Koordinationszahl 4 gegenüber O annimmt, kann Be kaum in grösseren Mengen ein zweiwertiges $\mathfrak{B}$-Element ersetzen. Ersetzt es Al, so verlangt dies zugleich ausserhalb des $\mathfrak{B}$-O-Gerüstes Ersatz eines einwertigen Elementes durch ein zweiwertiges. So liessen sich die Anionengerüste $[Si_3BeO_8]^{2-}$, $[Si_2BeO_6]^{,2-}$ $[SiBeO_4]^{2-}$ aufstellen, die $[Si_3AlO_8]^{1-}$ $[Si_2AlO_6]^{1-}$ $[SiAlO_4]^{1-}$ analog sind. Als kommensurable Kationen kommt Ca (zweiwertig) gegenüber Na (einwertig)

---

[6]) Die Symbole $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}'$ bezeichnen Gruppen strukturell sich gleich verhaltender Atome und sind gegenüber den gewöhnlichen Atomsymbolen durch besondere Schrift hervorgehoben.

besonders in Frage. Man ist bis heute in der Feldspat- und Feldspatoidgruppe über diese Ersatzmöglichkeit AlNa durch BeCa noch wenig orientiert.

Die aus Pegmatiten bekannten, an sich wasserfreien Mineralien $[Si_2BeO_6]$ CaNaF, $[Si_3Be_2O_{10}]$ Ca_2NaF, $[Si_2FeBe_2O_{10}]$ Y_2, $[Si_6Be_3O_{18}]$ Al_2 d. h. Leukophan, Melinophan, Gadolinit, Beryll neben Chrysoberyll und Phenakit scheinen folgendes zu zeigen. Ist neben Be Al vorhanden, so vermag Al gegenüber Sauerstoff nicht mehr in weitgehendem Masse mit der Koordinationszahl 4 aufzutreten; es entstehen daher eher tonerdefreie Be-Silikate [7]) oder Be-Al-Silikate, in denen Al oktaedrische Umgebung hat. Be vermag also auch Al nicht richtig zu vertreten, so dass verständlich wird, warum es nur zu einem sehr geringen Teil in die Alumosilikate eingeht; es wirkt gewissermassen der Stabilisierung der Koordinationszahl 4 für Al entgegen.

Interessant ist folgende Gesetzmässigkeit. Bei nicht sehr hohem Na-Gehalt der Magmen scheidet sich im allgemeinen Be relativ frühzeitig aus, z. B. als Gadolinit mit seltenen Erden, als Helvin mit Mn, Fe, S, als Phenakit oder mit Al als Chrysoberyll bzw. Beryll. Länger in Lösung wird es in Na-reichen, z. B. nephelinsyenitischen Magmen gehalten: die Ausscheidung erfolgt dann OH-frei in Leukophan und Melinophan oder wasserhaltig in Epididymit, Eudidymit, Bertrandit, eventuell auch in Euklas. Selten ist die Phosphatbildung (Beryllonit), die Li-Silikatbildung (Bityit) oder gar die Ausscheidung zusammen mit B in Hambergit.

Während in allen wichtigen gesteinsbildenden magmatischen Silikaten die Alkalien Na und K ihrer relativ grossen Raumbeanspruchung wegen ausserhalb des $\mathfrak{B}$-O-Gerüstes stehen, würde Li (ähnlich wie Al oder Mg) eventuell noch in dieses Gerüste hineinpassen. Es kann daher Li im allgemeinen nicht ohne weiteres die gleichwertigen Alkalien ersetzen. Ähnlich wie im Beryll ein besonderer Be-Al-Silikattypus auftritt (der erst bei erhöhter Be-Konzentration auskristallisieren kann), sind daher die Li-Al-Silikattypen besonderer Art oder zum mindesten strukturell gegenüber entsprechenden Alkali-Alumosilikaten etwas abweichend gebaut. So tritt an Stelle der Feldspäte der Petalit mit $[Si_8Li_2O_{10}]$ Al_2 oder $[Si_8Al_2O_{20}]$ Li_2. Erst in relativ komplizierten Silikaten tritt Li unmittelbar an Stelle von Mg, eventuell Al, wie in den Glimmern, im Turmalin u. s. w.

---

[7]) Eudidymit-Epididymit und Helvin sind gleichfalls tonerdefrei; der sog. künstliche Berylliumleucit ist kaum als echter Leucit anzusprechen.

Relativ frühzeitig sind die Ausscheidungen von Li-Turmalin, Li-Glimmern, von Petalit, Spodumen. Können sich in den pegmatitischen Magmen Mn- und Al-Phosphate bilden, so erfolgt die Ausscheidung des Li-Gehaltes oft in einem meist späteren Phosphatstadium, z. B. im Amblygonit, Lithophilit, Natronamblygonit, Sicklerit u. s. w. Die Turmalinausscheidung kann teilweise durch die Bildung von Manandonit oder Rhodizit ersetzt werden. Besonderes Interesse bieten zwei Sonderfälle, nämlich die Bityitbildung, wobei Li und Ba im gleichen wasserhaltigen Silikat angereichert sind und die Kryolithionitbildung, das heisst die Bildung einer Li-Na-Al-Fluorverbindung. Die Pegmatite nephelinsyenitischer Magmen sind im allgemeinen arm an besonderen Li-Mineralien. Es ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden, ob es sich um eine durch Differentiation bedingte primäre Verarmung handelt, oder ob eventuell der Nephelin selbst die im ganzen ja kleinen Mengen Li in sich aufnimmt.

B wird wohl für sich allein in erster Linie die Koordinationszahl 3 Sauerstoff gegenüber betätigen. Dass die Zahl 4 stabilisiert werden kann, scheint der Danburit $[Si_2B_2O_8]$ Ca zu zeigen. Mit dem dreiwertigen Al ist B (siehe die entgegengesetzte Grenzstellung in Fig. 1) jedoch nur wenig verwandt, so dass die Bor-Aluminiumsilikate meist ein ziemlich konstantes Verhältnis B : Al + Verwandte aufweisen. Leider ist die Konstitution des wichtigsten Borsilikates des Turmalins noch nicht aufgeklärt. Immerhin geht wohl aus MACHATSCHKIS [8]) Untersuchungen hervor, dass darin Al zur dritten Gruppe der Figur 1 gehört, zusammen mit Li, Mg, Fe, eventuell einem Teil von Ti und Mn. Zwei Alternativen drängen sich auf.

1. B und Si besitzen im Turmalin die Koordinationszahl 4, dann könnte das Verhältnis von Schwerpunkten tetraederähnlicher zu oktaederähnlichen Körpern sein wie 1 : 1, und der tetraedrische Unterverband wäre vielleicht ein kettenartiges Gerüste $[Si_2BO_9]$; OH und F Gruppen müssten ähnlich wie in Amphibolen oder ähnlich wie in Straurolith zwischen diesen Unterverbänden vermitteln, Na, Ca, u. s. w. gehörten zu den eingelagerten Kationen.

2. Es ist jedoch auch denkbar, dass B die Koordinationszahl 3 beibehalten hat, wobei sich kaum a priori entscheiden lässt, ob für die Al-Li-Mg-Gruppe 4 oder 6 als Koordinationszahl massgebend ist. Das Verhältnis Si : B : Al + Mg + Li u. s. w. ist ja seinerseits ziemlich konstant, nämlich 2 : 1 : 3. Auf alle Fälle scheint auch hier die

[8]) F. MACHATSCHKI, Z. für Krist. **70**, 211. 1929. Siehe auch P. NIGGLI, Z. für Krist. **75**, 502. 1930, F. MACHATSCHKI, Z. für Krist. **76**, 475. 1931.

verschiedene Raumbeanspruchung gegenüber dem gleichwertigen häufigen Element (in diesem Falle Al) zu bedingen, dass B erst nach gewisser Anreicherung in die Kristallstrukturen eingeht [9]). Eine Reihe von Borsilikaten sind Al-arm oder Al-frei; sie enthalten (abgesehen vom Homilit) gerne die gleichfalls angereicherten seltenen Erden (z. B. Cappelenit, Melanocerit, Karyocerit, Tritomit). Sie treten an Stelle des Turmalins, vorzugsweise in Pegmatiten natronreicher Magmen.

Besonders interessant sind die selteneren Bormineralien, die auch Sn angereichert enthalten, Paigeit und Nordenskjöldin. Über Verbindungen mit Li und Be ist oben schon berichtet worden.

So zeigen die Betrachtungen über Li, Be und B deutlich, dass das geochemische Verhalten dieser Elemente nicht nur vom Standpunkte der Raumbeanspruchung, sondern auch vom Standpunkte der Wertigkeit und der Hauptstrukturpläne diskutiert werden muss. An sich sind Li, Be, B nicht Elemente mit ausserordentlichen Abständen Sauerstoff gegenüber; jedoch ist es ihnen im allgemeinen verwehrt, in den Kristallstrukturen die Plätze der häufigsten gleichwertigen Elemente Na, Mg, Al einzunehmen [10]) im Gegensatz zu Ge und Ga gegenüber Si und Al. In den Hauptsilikaten der Magmen ist der gekoppelte Atomersatz auf relativ wenige, schon lange bekannte Fälle beschränkt; erst bei komplexen Strukturen wasserhaltiger Silikate beginnt in weitgehenderem Masse der teilweise beliebig erscheinende Ersatz durch verschiedenartige Elemente.

Wieder ein etwas anderes Verhalten weisen Elemente auf, von denen Ti und Sc als typisch herauszugreifen sind. Über Sc ist vor kurzem von V. M. Goldschmidt und Cl. Peters [11]) eine wichtige spektroskopische Untersuchung erschienen, die sich wohl wie folgt deuten lässt. Kaum kann Sc das Al ersetzen, welches von O tetraedrisch umgeben ist; es ist jedoch in Silikaten hoher Bildungstemperatur möglich, dass in geringem Masse Sc an Stelle von Al mit der Koordinationszahl 6 tritt. Augite, Amphibole, Granate, Beryll ev. einzelne Glimmer und Turmalin weisen derartige Verhältnisse auf;

---

[9]) Man könnte z. B. Datolith und Euklas schreiben $[Si_2B_2O_8]Ca_2(OH)_2$ und $[Si_2Be_2O_8]Al_2(OH)_2$, so dass auch diese Verwandtschaft nicht durch B und Al, sondern Be und B ihre Erklärung fände.

[10]) Siehe darüber bereits P. Niggli, Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten, Halle 1925, besonders Seite 17—20. Die derzeitige Betrachtung ist nur eine Ausarbeitung der dort sich vorfindenden.

[11]) Zur Geochemie des Scandiums. Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1931.

sie sind daher oft bis zu $^1/_{1000}$ oder $^1/_{100}$ % Sc-führend. Die im Durchschnitt geringere Sc-Führung der Olivine lässt die Deutung, dass Sc eigentlich an Stelle von Mg und Fe tritt, erst in zweiter Linie als massgebend erscheinen; in Silikaten ist der Ersatz eines Elementes der Koordinationszahl 6, d. h. von Mg, Fe, Ti, Al u. s. w. durch Sc grösser, wenn Al sich bereits darunter befindet. Der Satz von V. M. GOLDSCHMIDT, dass isomorphes Eintreten seltener Kationen in Gebäude aus Ionen anderer Valenz vorzugsweise in dem Sinne statthabe, dass ein Ion höherer positiver Ladung die Stelle eines Ions von niedriger positiver Ladung einnehme, gilt nur für die ausserhalb des $\mathfrak{B}$-O-Gerüstes befindlichen echten Kationen.

In den Augiten, Amphibolen, Granaten, Beryll u. s. w. kann jedoch Sc teils mit Mg oder Al noch zu den aktiven Koordinationszentren des komplexen Anionengerüstes gehören. Das von W. H. ZACHARIASEN untersuchte Mineral Thortveitit [$Si_2Sc_2O_7$] zeigt ja ein polymiktes Polyederhaufwerk mit nahezu einparametrigem O-Zusammenhang, wobei Si gegenüber O die Koordinationszahl 4, Sc diejenige von 6 hat. Wenn auch das Sauerstoffoktaeder um Sc schon etwas deformiert ist, muss Sc hierin noch als typisches $\mathfrak{B}$- bzw. $\mathfrak{B}'$-Element bezeichnet werden, so wie Al in [$SiAl_2O_5$]. Allerdings sind dann überzählige Sc-Koordinationszentren vorhanden, die durch noch grösseren Raum beanspruchende Elemente der Lanthanidenreihe teilweise ersetzt werden.

Sc wird also teilweise getarnt, teilweise bleibt es in der Restlauge und scheidet sich erst mit W, Nb, Ta (siehe V. M. GOLDSCHMIDT, CL. PETERS, l. c., 275) aus. Eine ähnliche Zwischenstellung nimmt Ti ein. Unzweifelhaft kann es bei hohen Temperaturen in Pyroxenen etwas Si ersetzen; im allgemeinen ist jedoch seine Koordinationszahl 6 so stabil, dass (ausserhalb der Erze) nur wenig Ti in wasserfreie Eruptivgesteinsmineralien an Stelle von Si eingeht. Bei tieferen Temperaturen tritt es, wie MACHATSCHKI zeigte, oft an Stelle von Mg. Da es immerhin noch zu den relativ weitverbreiteten Elementen gehört, vermag es schon in den eigentlichen Eruptivgesteinen besondere Mineralien zu bilden wie Titanit [$SiTiO_5$] Ca, Perowskit [TiO_3] Ca, Ilmenit [$FeTiO_3$]. Ein dem Titanit entsprechendes Al-Silikat müsste ein dreiwertiges Anion [$SiAl\,O_5$]$^{-3}$ aufweisen. $SiAlO_5Al$ ist aber deshalb wieder wenig verwandt, weil Al und Ca kaum je zur gleichen isomorphen Elementengruppe gehören. Indessen zeigt[12]) [$SiAlO_5$]Y gleichen Strukturplan,

[12]) Siehe auch V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. der Min., Krist. und Petr. 15, 119. 1931.

so dass hie und da seltene Erden relativ frühzeitig im Yttrotitanit ausgeschieden werden.

In analoger Weise vermag der Ersatz TiCa durch NaNb bzw. NaTa oder AlLa in Perowskit und damit verwandten Pyrochlor-Mineralien Nb, Ta und seltene Erden relativ früh zur Ausscheidung zu bringen. Anderseits finden wir die späten Ausscheidungen von Ti mit den gleichen, erst im Laufe der Kristallisation angereicherten Elementen nochmals, wobei besonders tonerdefreie Na-, Ca-, Ti- und Zr-Silikate von Bedeutung werden.

So ist es oft gerade das Ti (und in gewissem Sinne ihm analog das Zr), welches bestimmt, ob eine an seltenen Elementen relativ reiche, mehr pneumatolytische Restlauge zurückbleibt, oder ob Erstkristallisation pegmatitischer Magmen ein Grossteil dieser Stoffe bereits in sich enthalten [13]). Sehr deutlich ist das praktisch vollständige Zurücktreten des Ti in allen Silikaten mit monomikt tetraedrischem Baugerüste (Feldspäte, Feldspatvertreter u. s. w.) genau so, wie das für Sc gilt. Recht Ti-reich ist oft der Aenigmatit. Lamprophyllit, Neptunit, Ramsayit, Rinkolit sind komplexe Silikate der natronreichen agpaitischen Pegmatite FERSMANN's [14]). Hinsichtlich der relativ weiten Verbreitung und des daher etwas unbestimmten Verhaltens in Analogie mit Ti steht Mn. Da es jedoch teilweise auch Ca ersetzen kann, besitzt es eine noch anpassungsfähigere Stellung, die reine Mn-Silikate in primärem Stadium kaum aufkommen lässt. Neben Astrophyllit und verwandten Silikaten müssen aber auch viele Phosphate wie Natriophilit, Lithiophilit, Triphylin, Triplit, Triploidit u. s. w. erwähnt werden.

Etwas völlig neues scheinen Ni, Co, Cu, die Platinmetalle, ferner Cr und Zn, Cd darzubieten. Neben Fe und Ti sind bekanntlich Ni, Co, Cu, Cr und die Platinmetalle Elemente, die bereits in basischen Gesteinen abbauwürdige Lagerstätten liefern. Cr, Fe und Ti treten hiebei z. T. in Form Si-freier Sauerstoffverbindungen auf, Fe, Ni, Co, Cu z. T. auch die Platinmetalle in Schwefel- und Arsenverbindungen. Die Kristallisation ist somit nur zu einem relativ geringen Teil an die Silikatbildung gebunden. Folgendes scheint nun für die typischen S-As-Verbindungen basischer Magmen kennzeich-

---

[13]) Siehe darüber P. NIGGLI, Gesteins- und Mineralprovinzen, besonders S. 33 ff. Eine Typeneinteilung der Pegmatite findet sich bereits im Buch: „Die leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas".

[14]) A. FERSMANN, Geochemische Migration der Elemente, Teil I. Abh. prakt. Geologie und Bergwirtschaftslehre. Halle 1929. A. FERSMANN, Geochemische Diagramme. N. Jahrb. Min., Abt. A, BB. **64**, 663. 1931.

nend zu sein. In ihnen sind die kürzesten Abstände Metall-S bzw. Metall-As ähnlich den kürzesten Abständen Metall-Metall oder S-S bzw. As-As. Es entstehen so heterogene nahezu einparametrige Zusammenhänge mit einem Parameterwert ähnlich dem Abstand O-O in Silikaten. Es gilt ungefähr:

	Abstände Metall-$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{B}$-$\mathfrak{B}$	
Pyrit FeS_2	2,26 Å. E.	2,10 Å. E.	Jedes Metallatom von 6 $\mathfrak{B}$-Atomen gleichmässig umgeben. Jedes $\mathfrak{B}$-Atom nahezu gleichmässig umgeben von 3 $\mathfrak{B}$ + 1 Metallatom.
CoS_2	2,38	2,05	
NiS_2	2,42	2,09	
$PtAs_2$	um 2	gegen 2,5	

	Abstände Metall-$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{B}$-$\mathfrak{B}$
Chalkosin Cu_2S	2,42 Å. E.	2,80 Å. E.
Chalkopyrit $CuFeS_2$	2,15—2,4	2,87

Anderseits entspricht im Rotnickelkiestypus der Abstand Metall-$\mathfrak{B}$-Atom oft nahezu dem Abstand Metall-Metall, z. B.

	Abstände Metall-$\mathfrak{B}$	Metall-Metall
FeS	2,45 Å. E.	2,89 Å. E.
CoS	2,33	2,57
NiS	2,38	2,65
NiAs	2,43	2,52

Zum Vergleich seien von den kristallisierten Elementen erwähnt:

$d_{As} = 2{,}5$ Å. E., $d_{Pt} = 2{,}76$ Å. E., $d_{Ni} \sim d_{Co} \sim d_{Fe}$ um 2,5—2,6 Å.E., $d_{Cu} = 2{,}55$ Å. E.

Es scheinen somit diese Strukturen, in denen die Abstände Metall-S bzw. As ähnlich werden den Abständen Metall-Metall oder As-As bzw. S-S in den Elementen und den Erzen, bei hoher Temperatur in ähnlicher Weise bevorzugt zu sein wie die Silikate mit einparametrigen $\mathfrak{B}$-O-Gerüsten. Teils wird es sich um primäre Bildungen handeln, teils haben erst leichtflüchtige Substanzen mit S und As aus silikatischem Zusammenhang Fe-Co-Ni-Cu wieder herausgelöst. Letzteres ist wohl häufig der Fall bei jenen hydrothermalen Erzlagerstätten, deren Lösungen durch Aktivierung einer lamprophyrischen Bodenschmelze durch leichtflüchtige Bestandteile entstanden sind.

Im Gegensatz dazu finden wir im Bleiglanz $d_{PbS} = 2{,}97$ Å. E., $d_S = d_{Pb} = 4{,}19$ Å. E., in ZnS $d_{ZnS} = 2{,}36$ Å. E., $d_S = d_{Zn} = 3{,}84$ Å.E., in CdS $d_{CdS} = 2{,}5$ Å. E., $d_{Cd} \sim d_S = 4{,}1$ Å. E., in HgS $d_{HgS} = 2{,}52$ — 2,9 Å. E., $d_S = 4{,}14$ Å. E., $d_{Hg} = 3{,}97$ Å. E.

Pb, Cd, Zn oft mit Ag, das ähnlich wie Au eine Zwischenstellung einnimmt, sind auf Erzlagerstätten gerne zusammen vergesellschaftet; sie scheiden sich in der Hauptsache erst aus Restlösungen aus oder aus in das Nebengestein gedrungenen pneumatolytischen Dämpfen (primäre Bindung oft an Halogen). Die Zinnoberlagerstätten bilden einen Typus für sich, der am ehesten mit Antimonlagerstätten Verwandtschaft aufweist. Also auch hier steht das geochemische Verhalten in engster Beziehung zu bestimmten, nur teilweise möglichen Kristallbauplänen. Gut verständlich wird in diesem Zusammenhang die Mittelstellung von MoS_2 mit $d_{MoS} = 2{,}35$ Å. E., $d_S = 2{,}98$ Å. E. Dass Fe-Cu-Erze auch Durchläufer sind, ist in Anbetracht der relativ weiten Verbreitung beider Elemente verständlich; die eigentlichen Sulfosalze gehören einem in sich geschlossenen Kristalltypus schon relativ niedriger Temperatur an.

Betrachten wir jetzt noch die wichtigeren ein- bis vierwertigen Elemente der Gruppen 4 und 5 der Fig. 1. In Silikaten können sie infolge der Raumbeanspruchung im allgemeinen nur die Elemente Na, Ca, K ersetzen. Der Bau der typischen Alumosilikate gestattet unter gleichzeitigem Ersatz des Si durch Al den teilweisen Eintritt der zweiwertigen Elemente an Stelle der einwertigen, insbesondere K. Das gilt besonders für Ba, z. T. auch für Sr, während Pb grössere Deformationen (man erinnere sich an die niedrigsymmetrische Struktur von PbO) zur Folge haben würde. Der übrig bleibende Rest kommt im allgemeinen erst spät im Zeolith-Karbonat-Sulfatstadium zur Kristallisation. In Na-reichen, K-armen Magmen findet sich Sr und Ba auch im Pegmatitstadium, z. B. im Lamprophyllit. Rb und Cs können nur in Strukturen mit relativ grossen Hohlräumen eines $\mathfrak{B}$-O-Gerüstes eingebaut werden (z. T. vielleicht schon in einzelnen Feldspäten, besonders jedoch in Beryll. Auch in den Glimmern steht den K-Ionen ein relativ grosser Platz zur Verfügung.) Da jedoch allgemein in den Glimmern geringere Ansprüche an die Gleichheit eingelagerter Kationen gestellt werden als an die Verwandtschaft der $\mathfrak{B}$-Atome, ist die Tarnung eine ziemlich vollständige. Eigentliche Rb-Cs-Mineralien treten daher völlig in den Hintergrund.

Von jeher haben die Mineralien der seltenen Erden als charakteristisches Beispiel für Kristallisation aus Restlösungen gegolten. Dass sie in einfachen Silikaten wie Anorthit normalerweise nicht an Stelle des ähnlichen Raum beanspruchenden Ca treten, beruht auf folgendem. Versucht man z. B. mit Si, Al, Y eine ähnliche Formulierung zu bekommen wie mit SiAlCa, so müsste an Stelle von $[Si_2Al_2O_8]$ Ca die Formel $[Si\,Al_3O_8]$ Y treten, das heisst es müsste

mehr als die Hälfte des Si durch Al ersetzt sein, was nicht leicht möglich ist[15]). Dieser relativ hohe Ersatz des Si durch Al kann umgangen werden, wenn an Stelle des Al ein zweiwertiges Element tritt. Dann ist z. B. schon $[Si_3R_3^{2+}O_{12}]$ ein Radikal, das durch zwei dreiwertige Kationen abgesättigt werden kann. Wie früher erwähnt, ist jedoch nur Be (ein selber wieder seltenes Element) typisch zweiwertig und koordinativ vierzählig. Der Gadolinit enthält deshalb neben einem Be-Si-O-Skelett tatsächlich seltene Erden, die das Ca des verwandten Homilites ersetzen. In normalen magmatischen Silikatmolekülen tritt der Ersatz CeR^{2+} an Stelle von CaR^{3+}, jedoch meist erst in OH-haltigen Gliedern, auf.

Typisch dafür ist nach F. MACHATSCHKI der Orthit mit der Analogie zu Epidot.

$(Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{12}Ca_2OH$ Epidot

und $(Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_3 Si_3O_{12}(Ca, Ce)_2OH$ Orthit.

Einen andern Fall, wobei die seltenen Erden Ca ersetzen und wobei zugleich Ti durch Al ersetzt wird, haben wir bereits im Yttrotitanit kennen gelernt. Man kann also auch hier nicht sagen, dass lediglich wegen zu grosser Raumbeanspruchung die seltenen Erden den normalen magmatischen Silikaten fremd sind. Sie wären jedoch die einzigen dreiwertigen Elemente ausserhalb des mono- oder polymikten $\mathfrak{B}$-O-Gerüstes, was infolge der verschiedenen Wertigkeit Umstellungen im $\mathfrak{B}$-O-Gerüst selbst zur Folge haben muss. Wo diese sich durchführen lassen oder wo ein zusammenhängendes $\mathfrak{B}$-O-Gerüst selbst zurücktritt, finden wir auch die seltenen Erden in das schon früh sich bildende Kristallgebäude eingehend[16]) (Orthitbildung bei relativem Tonerdereichtum von Magmen, gleichzeitiges Zurücktreten der übrigen Mineralien seltener Erden in der pegmatitischen Restlauge). Die übrigbleibenden seltenen Erden bilden dann bekanntlich in den Restlaugen mit Ti-Zr, Nb-Ta, meist Na und Ca besondere Kristallarten, die sicherlich wieder gemeinsame Bauprinzipien aufweisen unter starkem Zurücktreten der Viererkoordinationszahl. Besonders interessant wäre es, festzustellen, welche Rolle Si in diesen, oft F- oder Cl-haltigen Mineralien noch spielt.

Als Resultat dieser Ausführungen kann somit festgestellt werden, dass die hier erwähnten Kristallisationsgesetze der magmatischen Lösungen durch zwei Umstände bedingt werden. Es sind: Erstens die allgemeinen, zu einem erheblichen Teil durch die Raum-

---

[15]) Siehe darüber P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER, l. c.

[16]) Dazu gehören auch oft die Phosphate Monazit und Xenotim.

beanspruchung charakterisierbaren Verwandtschaftsverhältnisse der Elemente, zweitens aber die Selektion der gitterenergetisch bevorzugten Kristallbaupläne in ihrer Beziehung zur primären Atomhäufigkeit. Bei wasserfreien Silikaten ist im allgemeinen die Ersatzmöglichkeit bei verschiedener Wertigkeit eine durchaus nicht beliebige. Sie wird in gewissem Sinne grösser bei (OH)-haltigen Silikaten, die jedoch wieder in anderer Weise einfacheren Bau anstreben, indem der Ersatz des Si durch Al zurückgeht und die grossen Kationen mit sinkender Temperatur aus dem Kristallgebäude, soweit es sich nicht um echte Zeolithe handelt, entfernt werden[17]). Die Silikate der seltenen Erden stehen im Übergangsgebiet beider minerogenetisch wichtigen Bereiche; deshalb war von Anfang an ihre Stellung im Kristallisationsschema der Magmen eine so klare, deshalb finden wir die Mineralien der seltenen Erden nur spärlich unter den liquidmagmatischen Bildungen einerseits und den hydrothermalen anderseits. Für die Gesamtheit der Restlaugenbildung ist besonders wichtig die Unterscheidung der Hauptsilikate in solche mit monomiktem $\mathfrak{B}$-O-Gerüste und in komplexe Silikate.

Generell lassen sich etwa folgende Gesetzmässigkeiten zur Zeit angeben: 1. Wasserfreie Silikate mit monomiktem gitterhaftem Tetraedergerüste. Hauptelemente $\mathfrak{B}$ (Tetraederschwerpunkte) sind nur Si und Al. Hauptelemente $\mathfrak{A}$ (eingelagerte Kationen) sind Ca, Na, K. In $\mathfrak{B}$ kann eintreten Ge, Ga; hie und da etwas Fe und Ti; ohne Bildung besonderer Kristalltypen nur zum Teil und selten B und Be, eventuell etwas Li, Zn, Mg, Mn, Fe und V. Als $\mathfrak{A}$-Atome treten neben Ca, Na, K auf Sr, Ba, wohl relativ seltener Rb, Cs. 2. Wasserfreie Silikate mit polymiktem $\mathfrak{B}$-O-Gerüste, Mineralien mit vorzugsweise oktaedrischen Koordinationsverhältnissen, hydroxylhaltige Silikate. Hauptelemente mit der Koordinationszahl 4 sind wieder Si, Al, seltener Fe, Mg u. s. w.; mit der Koordinationszahl 6: Al, Fe, Mg. Ihnen stehen gegenüber Na, Ca, K. Es treten nun an Stelle der Hauptoktaederschwerpunkte gerne Sc, Ti, ? In, auch Ni, Co, Cu, eventuell Li, Zn, Mn, V. Bei komplexerem Bau, jedoch noch relativ hoher Temperatur, wird K leichter durch Rb und Cs ersetzt und Ca durch die Ytter- und Ceriterden als in Silikaten mit rein tetraedrischem Grundplan. Für gewisse Schwermetalle ergibt sich frühzeitig die Möglichkeit der Bildung einer sulfidisch-arsenidischen Phase. Bei Kristallen mit Vorwiegen der Koordinationszahlen 6 und z. T. 8 wird die enge Verwandtschaft Nb, Ta, Ti, seltene Erden einerseits und Zr, Hf, Ce, U, Th anderseits bemerkbar. Sie führt

[17]) Siehe darüber P. Niggli und E. Brandenberger, l. c.

zu einer, ihrer inneren Konstitution nach noch unbekannten besonderen Mineralgruppe mit deutlicher Anlehnung an Silikate und Niobate, die Oktaederaufbau als einen wesentlichen Bestandteil besitzen. In der letzten hydrothermalen Phase der magmatischen Mineralbildung treten die viel Raum beanspruchenden Kationen wieder aus dem silikatischen Kristallgebäude heraus, sie bilden Karbonate, Sulfate u. s. w. Nur in den H_2O-reichen Zeolithen bleibt schliesslich Al noch im Hauptgerüste, auch es wird im übrigen zunächst partiell, dann völlig vom Si-O-Gerüste abgespalten und hydrolisiert. Die hydrothermale Paragenese geht in die der saekulären Verwitterung über. Für die weitere von FERSMANN so glücklich begonnene Untersuchung der Verhältnisse pegmatitischer Lösungen ist die vergleichende Betrachtungsweise von fundamentaler Bedeutung. Sie gestattet die Pegmatite in Typen zusammenzufassen und zu zeigen, wie in Abhängigkeit von der Gesamtzusammensetzung die Ausscheidung früher oder später und in verschiedenen Kombinationen der seltenen Elemente unter sich stattfinden kann. Vielleicht sind gerade derartige Forschungen geeignet, näheres über die Konstitution der mit leichtflüchtigen Stoffen versehenen magmatischen Schmelzflüsse auszusagen. Unter den Alkalien ist es in erster Linie das Na, welches in seinen Verbindungen als eine Art Flussmittel wirksam ist, das daher die relativ frühe Ausscheidung der seltenen Bestandteile unterbindet und im pneumatolytischen Stadium die Fülle der besonderen Pegmatitmineralien erzeugt. In zweiter Linie mögen Ca und P eine analoge Rolle spielen. Bei einer Gesamtbehandlung des Problems darf jedoch nicht übersehen werden, dass auch pegmatitische Bildungen sehr basischer Magmen bekannt sind. Es sei nur erinnert an die Apatitgänge, die Hortonolithschlote, die relativ sulfidreichen Hornblendit-Pyroxenitgesteine (z. B. Teile des südafrikanischen Merensky-Reefs, in dem Sulfidentmischung, pneumatolytische Anreicherung und Kristallsaigerung kombiniert sind).

Eingegangen: 26. Februar 1932.