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

**Band:** 36 (1956)

**Heft:** 1

**Artikel:** Bemerkungen zur Anwendung der Niggli-Werte

**Autor:** Burri, Conrad

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-28494

**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:** 17.07.2025

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

# Bemerkungen zur Anwendung der Niggli-Werte

Von *Conrad Burri* (Zürich)

**Zusammenfassung**

Die Erkenntnisse der Kristallchemie verlangen einige Änderungen des bisherigen Berechnungsmodus für seltenere Elemente. Es wird ferner gezeigt, wie sich aus vorliegenden Niggli-Werten die molekular- bzw. gewichtsprozentische Zusammensetzung sowie ein vereinfachter Mineralbestand erhalten lassen. Im Anschluss an die Bemerkungen von F. CHAYES wird darauf hingewiesen, dass die Niggli-Werte keine direkten Masszahlen für die betreffenden Oxyde darstellen, sondern Verhältnisse von solchen zur Summe der Basenoxyde. Hieraus ergeben sich gewisse Grenzen für ihre Anwendungen. Dieser Umstand ist jedoch ohne Bedeutung, sobald der gemeinsame Nenner durch Quotientenbildung herausfällt.

**Inhalt**

1. Einleitung
2. Zur Berechnung der Niggli-Werte aus den Gewichtsprozenten
3. Berechnung der Molekular- bzw. Gewichtsprozente bei gegebenen Niggli-Werten
4. Ableitung eines vereinfachten normativen Mineralbestandes aus den Niggli-Werten
5. Grenzen der Anwendung der Niggli-Werte

## 1. Einleitung

Die Grundlage für jegliche petrochemische Betrachtung bildet die chemische Gesteinsanalyse. Diese wird fast ausschließlich gewichtsprozentisch in der sog. Oxydform gegeben. Dass diese allgemein verbreitete Form der Darstellung der Analysenergebnisse überhaupt möglich ist, findet seinen Grund in der Existenz grundlegender geochemischer und kristallchemischer Gesetzmässigkeiten. Da Sauerstoff in der äussern Lithosphäre gewichtsprozentisch zu 46,6% (atomprozentisch zu 60,5% und volumprozentisch gar zu 91,8%) vertreten ist, und da als nächsthäufige Elemente mit einigem Abstand Si und Al folgen, müssen die

häufigsten gesteinsbildenden Mineralien vorwiegend Verbindungen dieser Elemente sein. Es sind auch tatsächlich in erster Linie Silikate, Alumosilikate und Oxyde. In diesen wie auch in zahlreichen Nichtsilikaten, wie z. B. den Phosphaten, sind die Elemente Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K vorwiegend in erster Sphäre durch O umgeben und an diesen gebunden. Die überwiegende Anzahl der gesteinsbildenden Mineralien lässt sich daher formal in Oxyde aufspalten, wie dies ja auch oft zum Zwecke einer übersichtlichen Formulierung der chemischen Zusammensetzung geschieht. Der Pauschalchemismus der Gesteine muss sich daher ebenfalls in oxydischer Formulierung darstellen lassen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese traditionelle und bewährte Form der Darstellung durchaus nicht etwa die einzig mögliche ist. Es sind auch andere Möglichkeiten denkbar, so z. B. die gewichtsprozentische Angabe der Mengen der einzelnen Atomarten, inklusive Sauerstoff.

Die in gewichtsprozentischer Oxydform dargestellten Analysen sind jedoch wegen der grossen Anzahl der zu berücksichtigenden Komponenten wenig übersichtlich, und sie eignen sich daher nicht sehr gut zu vergleichenden Studien. Ausserdem ist ganz prinzipiell eine Darstellung auf äquivalenter Basis[1]) gegenüber einer gewichtsprozentischen zu bevorzugen, da die gegenseitigen Beziehungen zwischen Pauschalchemismus und vorhandenen oder potentiell möglichen Mineralbeständen ein Hauptobjekt der petrochemischen Betrachtung darstellen. Mineralien sind jedoch chemische Verbindungen. Als solche gehorchen sie den stöchiometrischen Gesetzen, und diese können nur beim Vorliegen einer Darstellung auf äquivalenter Basis direkt angewandt werden. Es sei in diesem Zusammenhang auch ausdrücklich auf die wiederholte Befürwortung der ausschliesslichen Verwendung derartiger Darstellungsmethoden durch T. F. W. Barth (1944, 1952, 1955) und P. Eskola (1954) hingewiesen. Wegen der grossen Zahl der zu berücksichtigenden Komponenten ist begreiflich, dass im Laufe der Zeiten verschiedentlich versucht wurde, durch geeignete Zusammenfassung eine Vereinfachung herbeizuführen. Dadurch sollte einerseits eine grössere Übersichtlichkeit

[1]) An Stelle des von P. Niggli vorgeschlagenen und hier durchwegs angewandten Ausdruckes „äquivalent" wird vielfach auch „molekular" gebraucht, was jedoch besser vermieden wird. Bei Kristallverbindungen vom Typus der gesteinsbildenden Mineralien sind ja „Moleküle" im Sinne von in sich abgeschlossenen, endlich begrenzten Teilchenkonfigurationen nicht vorhanden. Man spricht daher besser auch z. B. von $1[6\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O]$ nicht als von einem „Molekül" Kalifeldspat, sondern als von einer „Formeleinheit", und 556,49 wäre dementsprechend nicht das „Molekulargewicht", sondern als das „Formelgewicht" dieser Verbindung zu bezeichnen.

erzielt werden, anderseits auch die Möglichkeit von graphischen Darstellungen in der Ebene oder im Raume ermöglicht werden, und zwar unter gleichzeitiger Wahrung der Forderung nach Verwendung äquivalenter Einheiten. Als Resultate derartiger Bemühungen liegen die zahlreichen, von verschiedenen Autoren in Vorschlag gebrachten petrochemischen Berechnungssysteme vor. Wenn sich diese auch unter sehr verschiedener Form präsentieren, so sind im Grunde genommen ihre Ziele dieselben und ihre Ergebnisse müssen dem Sinne nach ebenfalls identisch sein, wie sehr auch die Formulierungen differieren mögen. Transformationsformeln, welche die Parameter eines Autors in diejenigen anderer überzuführen gestatten, sind im allgemeinen leicht abzuleiten (vgl. z. B. A. N. Sawaritzki 1954). Es ist daher, sofern an der Grundforderung nach äquivalenter Grundlage des Berechnungsverfahrens festgehalten wird, gar nicht so wichtig, für welches System man sich entscheidet, sondern es ist lediglich eine Frage der Zweckmässigkeit. Man wird dasjenige System akzeptieren, welches die fundamentalen und von jeder speziellen Berechnungsmethode unabhängigen Begriffe der Petrochemie, wie Silifizierung, Tonerdeüberschuss, Alkaliüberschuss über Tonerde, Menge des an Tonerde gebundenen Kalkes („chaux feldspathisable" der französischen Autoren), Menge des nicht an Tonerde gebundenen Kalkes („chaux non feldspathisable"), Verhältnis der verschiedenen Feldspatarten usw., möglichst einfach aus den gewichtsprozentischen Daten der Analyse abzuleiten gestattet, und dasjenige, welches ganz allgemein die Beziehungen zwischen Pauschalchemismus des Gesteins und Mineralbestand klar zu überblicken erlaubt. Dieser Punkt ist oft nicht klar erkannt worden, und es wurde auch vielfach übersehen, dass die Aufstellung eines neuen petrochemischen Berechnungssystems an und für sich nicht ohne weiteres als Positivum zu werten ist, sondern dass dies nur dann zutrifft und einen Fortschritt bedeutet, wenn für die erwähnten fundamentalen Begriffe der Petrochemie gegenüber den bisherigen Methoden neue, klarere oder einfacher zu erhaltende oder zu handhabende Ausdrücke gegeben werden, oder wenn neue Beziehungen aufgedeckt werden. Bei an und für sich gleichen Qualitäten hinsichtlich der angeführten Punkte wird man demjenigen System den Vorzug geben, welches eine übersichtliche graphische Darstellung der interessierenden Verhältnisse gestattet. Eine solche ist im allgemeinen nicht nur raum- und zeitsparend, sondern sie gestattet oft auch neue, zuerst nicht erkannte Beziehungen und Analogien aufzudecken, welche beim Vergleich grosser Zahlenreihen nicht sofort klar hervortreten.

Diese Anforderungen lassen es als verständlich erscheinen, dass das

durch P. Niggli erstmals 1919 vorgeschlagene (Niggli 1919) und in der Folge sukzessive weiter ausgebaute System (Niggli 1920, 1923, 1927, 1948, Burri und Niggli 1948) sich einer weiten Verbreitung erfreut und vielfach angewendet wird. Jeder, der schon mit den Niggli-Werten si, al, fm, c, alk, k, mg, ti, p usw. operiert hat, weiss, dass diese leicht und ohne grossen Rechenaufwand erhalten werden, dass durch sie die erwähnten petrochemischen Fundamentalbegriffe auf einfache und klare Weise darstellbar sind und dass sie sich für graphische Darstellungen mannigfacher Art ausgezeichnet eignen. Zudem stehen sie in einfacher Beziehung zu der ebenfalls durch P. Niggli eingeführten Molekular- bzw. Äquivalentnorm (Niggli 1936, 1938, Burri und Niggli 1948) sowie zu den in neuerer Zeit oft mit Erfolg verwendeten Metallatom- oder Kationenprozenten (Barth 1952, 1955, Eskola 1954), was gestattet, ohne weiteres von einer Darstellungsart auf die andere überzugehen, falls dies als wünschenswert erscheint.

Anderseits muss aber auch darauf hingewiesen werden, dass die Kristallchemie seit der Einführung der Niggli-Werte eine grosse Entwicklung durchgemacht hat, welche bisher unberücksichtigt geblieben ist, sowie, dass bei gewissen Anwendungen der Niggli-Werte Schwierigkeiten auftreten, welche Trugschlüsse zur Folge haben können. Deshalb wurde es notwendig, die Grundlage der Nigglischen Berechnungsmethode vom Standpunkt der Kristallchemie sowie der mathematischen Statistik neu zu überprüfen. Während die Erkenntnisse der Kristallchemie zu einigen zwar prinzipiell wichtigen, praktisch sich jedoch nur wenig auswirkenden Änderungen der Berechnungsweise führten, ergaben sich vom statistischen Standpunkt aus wichtige Ergebnisse. Es zeigt sich nämlich, dass gewisse Grenzen in der Anwendung der Niggli-Werte bestehen, deren Nichtbeachtung zu Irrtümern führen kann. Da diesen Punkten, in Anbetracht der grossen Erfolge, welche in der petrochemischen Forschung durch die Anwendung der Niggli-Werte erzielt wurden, früher vielleicht nicht immer die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und da anderseits infolge der erwähnten Schwierigkeiten auch der Eindruck entstehen könnte, dass die petrochemischen Verhältnisse durch das Nigglische System überhaupt nur bedingt richtig wiedergegeben würden, so schien es dem Verfasser angezeigt, zu diesen Punkten kurz Stellung zu nehmen.

## 2. Zur Berechnung der Niggli-Werte aus den Gewichtsprozenten

Die Berechnungsweise der Niggli-Werte ist schon so oft erläutert worden, dass sie, was die Hauptkomponenten anbelangt, als bekannt

vorausgesetzt werden darf. Sie sei daher nur kurz anhand eines Beispiels rekapituliert. Als solches werde die mittlere Zusammensetzung der äussern Lithosphäre nach F. W. CLARKE und H. S. WASHINGTON gewählt.

Durch Division der Gewichtsprozente durch die Formelgewichte der betreffenden Oxyde erhält man die molekularen Äquivalentzahlen (auch etwa als „Molekularzahlen" bezeichnet). Diese werden, zur Vermeidung des Auftretens von Dezimalbrüchen im allgemeinen mit dem Faktor 1000 multipliziert. Mit Ausnahme derjenigen für $SiO_2$, $TiO_2$, $P_2O_5$ sowie $ZrO_2$, $Cl_2$, $SO_3$ usw. werden die Äquivalentzahlen wie folgt zusammengefasst:

I. $Al_2O_3$
II. $FeO + Fe_2O_3$ (als FeO in Rechnung gesetzt[2])) + MgO + MnO
III. CaO
IV. $Na_2O + K_2O$

Tabelle 1. *Mittlere Zusammensetzung der äussern Lithosphäre nach* F. W. CLARKE *und* H. S. WASHINGTON

| | Gewichts-% | 1000-fache molekulare Äquivalentzahlen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 59,14 | 985 | | | al $= \frac{150}{515} \cdot 100 =$ | 29,1 |
| $Al_2O_3$ | 15,34 | 150 | | 150 | fm $= \frac{179}{515} \cdot 100 =$ | 34,8 |
| $Fe_2O_3$ | 3,08 | $19 \times 2 = 38$ | | | c $= \frac{91}{515} \cdot 100 =$ | 17,7 |
| FeO | 3,80 | 53 | | 179 | alk $= \frac{95}{515} \cdot 100 =$ | 18,4 |
| MnO | 0,12 | 1 | | | | 100,0 |
| MgO | 3,49 | 87 | | | | |
| CaO | 5,08 | 91 | | 91 | | |
| $Na_2O$ | 3,84 | 62 | | 95 | | |
| $K_2O$ | 3,13 | 33 | | | | |
| $TiO_2$ | 1,05 | 13 | | 515 | | |
| $P_2O_5$ | 0,30 | 2 | | | | |
| $H_2O$ | 1,15 | | | | | |

si $= \frac{985}{515} \cdot 100 = 191$

ti $= \frac{13}{515} \cdot 100 = 2,5$

p $= \frac{2}{515} \cdot 100 = 0,4$

k $= \frac{33}{95} = 0,35$

mg $= \frac{87}{179} = 0,4$

w $= \frac{38}{38+53} = \frac{38}{91} = 0,42$

Seltenere und daher bei der Gesteinsanalyse oft nicht berücksichtigte Elemente bzw. Oxyde werden sinngemäss einer der Gruppen I—IV zugeteilt. Früher erfolgte diese Zuordnung nach vorwiegend rein chemischen Gesichtspunkten, d. h. nach der Valenz oder nach der Stellung im

[2]) Da 1 $Fe_2O_3$ äquivalent zu 2 FeO ist, so muss die molekulare Äquivalentzahl für $Fe_2O_3$ vor der Addition mit dem Faktor 2 multipliziert werden.

periodischen System. Nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse ist für den Einbau von Elementen in Kristallstrukturen neben den Koordinationsverhältnissen vor allem das Raumbeanspruchungsvermögen, wie es durch die sog. empirischen Ionenradien zahlenmässig charakterisiert wird, massgebend. Es müssen daher in der Zuteilung einer Anzahl von seltenen Elementen zu den oberwähnten Gruppen I—IV gegenüber dem bisherigen Usus einige Änderungen vorgenommen werden.

$Cr_2O_3$ und $V_2O_3$ wurden bis jetzt auf Grund ihrer Dreiwertigkeit mit $Al_2O_3$ vereinigt. Sie werden jedoch besser mit $Fe_2O_3$ zu Gruppe II geschlagen, wie die betreffenden Ionenradien zeigen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^{3+}$ | 0,64 | $Al^{3+}$ | 0,57 |
| $Vd^{3+}$ | 0,65 | | |
| $Fe^{3+}$ | 0,67 | | |

MnO kann wie bisher bei FeO belassen werden, obwohl $Mn^{2+}$ teilweise auch $Ca^{2+}$ zu ersetzen vermag, wie z. B. im Apatit. Auch NiO und CoO können wie bisher zu FeO gerechnet werden. Die entsprechenden Ionenradien lauten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Mn^{2+}$ | 0,91 | $Ni^{2+}$ | 0,78 | $Ca^{2+}$ | 1,06 |
| $Fe^{2+}$ | 0,83 | $Co^{2+}$ | 0,82 | | |

BaO und SrO wurden bis jetzt immer mit CaO vereinigt. $Ba^{2+}$ ist jedoch zu gross, um $Ca^{2+}$ in grösserem Umfange zu ersetzen. Es vertritt vielmehr $K^+$, z. B. in den Feldspäten, so dass es besser mit diesem vereinigt wird. Dabei ist zu bedenken, dass 1 BaO nur $\frac{1}{2}K_2O$ äquivalent ist. $Sr^{2+}$ kann $K^+$ oder $Ca^{2+}$ ersetzen. Da SrO im allgemeinen nur in sehr geringer Menge vorkommt, kann es der Einfachkeit halber wie BaO behandelt werden. Die in Frage kommenden Ionenradien lauten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Ba^{2+}$ | 1,43 | $K^+$ | 1,33 |
| $Sr^{2+}$ | 1,27 | $Ca^{2+}$ | 1,06 |

Zu $Na_2O$ und $K_2O$ wurden bis jetzt auch die zwar nur selten bestimmten $Rb_2O$ und $Cs_2O$ sowie das etwas häufiger angeführte $Li_2O$ gerechnet. Für die beiden erstern kann dies so belassen werden, da sie trotz ihres sehr grossen Raumbeanspruchungsvermögens in den spätern Kristallisationsstadien dem $K^+$ folgen. Ionenradien:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K^+$ | 1,33 | Rb | 1,49 | Cs | 1,65 |

Das viel kleinere Li hingegen ($Li^+$ 0,78) vertritt in den wichtigsten gesteinsbildenden Li-Mineralien, den Li-Glimmern, das die gleiche Raumbeanspruchung aufweisende Mg ($Mg^{2+}$ 0,78) und nicht das viel grössere K,

so dass es zum erstern und somit zu Gruppe II gerechnet werden muss. Dabei ist zu bedenken, dass 1 MgO äquivalent zu $\frac{1}{2}Li_2O$ ist.

Alle diese Elemente treten für gewöhnlich in kristallinen Gesteinen nur in sehr geringen Mengen auf. Die hier vorgeschlagenen Neuerungen im Berechnungsmodus werden daher kaum von merklichem Einfluss auf die Berechnung der Niggli-Werte, verglichen mit dem bisherigen Usus sein. Es scheint jedoch prinzipiell richtig, den neuen Erkenntnissen der Kristallchemie Rechnung zu tragen, auch wenn die Auswirkungen nur gering sind.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Beurteilung der Rolle des Ti, welches in bezug auf seine mengenmässige Beteiligung am Aufbau der äussern Lithosphäre mit 0,44 Gewichtsprozenten an 9. Stelle steht. Diese hängen u. a. auch damit zusammen, dass die 3- und 4-wertige Form des Auftretens dieses Elementes analytisch nur mit Schwierigkeiten zu bestimmen sind und dass dies beim Zusammenvorkommen mit 2- und 3-wertigem Eisen überhaupt nicht möglich ist. Ti geht einerseits in die eigentlichen Ti-Mineralien ein, wie Rutil (seltener Brookit oder Anatas), Titanit, oder bei extrem niedriger Silifizierung auch Perowskit sowie Ilmenit, anderseits vertritt es auch Fe, Mg oder Al wie im Titanomagnetit oder in Ti-haltigen Augiten, Hornblenden und Glimmern, um nur diese wichtigsten Fälle zu nennen. Die entsprechenden Ionenradien lauten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Ti^{3+}$ | 0,69 | $Mg^{2+}$ | 0,78 |
| $Ti^{4+}$ | 0,64 | $Fe^{3+}$ | 0,57 |
| | | $Fe^{2+}$ | 0,67 |

Die früher vielfach angenommene Vertretung von $Ti^{4+}$ und $Si^{4+}$ wird heute wegen der grossen Differenz der Ionenradien ($Si^{4+}$ 0,39) kaum mehr in Betracht gezogen. Die Berechnung eines ti-Wertes analog zum si-Wert stammt noch aus der Zeit vor der Entwicklung der modernen Kristallchemie. Heute würde es eher gerechtfertigt sein Ti zu Fe + Mg zu schlagen. Dass auf diese Weise das in komplexe Anionen eingebaute Ti, wie z. B. im Titanit mit solchem von Kationencharakter, wie in Ti-Augiten und Hornblenden und mit solchem in oxydischen Verbindungen (Rutil, Ilmenit, Perowskit) zusammengefasst wird, wiegt in Anbetracht des nie sehr hohen Ti-Gehaltes normaler Gesteine nicht schwer. Dies wird ja auch für das eine ähnliche Doppelrolle spielende $Al^{3+}$ so gehandhabt, allerdings mit dem Unterschied, dass hierbei eine Möglichkeit der Abschätzung des in komplexen Alumosilikatanionen eingebauten Anteils besteht. Aus rein praktischen Gründen lässt sich das bisherige Verfahren der Berechnung eines ti-Wertes insofern vertreten, als dieser

ein sofort ersichtliches Mass für den Ti-Gehalt der betreffenden Gesteine darstellt, wie er in gewissen Fällen, z. B. für gewisse petrographische Provinzen, eine charakteristische und zu Vergleichszwecken geeignete Eigenschaft darstellt.

Ein weiteres, gelegentlich bestimmtes selteneres Element ist $Zr^{4+}$. Infolge seiner mit einem relativ hohen Raumbeanspruchungsvermögen ($Zr^{4+}$ 0,78) kombinierten hohen Ladung nimmt es eine Sonderstellung ein und vertritt kaum andere Elemente. In überwiegendem Masse findet es sich im Mineral Zirkon; die seltenen Zirkonsilikate treten nur ganz untergeordnet auf. Die Berechnung einer zr-Zahl, analog zum si- bzw. ti-Wert, ist daher gegebenenfalls durchaus berechtigt.

## 3. Berechnung der Molekular- bzw. Gewichtsprozente bei gegebenen Niggli-Werten

Die Aufgabe, aus gegebenen Niggli-Werten die gewichts- oder äquivalentprozentische Zusammensetzung des Gesteins zu berechnen, stellt sich verhältnismässig selten. Unter gewissen Umständen mag es jedoch als wünschenswert erscheinen, einen Gesteinschemismus, wie er z. B. durch Interpolation aus einem Variationsdiagramm von Niggli-Werten erhalten wird, in üblicher Weise in gewichts- oder äquivalentprozentischen Oxydmengen auszudrücken. Hierzu kann wie folgt vorgegangen werden.

Bezeichnet man die Anzahl der oxydischen Formeleinheiten von $SiO_2 + Al_2O_3 + FeO$ (Gesamteisen inkl. MnO) $+ MgO + CaO + Na_2O + K_2O + TiO_2 + P_2O_5$ mit Z, wobei seltenere Komponenten nicht berücksichtigt werden sollen, so ist in Niggli-Werten ausgedrückt

$$Z = si + al + fm + c + alk + ti + p = si + 100 + ti + p$$

Berechnet man Z auf die Summe 100, so erhält man die oxydischen Äquivalentprozente („Molekularprozente"), aus welchen sich in bekannter Weise durch Multiplikation mit den entsprechenden oxydischen Formelgewichten und erneute Zurückführung auf die Summe 100 die gesuchten Gewichtsprozente ergeben. Legt man keinen Wert auf die oxydischen Äquivalentprozente, so werden die Gewichtsprozente direkt erhalten, indem man die mit den entsprechenden oxydischen Formelgewichten multiplizierten relativen Anzahlen der oxydischen Formeleinheiten, ausgedrückt in Niggli-Werten, auf die Summe 100 berechnet.

Da bei der Berechnung der Niggli-Werte im allgemeinen der Oxydationsgrad des Fe unberücksichtigt bleibt, ist es bei der Rückberech-

nung der oxydischen Äquivalent- wie der Gewichtsprozente nicht möglich, FeO und $Fe_2O_3$ getrennt aufzuführen. Man erhält vielmehr das Gesamteisen inkl. MnO als FeO, was für viele Zwecke nicht weiter von Bedeutung ist.

Ist jedoch der Oxydationsgrad des Fe bekannt, indem z. B. der Wert $w = \frac{2Fe_2O_3}{2Fe_2O_3 + FeO} = \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Fe^{2+}}$ gegeben ist, so kann die Berechnung auch mit Trennung des zwei- und dreiwertigen Eisens durchgeführt werden. Die Anzahl der vorhandenen $Fe^{3+}$-Atome ergibt sich zu w(1-mg)fm und diejenige der Formeleinheiten $Fe_2O_3$ zu $\frac{1}{2}$w(1-mg)fm. Für die Summe der oxydischen Formeleinheiten, ausgedrückt in Niggli-Werten, folgt somit:

$$Z' = \overset{SiO_2}{si} + \overset{Al_2O_3}{al} + \overset{Fe_2O_3}{\tfrac{1}{2}w(1\text{-}mg)fm} + \overset{FeO+MnO}{(1\text{-}w)(1\text{-}mg)fm} + \overset{MgO}{mg \cdot fm} + \overset{CaO}{c} + \overset{Na_2O}{(1\text{-}k)alk} +$$

$$+ \overset{K_2O}{k \cdot alk} + \overset{TiO_2}{ti} + \overset{P_2O_5}{p}$$

$$Z' = si + 100 - \tfrac{1}{2}w(1\text{-}mg)fm + ti + p$$

woraus man die oxydischen Äquivalent- bzw. Gewichtsprozente wie oben erhält.

Auf die mittlere Zusammensetzung der äussern Lithosphäre angewandt, gestaltet sich die Rechnung wie folgt:

Gegeben (nach Tabelle 1):

| si | al | fm | c | alk | k | mg | ti | p | w |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 191 | 29,1 | 34,8 | 17,7 | 18,4 | 0,35 | 0,49 | 2,5 | 0,4 | 0,42 |

oder wenn die Sammelkomponenten fm und alk aufgelöst und der Oxydationsgrad des Eisens berücksichtigt wird:

$$Z' = \overset{SiO_2}{si} + \overset{Al_2O_3}{al} + \overset{Fe_2O_3}{\tfrac{1}{2}w(1\text{-}mg)fm} + \overset{Fe+MnO}{(1\text{-}w)(1\text{-}mg)fm} + \overset{MgO}{mg \cdot fm} + \overset{CaO}{c} + \overset{Na_2O}{(1\text{-}k)alk} +$$

$$Z' = 191 + 29{,}1 + 3{,}7 + 10{,}3 + 17{,}1 + 17{,}7 + 12{,}0 +$$

$$+ \overset{K_2O}{k \cdot alk} + \overset{TiO_2}{ti} + \overset{P_2O_5}{p}$$

$$+ 6{,}4 + 2{,}5 + 0{,}4$$

$$Z' = 290{,}2 = si + 100 - \tfrac{1}{2}w(1\text{-}mg)fm + ti + p$$

Auf Summe 100 gebracht ergeben sich die oxydischen Äquivalentprozente:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO + MnO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 65,8 | 10,0 | 1,3 | 3,6 | 5,9 | 6,1 | 4,1 | 2,2 | 0,9 | 0,1 | 100,0 |

Durch Multiplikation mit den entsprechenden oxydischen Formelgewichten und erneute Zurückführung auf die Summe 100 erhält man die gesuchten Gewichtsprozente:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $FeO+MnO$ | $MgO$ | $CaO$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60,2 | 15,5 | 3,2 | 3,9 | 3,6 | 5,2 | 3,9 | 3,2 | 1,1 | 0,2 | 100,0 |
| (60,0) | (15,6) | (3,1) | (4,0) | (3,5) | (5,2) | (3,9) | (3,2) | (1,1) | (0,3) | (99,9) |

Zum Vergleich sind in Klammer die Ausgangswerte von Tabelle 1, $H_2O$-frei auf die Summe 100 berechnet, angeführt. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung eine durchaus befriedigende.

## 4. Ableitung eines vereinfachten normativen Mineralbestandes aus den Niggli-Werten

Oft wird der Chemismus von Gesteinen nur durch Niggli-Werte charakterisiert, und es stellt sich die Aufgabe, daraus rasch einen vereinfachten normativen Mineralbestand abzuleiten. Dies dürfte besonders dann der Fall sein, wenn die Niggli-Werte durch Interpolation, z. B. aus einem Variationsdiagramm gewonnen wurden, oder wenn man sich über den möglichen normativen Mineralbestand der einem gewissen Magmentypus zugeordneten Gesteine ein Bild machen möchte.

Beschränkt man sich, wie dies z. B. auch bei der Berechnung der Quarzzahl qz gehandhabt wird, unter Vernachlässigung der Nebengemengteile auf einfache, höchstsilifizierte Verbindungen vom Feldspat- und Pyroxentypus, und wählt man die Formelgrössen der Feldspäte gemäss den Isomorphiebeziehungen zu

$$1\,Or = 1\,[(SiO_2)_3AlO_2]K$$
$$1\,Ab = 1\,[(SiO_2)_3AlO_2]Na$$
$$1\,An = 1\,[(SiO_2)_2(AlO_2)_2]Ca$$

so gestaltet sich die Berechnung wie folgt:

Man beginnt mit der Bildung der Alkalifeldspäte und geht zur Or-Bildung von der Anzahl der vorhandenen K-Atome aus. Die vorhandene Or-Menge ist gleich deren 5-fachem Betrag, da die Summe $Si+Al+K$ in der gewählten Formelgrösse $=5$ ist. Da von den Niggli-Werten ausgegangen wird, ist zu beachten, dass 1 alk, weil auf der Basis $Na_2O+K_2O$ berechnet, äquivalent $2\,(Na+K)$ ist, oder umgekehrt, dass die Anzahl der K- bzw. Na-Atome durch $k\cdot 2$ alk bzw. $(1\text{-}k)\,2$ alk gegeben ist. Da nach der Alkalifeldspatbildung an al noch (al-alk) verfügbar ist und da im Anorthit $Si+Al+Ca$ ebenfalls $=5$ ist, erhält man für die Anorthitmenge

5 (al-alk). Es verhält sich somit Or : Ab : An = 10 k · alk : 10 (1-k)alk : 5 (al-alk) = 2 k · alk : 2 (1-k)alk : (al-alk) bzw. Alkalifeldspat : Anorthit = 2 alk : (al-alk).

Für die Wo-Bildung bleibt c′ = c-(al-alk) übrig. Da im Wo die Summe Si + Ca = 2 ist, so berechnet sich dessen Menge zu 2 [c-(al-alk)] und analog diejenige für En und Hy zu 2 mg · fm bzw. 2 (1-mg)fm.

Der gesuchte normative Mineralbestand für die Zusammensetzung der äussern Lithosphäre ergibt sich daher auf Grund der Niggli-Werte

| si | al | fm | c | alk | k | mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 191 | 29,1 | 34,8 | 17,7 | 18,4 | 0,35 | 0,49 |

wie folgt:

| | | | Auf Summe 100 gebracht | |
|---|---|---|---|---|
| Or: | 5 k · 2 alk = 10 k · alk | 64,4 | 19,0 | (18,8) |
| Ab: | 5 (1-alk) 2 alk = 10 (1-k)alk | 119,6 | 35,3 | (35,5) |
| An: | 5 (al-alk) | 53,5 | 15,8 | (15,8) |
| Wo: | 2 [c-(al-alk)] | 14,0 | 4,1 | (4,1) |
| En: | 2 mg · fm | 34,1 | 10,1 | (10,1) |
| Hy: | 2 (1-mg)fm | 35,5 | 10,5 | (10,5) |
| Q: | si-(100 + 4 alk) = qz | 17,4 | 5,1 | (5,3) |
| | | 338,5 | 99,9 | (100,0) |

In Klammer ist zum Vergleich eine vereinfachte, d. h. ohne Berücksichtigung von $TiO_2$ und $P_2O_5$ sowie unter Vernachlässigung des Oxydationsgrades des Fe direkt aus den Gewichtsprozenten berechnete Äquivalentnorm nach P. Niggli angeführt. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute.

Das behandelte Beispiel betrifft einen Fall mit positiver Quarzzahl sowie al > alk. Für qz < 0 oder al < alk treten in der Berechnung Modifikationen auf, welche sich ohne weiteres ergeben und daher nicht näher ausgeführt werden.

## 5. Grenzen der Anwendung der Niggli-Werte

Es dürfte wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass sich die Niggli-Werte in einer sehr grossen Anzahl von Fällen als ein ausgezeichnetes Werkzeug der petrochemischen Forschung erwiesen haben und dass sie besonders beim vergleichenden Studium von Gesteinsserien oder petrographischen Provinzen sehr gute Dienste leisten. Es darf wohl gesagt werden, dass die Lehre von den petrographischen Provinzen gerade durch ihre Einführung und Anwendung eine neue Belebung erfuhr, nachdem sich lange Zeit eine gewisse Stagnation bemerkbar gemacht

hatte, als die von F. BECKE aufgezeigte quantitative Betrachtungsweise auf Grund chemischer Daten verlassen worden war.

Angesichts dieser Tatsache wurde der theoretischen Fundierung der Methode vielleicht nicht immer die Beachtung geschenkt, welche sie eigentlich verdiente. Es wurde vor allem nicht, oder nicht immer genügend, betont, dass den Niggli-Werten nicht etwa der Charakter von direkten Masszahlen für die betreffenden Oxyde zukommt, sondern dass es sich bei ihnen nach Definition um Verhältniszahlen der Mengen der betreffenden Oxyde zur Summe der gesamten Basenoxyde $Al_2O_3 + FeO$ (Gesamteisen) $+ MnO + MgO + CaO + Na_2O + K_2O = S$ handelt. Die Niggli-Werte sind somit nur proportional zu den betreffenden Oxydmengen, wie dies ja auch deutlich aus dem in Tabelle 1 explizite durchgerechneten Beispiel hervorgeht. Da für ein und dasselbe Gestein der Proportionalitätsfaktor 100/S für alle Basenoxyde, wie auch für $SiO_2$ derselbe ist, so dürfen mit den Niggli-Werten ohne weiteres Überlegungen und Rechnungen auf stöchiometrischer Basis unter Zugrundelegung einer Idealzusammensetzung für die gesteinsbildenden Mineralien angestellt werden, wie sie zu den Begriffen der Silifizierung, des Tonerde- bzw. Alkaliüberschusses, des an Tonerde bzw. nicht an Tonerde gebundenen Anteils des CaO etc. führen und wie sie seit langem üblich sind. In allen diesen Rechnungen kann immer durch den allen Gliedern gemeinsamen Proportionalitätsfaktor 100/S gekürzt werden, d. h. es kann mit den Niggli-Werten gerechnet werden, gerade so wie wenn es sich bei ihnen um direkte Masszahlen für die betreffenden Oxyde handeln würde.

Der Umstand, dass es sich bei den Niggli-Werten nicht um direkte Masszahlen, sondern um Verhältniszahlen handelt, wird jedoch sofort von Bedeutung, sobald es sich um Fragen der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen ihnen handelt. In der Mathematik ist die gegenseitige Abhängigkeit zweier Variabeln als Funktion bekannt. Die graphische Darstellung erfolgt bekanntlich auf einfachste Weise durch Gegenüberstellung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem. Dabei erscheint als Bild der funktionellen Abhängigkeit eine Gerade oder eine irgendwie geartete Kurve, welche gestattet, für jeden beliebigen Wert der einen Variabeln einen oder mehrere genau definierte Werte der andern Variabeln abzulesen. Derartige Bilder ergeben sich auch bei Experimentaluntersuchungen, insofern es gelingt, durch geeignete Vorkehrungen alle fremden Einflüsse auszuschalten. Das bei petrochemischen Untersuchungen vorliegende Material ist jedoch in der überwiegenden Zahl der Fälle nicht von dieser Art, und der Chemismus der betrachteten Gesteine ist für gewöhnlich von so vielen Faktoren abhängig, deren Einfluss abzuschätzen

nicht oder nur sehr schwer möglich ist, so dass gar keine einfachen funktionellen Zusammenhänge erwartet werden können. Die Verhältnisse sind vielmehr von der Art, wie sie bei statistischen Untersuchungen angetroffen werden, wo bei einer grösseren Anzahl von Beobachtungen an Stelle einfacher Kurvenbilder stärker oder schwächer streuende Punktfelder die Regel sind. An Stelle des funktionellen Zusammenhanges tritt somit der in der mathematischen Statistik gebräuchliche Begriff der Korrelation. Die Variationsdiagramme von Niggli-Werten haben daher den Charakter von Korrelationsdiagrammen. Für nähere Ausführungen über den Korrelationsbegriff und die damit zusammenhängenden Fragen, insbesonders über die zahlenmässige Charakterisierung des Korrelationsgrades mit Hilfe des sog. Korrelationskoeffizienten, muss auf die einschlägigen Darstellungen der mathematischen Statistik verwiesen werden, z. B. A. LINDER (1951), L. H. C. TIPPET (1952), G. U. YULE und M. G. KENDALL (1950) etc.

Ist die Korrelation eine gute, d. h. streut das Punktfeld nur in geringem Ausmasse, so kann eine mittlere Kurve eingezeichnet werden, welche die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Variabeln in idealisierter Weise darstellt, d. h. unter der Annahme, dass die beobachtete Streuung nur durch Zufälligkeiten, unkontrollierbare Faktoren oder Unvollkommenheiten der Messung bzw. Probeentnahme bedingt sei, und dass somit die eingezeichnete Kurve das wahre Bild des Zusammenhanges der beiden Variabeln darstelle. Die mathematische Statistik verfügt auch über exakte Methoden zur Bestimmung derartiger mittlerer Kurven, welche jedoch für die im Laufe petrochemischer Betrachtungen auftretenden Probleme kaum in Betracht kommen dürften. Näheres enthalten die w. o. angegebenen Darstellungen.

Die Korrelationsdiagramme gestatten somit die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Variabeln x und y darzustellen, z. B. ob x mit wachsendem y ebenfalls zunimmt (sog. positive Korrelation), oder ob es mit zunehmendem y abnimmt (sog. negative Korrelation), ob die Zu- bzw. Abnahme steiler oder flacher verläuft usw. Immer ist jedoch darauf zu achten, dass aus dem Korrelationsdiagramm nur etwas über die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Variabeln x und y ausgesagt werden kann. Sind diese selbst wiederum nicht direkte Masszahlen, sondern Verhältnisse von solchen, so kann nur über die gegenseitige Abhängigkeit der aufgetragenen Verhältnisse, und nicht etwa über diejenige der Masszahlen selbst, aus welchen diese Verhältnisse gebildet wurden, etwas ausgesagt werden.

Es sei in diesem Zusammenhang an das von H. S. WASHINGTON

eingeführte (WASHINGTON 1915) und von P. NIGGLI übernommene (NIGGLI 1920 etc.) k-mg-Diagramm erinnert. In diesem werden bekanntlich die beiden Verhältnisse

$$k = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O} \qquad mg = \frac{MgO}{MgO + FeO + MnO}$$

einander gegenübergestellt. Ist z. B., wie dies bei mediterranen Provinzen der Fall zu sein pflegt, eine deutlich positive Korrelation zwischen k und mg vorhanden, d. h. sind vorzugsweise niedrige k-Werte mit ebenfalls niedrigen mg-Werten und anderseits hohe k- mit ebensolchen mg-Werten korreliert, so darf aus diesem Bild nur entnommen werden, was unmittelbar daraus hervorgeht, eben dass niedrige k- und mg-Werte einerseits und hohe k- und mg-Werte anderseits bevorzugt einander zugeordnet sind. Nicht geschlossen werden darf jedoch, dass absolut hoher $K_2O$-Gehalt mit absolut hohem MgO-Gehalt bzw. absolut niedriger $K_2O$- mit gleichzeitig absolut niedrigem MgO-Gehalt bevorzugt kombiniert auftritt. Dieser Schluss wäre unerlaubt, weil dabei aus der konstatierten Verhältniskorrelation auf eine solche der absoluten Masszahlen, aus welchen die Verhältnisse gebildet wurden, geschlossen würde. Im vorliegenden Fall ist ohne weiteres ersichtlich, dass ein Schluss dieser Art nicht angängig ist, denn es können z. B. hohe k-Werte auch bei absolut niedrigen $K_2O$-Gehalten auftreten, vorausgesetzt nämlich, dass der gleichzeitige $Na_2O$-Gehalt noch bedeutend niedriger ist.

Die geschilderten Eigenschaften der Verhältniskorrelation und die Unzulässigkeit, aus der Korrelation von Verhältnissen auf diejenige der Masszahlen, aus welchen diese gebildet wurden, zu schliessen, sind schon 1896/97 durch den bekannten englischen Statistiker K. PEARSON (1896/97) in exakt mathematischer Form dargelegt worden. Es ist das grosse Verdienst von F. CHAYES (1949), auf diese den Statistikern wohlbekannten Tatsachen erneut aufmerksam gemacht zu haben und ihre besondere Wichtigkeit für petrographische Problemstellungen hervorgehoben zu haben. Es sei denn auch hier ausdrücklich auf die sehr anregende Arbeit dieses Autors hingewiesen. Von besonderer Wichtigkeit ist der Fall, dass wenn $x_1$, $x_2$, $x_3$ absolute Masszahlen (z. B. Häufigkeiten von drei Mineralien in einer Gesteinsserie) sind, wobei vorausgesetzt sei, dass zwischen ihnen keine Korrelation bestehe, dass dann zwischen Verhältnissen mit gemeinsamem Nenner, wie z. B. $y = x_1/x_2$ und $z = x_3/x_2$ zwangsläufig immer eine positive Korrelation bestehen muss, unabhängig davon, welchen der drei Werte $x_i$ man als gemeinsamen Nenner wählt. Dies ist die sog. unechte (spurious) Korrelation der Statistiker.

Diese Tatsachen sind nun von grosser Bedeutung für die Anwendung der Niggli-Werte, da diese ja definitionsgemäss nicht direkte Masszahlen der einzelnen Oxyde, sondern Verhältnisse solcher zur Summe der gesamten Basenoxyde S darstellen.

In einem Variationsdiagramm gibt somit die Kurve für die alk-Werte, abgetragen gegenüber si nicht, wie vielleicht angenommen werden könnte, die Abhängigkeit von ($Na_2O + K_2O$) vom $SiO_2$-Gehalt, sondern diejenige des Verhältnisses ($Na_2O + K_2O$)/S in bezug auf das Verhältnis $SiO_2$/S, wobei $S = Al_2O_3 + FeO$ (Gesamteisen) $+ MnO + MgO + CaO + Na_2O + K_2O$). Nach dem weiter oben gesagten ist es nun aber nicht zulässig, aus der konstatierten Korrelation bzw. aus dem Kurvenverlauf auf die Abhängigkeit der Summe der Alkalioxyde vom $SiO_2$-Gehalt zu schliessen.

Die Kurven der bekannten Variationsdiagramme (früher Differentiationsdiagramme genannt) nach P. Niggli sind somit nicht die Variationskurven für die einzelnen Oxyde bzw. Oxydgruppen, wie diejenigen der Diagramme nach A. Harker (1909), bei welchen direkt die molekularäquivalentprozentischen Masszahlen der Oxyde aufgetragen werden, und sie unterscheiden sich daher auch in ihrem Verlauf von diesen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass die Variation der gegenseitigen Abhängigkeit der Verhältnisse, wie sie den Niggli-Werten entsprechen, durchaus charakteristische Bilder liefert und dass diese sehr wohl zur Kennzeichnung von Gesteinsserien bzw. petrographischen Provinzen verwendet werden können. Man muss sich jedoch bei ihrer Verwendung bewusst sein, dass sie grundsätzlich nichts über die Variation der gegenseitigen Abhängigkeit der direkten Mengen der einzelnen Oxyde selbst auszusagen vermögen.

Der Verhältnischarakter der Niggli-Werte und die daraus resultierende Unmöglichkeit, aus ihrer Korrelation Aussagen über diejenige der Oxyde zu machen, ist auch der Grund für das scheinbare Versagen der Niggli-Werte in dem durch F. Chayes (1948, 1949) namhaft gemachten Falle, welcher deshalb hier näher betrachtet werden soll. F. Chayes geht davon aus, dass bei metasomatisch gebildeten Gesteinen ganz allgemein eine negative Korrelation zwischen der Menge des ursprünglich vorhandenen und derjenigen des zugeführten Materials konstatierbar sein müsse, d. h. dass der Zunahme des letztern eine Abnahme des erstern entsprechen müsse. Da nun durch H. G. Backlund die Ansicht ausgesprochen worden war, dass die schwedischen und finnischen Rapakiwigranite ihre Entstehung einer Alkalimetasomatose von jotnischen Sandsteinen verdankten, untersuchte F. Chayes für eine Reihe von chemisch gut untersuchten Rapakiwiserien die Korrelationsverhältnisse zwischen

dem Gehalt an Alkalifeldspat und freiem Quarz. Als Mass hierfür wurden einerseits die CPIW-normativen Gehalte von (or + ab) und Q, anderseits die Niggli-Werte alk und die Quarzzahl qz genommen. Es zeigt sich nun, dass auf Grund der Niggli-Werte Resultate erhalten werden, welche zu denjenigen auf Grund der normativen Gehalte in Widerspruch stehen.

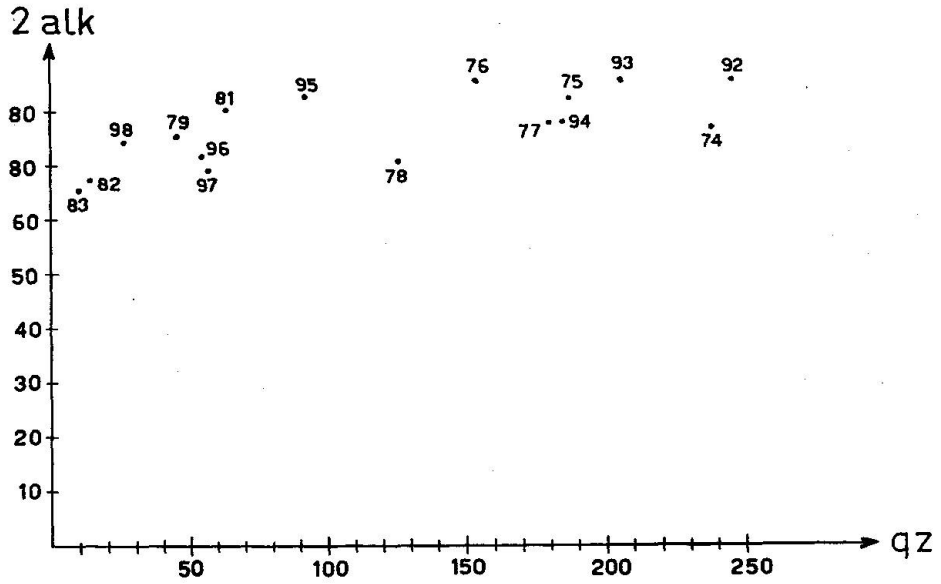


Fig. 1. Rapakiwi-Gesteine des Loos-Hamra-Gebietes (Schweden). Schwach positive Korrelation zwischen 2 alk und qz. Die Numerierung der Analysen entspricht der Originalarbeit von H. v. Eckermann (1936).

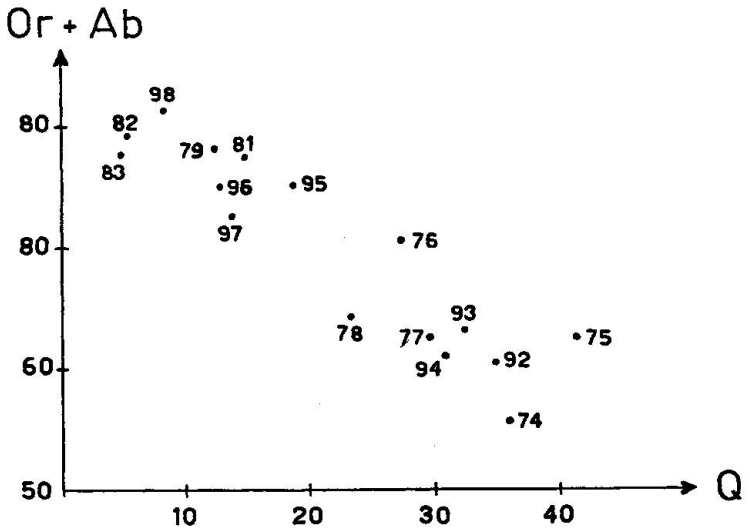


Fig. 2. Deutlich negative Korrelation zwischen dem äquivalent-normativen Gehalt an Alkalifeldspat und freiem Quarz für dieselben Gesteine wie in Fig. 1.

$$\mathrm{Or} + \mathrm{Ab} = 5\,(\mathrm{Na}^+ + \mathrm{K}^+) = 2\,\mathrm{alk}\,\frac{100}{\mathrm{S}} \qquad \mathrm{Q} = \mathrm{Si} - \mathrm{Si}' = \mathrm{qz}\,\frac{100}{\mathrm{S}}$$

Der Unterschied betrifft nicht etwa nur den Grad der Korrelation, sondern auch das Vorzeichen, indem auf Grund der normativen Werte eine negative, unter Benutzung der Niggli-Werte jedoch eine positive Korrelation resultiert. Fig. 1 und 2 zeigen diese Verhältnisse für eine besonders gut untersuchte Rapakiwiserie, diejenige des schwedischen Loos-Hamra-Gebietes (H. v. ECKERMANN 1936). Gegenüber der Darstellung von F. CHAYES wurden einige geringfügige Änderungen angebracht, welche jedoch für das Resultat prinzipiell ohne Bedeutung sind. Für das Korrelationsdiagramm der Niggli-Werte wurden nicht alk und qz, sondern 2 alk und qz aufgetragen, wie es der gewählten Formelgrösse $[(SiO_2)_3AlO_2]$ (K, Na) für die Alkalifeldspäte entspricht. Da alk auf der Basis $(K_2O + Na_2O)$ berechnet wird, ist die Zahl der gewählten Formeleinheiten durch 2 alk gegeben. Für das Diagramm der normativen Einheiten wurden an Stelle der von F. CHAYES gebrauchten CPIW-normativen Verbindungen äquivalentnormative gewählt. Um nicht die vollständigen Standard-Katanormen berechnen zu müssen, wurde von den Kationenprozenten ausgegangen. Für die Alkalifeldspatmenge ergibt sich dann einfach $(Or + Ab) = 5(K^+ + Na^+)$, während sich Q zu $Si - Si'$ ergibt, wenn man mit Si die vorhandenen und mit Si′ die zur Bildung der höchstsilifizierten Komponenten benötigten $Si^{4+}$ bezeichnet. Si′ erhält man wie folgt:

$$Si' = \underset{Or}{3\,K} + \underset{Ab}{3\,Na} + \underbrace{Al - (K + Na)}_{An} + \underbrace{Ca - \tfrac{1}{2}[Al - (K + Na)]}_{Wo} + \underset{En}{Mg} + \underset{Hy}{Fe} =$$

$$Si' = 2\tfrac{1}{2}K + 2\tfrac{1}{2}Na + \tfrac{1}{2}Al + Ca + Mg + Fe = \tfrac{1}{2}[5\,(K + Na) + Al] + Ca + Mg + Fe$$

In diesem Ausdruck ist weder die Bildung von Magnetit noch Apatit berücksichtigt und unter Fe das Gesamteisen in zweiwertiger Form verstanden.

Zur Bildung von Mt wird auf 1 $Fe^{3+}$ ein Betrag von $\tfrac{1}{2}Fe^{2+}$ benötigt und für Cp auf 1 P ein solcher von $^3/_2Ca$, welche vom $Fe^{2+}$ bzw. Ca zu subtrahieren sind, da sie für die Silifizierung nicht in Betracht kommen. Unter diesen Bedingungen gilt dann

$$Si' = \tfrac{1}{2}[5\,(K + Na) + Al - (Fe^{3+} + 3\,P)] + Ca + Fe^{2+} + Mg$$

Da die normativen (Or + Ab)- bzw. Q-Werte direkte prozentuale Masszahlen für den Alkalifeldspatgehalt bzw. Quarzüberschuss darstellen, kann kein Zweifel darüber bestehen, dass durch ihre Korrelation die tatsächlich vorhandenen Verhältnisse richtig wiedergegeben werden, dass somit tatsächlich eine negative Korrelation vorhanden ist. Der Grund für die Unrichtigkeit des auf Grund der Niggli-Werte 2 alk und qz er-

haltenen Ergebnisses liegt offensichtlich darin, dass in unstatthafter Weise aus der Korrelation von Verhältniswerten auf diejenige der Masszahlen, aus welchen die Verhältnisse gebildet wurden, geschlossen wurde. Die vorgenommene Gegenüberstellung von 2 alk und qz entspricht der Korrelation von $\frac{1}{2}(K_2O + Na_2O)\frac{100}{S}$ und $(SiO_2 - SiO_2')\frac{100}{S}$, welche an und für sich positiv ist. Falsch ist jedoch, wenn nun versucht wird, aus dieser Korrelation auf diejenige von $\frac{1}{2}(K_2O + Na_2O)O$ und $(SiO_2 - SiO_2')$ zu schliessen, wie sie für das vorliegende Problem des eventuellen metasomatischen Ursprungs der Rapakiwi-Gesteine allein interessiert. Dass diese Korrelation tatsächlich negativ ist, ergibt sich sofort, wenn man die 2 alk- bzw. qz-Werte mit $\frac{100}{S}$ multipliziert (wobei $S = Al_2O_3 + FeO$ (Gesamteisen) $+ MnO + MgO + CaO + K_2O + Na_2O$), wodurch man wiederum die oxydischen Äquivalentzahlen erhält, welche ihrerseits Masszahlen für die Oxyde darstellen. Das diesbezügliche Korrelationsdiagramm ist natürlich identisch mit Fig. 2. Der Grund für die positive Korrelation von Fig. 1 liegt darin, dass die Summe der Basenoxyde S keine Konstante ist, sondern in bezug auf die Menge des freien Quarzes selbst wiederum eine negative Korrelation zeigt (Fig. 3).

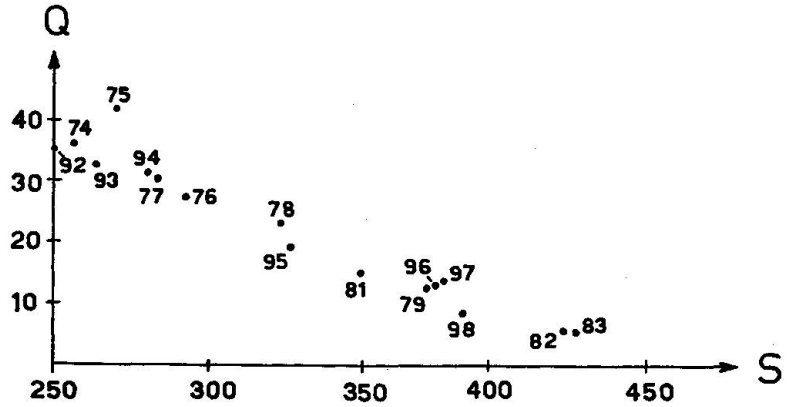


Fig. 3. Korrelation zwischen freiem Quarz Q und Summe der Basenoxyde S.

Der Umstand, dass es sich bei den Niggli-Werten nicht um direkte Masszahlen der betreffenden Oxyde, sondern um deren Verhältnisse zur Summe aller Basenoxyde handelt, welche zwar für ein und dasselbe Gestein konstant ist, von Gestein zu Gestein jedoch wechselt, wird sofort bedeutungslos, wenn es gelingt diesen gemeinsamen Nenner zu eliminieren. Dies ist immer dann der Fall, wenn er durch Verhältnisbildung zweier Niggli-Werte herausfällt. Währenddem z. B. aus der Korrelation von si und alk nicht auf diejenige von $SiO_2$ und Alkalioxyden

geschlossen werden darf, liefert der Quotient si/alk für einen bestimmten Fall das Verhältnis der vorhandenen Mengen von $SiO_2$ und Alkalioxyden in äquivalentem Masse, da der gemeinsame Faktor 100/S herausfällt. Im Falle des berechneten Beispieles der mittleren Zusammensetzung der äussern Lithosphäre ergibt auf diese Weise si/alk = 191/18,4 = 10,4 entsprechend dem Verhältnis der molekularen Äquivalentzahlen für $SiO_2$ und $(Na_2O + K_2O)$ 985/95.

Der gemeinsame Nenner wird auch eliminiert bei der Bildung von Verhältnissen von der Form 2 alk/(al + alk), wie sie für das bekannte Diagramm zur Ermittlung von Zusammensetzung und Mengenverhältnis der normativen Feldspäte (Niggli 1927) benützt werden und welches erfahrungsgemäss mit der normativen Berechnung konforme Resultate liefert. Auch die durch A. Rittmann (1933) vorgeschlagenen Ausdrücke zur Charakterisierung der Silifizierungsverhältnisse $Si_0 = si/(si - qz)$ und $Az_0 = si/(si + al + fm + c + alk) = si/(si + 100)$, wie sie von diesem Autor mit Erfolg zur Klärung der komplizierten Vorgänge bei der magmatischen Entwicklung des Vesbischen Vulkans (Somma-Vesuv) angewandt wurden, sind von dieser Form.

Die Möglichkeit der Eliminierung des gemeinsamen Nenners durch Quotientenbildung von Niggli-Werten verdient besonders hervorgehoben zu werden. Auf Grund der vorhergehenden Ausführungen könnte leicht der Eindruck entstehen, dass die Anwendung der Niggli-Werte nach dem heutigen Stande der Erkenntnis gegenüber früher einer erheblichen Einschränkung unterworfen sei und dass sich ihre Verwendung hauptsächlich auf den empirischen Vergleich der aus ihnen konstruierten Variationsdiagramme zu beschränken habe. Dies trifft jedoch durchaus nicht etwa zu. Die vertiefte Betrachtung der Grundlagen, auf welchen die Berechnung beruht und wie sie durch Beispiele von scheinbarem Versagen angeregt wurde, sowie die Anwendung von Erkenntnissen, welche die mathematische Statistik schon vor fast 60 Jahren gewonnen hatte, führen durchaus nicht etwa zu einer Diskreditierung der Methode. Es kommt ihr vielmehr der Verdienst zu, den Blick dafür geschärft zu haben, welche Anwendungen erlaubt sind bzw. welche Schlüsse gezogen werden dürfen und welche nicht, so dass die Position der Methode als Ganzes heute gefestigter erscheint als bisher.

## Benützte Literatur

Barth, T. F. W. (1944): Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. II. Systematic petrography of the plutonic rocks. Skr. Norske Vidensk. Akad. Oslo, 1. Mat. Nat. Kl. No. 9.

BARTH,. T. F. W. (1952): Theoretical Petrology, New York, Wiley.
— (1955): Presentation of Rock Analyses. J. Geol. 63, 348—363.
BURRI, C. u. NIGGLI, P. (1948): Die jungen Eruptivgesteine des Mediterranen Orogens, I. Publ. Stiftung Vulkaninst. I. Friedlaender 4, Zürich.
CHAYES, F. (1948): A petrographic criterion for the possible replacement origin of rocks. Amer. J. Sc. 246, 413—425.
— (1949): On correlation in petrography. J. Geol. 57, 239—254.
v. ECKERMANN, H. (1936): The Loos-Hama region. Geol. För. Förh. 58, 129—336.
ESKOLA, P. (1954): A proposal for the presentation of rock analyses in ionic percentage. Ann. Acad. Sc. Fennicae, Ser. A. (III), No. 38.
HARKER, A. (1909): The natural history of igneous rocks. London, Methuen.
LINDER, A. (1951): Statistische Methoden. 2. Aufl. Basel, Birkhäuser.
NIGGLI, P. (1919): Petrographische Provinzen der Schweiz. Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich 64 (Festschrift Albert Heim), 179—212.
— (1920): Lehrbuch der Mineralogie. 1. Aufl. Berlin, Bornträger.
— (1923): Gesteins- und Mineralprovinzen I. Berlin, Bornträger.
— (1927): Zur Deutung der Eruptivgesteinsanalysen auf Grund der Molekularwerte. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 7, 116—133.
— (1936): Über Molekularnormen zur Gesteinsberechnung. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 16, 295—317.
— (1938): Die komplexe gravitative Kristallisationsdifferentiation. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 18, 610—664.
— (1948): Gesteine und Minerallagerstätten I. Basel, Birkhäuser.
PEARSON, K. (1896/97): On a form of spurous correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs. Proc. R. Soc. London 60, 489—502.
RITTMANN, A. (1933): Die geologisch bedingte Evolution und Differentiation des Somma-Vesuvmagmas. Z. f. Vulk. 15, 8—94.
SAWARITZKI, A. N. (1954): Einführung in die Petrochemie der Eruptivgesteine. Berlin, Akademieverlag.
TIPPET, L. H. C. (1952): Methods of Statistics. 4th ed., London, Williams a. Norgate.
WASHINTON, H. S. (1915): The correlation of potassium, and magnesium, sodium and iron, in igneous rocks. Proc. Natl. Acad. Sc. 1, 575—578.
YULE, G. U. and KENDALL, M. G. (1950): An introduction to the theory of statistics. 14th ed., London, Griffin.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

Eingegangen: 15. Dezember 1955.