

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. Dr. h. c. G. LINCK UND Dr. E. BLANCK

o. ö. PROFESSOR DER MINERALOGIE
UND GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

o. ö. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE
UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VIERTER BAND

MIT 125 ABBILDUNGEN IM TEXT, 3 KARTEN UND 6 TAFELN



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1930

**Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe
und die genetischen Beziehungen zwischen
Turmalinen und Glimmern.**

Von Wilh. Kunitz, Halle a. d. S.

Mit 7 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Teil I. Das Lithiumproblem in den Silikaten. — Die chemische Untersuchung der Turmaline	208—214
Teil II. Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe	215—227
1. Die Dravitreihe (Magnesium-Eisenturmaline)	215—221
Die Reihe: Dravit-Uvit- (Magnesia-Kalkturmaline)	
2. Die Rubellitreihe (Lithium-Eisenturmaline)	221—227
Die Reihe: Rubellit-Tsilaisit (Lithium-Manganturmaline).	
Teil III. Mischungsverhältnisse und Turmalinstruktur. Die Rolle des Lithiums in den Turmalinen und den Silikaten	227—231
Die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern. — Die Bildungsbedingungen der Bormineralien und ihre Sukzessionen	231—246

Teil I.

Das Lithiumproblem in den Silikaten.

Lange Zeit hindurch ist die Rolle, die die Alkalien in der chemischen Zusammensetzung der Glimmer spielten, ungeklärt geblieben. Erst in neueren Arbeiten hat sich eine tiefere Erkenntnis angebahnt. Um welche Fragen es sich hierbei handelt, kann am besten an Hand von drei bislang unveröffentlicht gebliebenen Glimmeranalysen erläutert werden: (Tab. S. 209)

Gewählt sind drei typische Vertreter aus den Hauptmischungsreihen der Glimmer mit geringen Eisengehalten. Wie aus den Analysen ersichtlich, bildet das Kalium einen wesentlichen Bestandteil des Glimmermoleküls und wird nur untergeordnet durch das Natrium isomorph¹⁾

¹⁾ Vgl. auch Kunitz, „Enthalten die Glimmer Kalk?“ Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 70 u. die Untersuchungen Jakobs, ebda, Bd. 61, H. 1, 69, H. 3 u. 4, sowie Johnsen, Über das Wachstum v. Jodkaliumkristallen auf Muskovit, Centrbl. f. Min. 1914, S. 490.

	Muskovit Barrossa Range	Lepidolith Utö	Biotit Miask (Amphibol- schiefer)
SiO ₂	45,46	51,64	40,77
TiO ₂	—	—	0,40
Al ₂ O ₃	33,93	24,59	15,65
Fe ₂ O ₃	2,93	0,54	1,42
FeO	0,74	0,28	1,93
MnO	—	0,09	—
MgO	1,05	0,10	26,12
CaO	—	—	0,18
Li ₂ O	—	4,92	—
K ₂ O	9,86	11,31	8,97
Na ₂ O	1,67	1,19	1,08
H ₂ O	4,52	0,98	2,94
F	—	7,32	0,28
Sa	100,10	102,96	99,74

ersetzt; zu dem Wassergehalt der Glimmer steht es dagegen in keiner Isomorphiebeziehung. Die vorherrschende Stellung des Kaliums im Glimmermolekül kommt besonders schön in den Röntgenabsorptionsspektren der Glimmer zum Ausdruck; nach den Aufnahmen von Larssen¹⁾ prägt sich beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch ein Glimmerblättchen an der Stelle, wo die Eigenschwingung des Kaliums erreicht wird, bei 3,4 A°E ein deutliches Maximum aus.

Stellt man weiter die geringen Gehalte an Rubidium und Cäsium²⁾ der Lithiumglimmer sowie die etwas abweichende Zusammensetzung der Biotite, die durch den stöchiometrischen Austausch von drei Magnesiumatomen durch zwei Aluminiumatome bedingt wird, in Rechnung, so zeigen die Analysen der Muskovite, Biotite und Lepidolithe hinsichtlich der Gehalte an Kalium und Natrium sogar eine vollständige Übereinstimmung. Angesichts dieser Tatsachen läßt sich aber der hohe Lithiumgehalt der Lepidolithe — er beträgt in den Analysen zwar 4—5%, auf Molprozente aufgerechnet übersteigt er jedoch mit 9—12% noch den gesamten Kaliumgehalt der Glimmer — nicht mehr ohne weiteres zum Kalium in Isomorphiebeziehung stellen; vielmehr wird man von selbst auf den Gedanken geführt, dem Lithium eine besondere Stellung im Bau des Glimmermoleküls einzuräumen.

Die genauere Untersuchung der Mischungsverhältnisse in der Glimmergruppe³⁾ auf chemisch-optischem Wege bestätigte nun die

¹⁾ Larssen, Experim. Untersuchungen über d. Brechg. u. Dispers. d. Röntgenstr. b. Kristallrefl. im Glimmer, Zeitschr. f. Phys. 35, S. 401.

²⁾ Hierzu die Analysen d. Lepidol. v. Riggs, Kusnezow, Vernadzki, Jakob, Jimori u. Yoshimura u. Lacroix, Min. Madag. Tom II.

³⁾ Kunitz, Die Beziehungen zw. d. chem. Zusammensetzung u. den physikal.-optischen Eigenschaften innerh. der Glimmergruppe, N. Jahrb. f. Min. 1924, Beil., Bd. 50, S. 365—413.

Sonderstellung des Lithiums in weitgehendem Maße; es zeigte sich nämlich, daß in der Mischungsreihe der Lithionite das Lithium vollständig durch zweiwertiges Eisen, also ein Nichtalkali, isomorph ersetzt werden kann. Auf Grund der analytischen Daten wurde damals eine Baugruppe [Li, Si] eingeführt, die mit sechs Wertigkeiten zwei Aluminium- resp. drei Magnesiumatome vertritt.

Zu ganz ähnlichen Auffassungen und Deutungen sind in neuester Zeit Winchell und Hallimond¹⁾ bei ihren Glimmerstudien gekommen. Allgemein ist auch in den lithiumhaltigen Verbindungen der Isomorphiegrad zwischen dem Lithium und den übrigen Alkalielementen kein allzu weitgehender. So geht das Lithium kaum isomorph in die Feldspäte ein, und selbst in rein natriumhaltigen Verbindungen, wie im Kryolith, findet man an Stelle einer zu erwartenden Mischungsreihe nur das Doppelsalz, den Kryolithionit, vor. Der geringe Isomorphiegrad zwischen den Elementen der ersten und zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems wurde von Grimm²⁾ auf den verschiedenen Atombau und die hierdurch bedingten Abweichungen in den Atom- und Ionenradien zurückgeführt. Beim Übergang zur dritten Reihe mehren sich diese Unterschiede noch bedeutend; so fehlt eine Isomorphie zwischen den Elementen vom „Helium- und Argontyp“ fast vollständig. Damit erhalten aber die auf chemisch-optischem Wege gefundenen Isomorphieverhältnisse in der Glimmergruppe durch die neuere Atomtheorie eine wesentliche Stütze.

Um nun für die eigenartige Stellung des Lithiums weitere Unterlagen zu erhalten, wurde nach Parallelen in anderen Silikatgruppen gesucht. Zwei Gruppen kommen hierfür hauptsächlich in Frage: die Augite und die Turmaline. Unter diesen erwiesen sich die Turmaline für ein vergleichendes Studium besonders geeignet aus folgenden Gründen:

1. Bei einer gleich-komplexen Struktur ist in den Turmalinen außer dem Lithium noch ein weiteres Alkalielement, das Natrium, enthalten, das dem Lithium im chemischen Verhalten und Atomvolumen beträchtlich näher steht als das Kalium der Glimmer.

2. Die bisher ausgeführten Analysen und optischen Bestimmungen lassen für die Turmaline ähnliche Isomorphiebeziehungen, wie sie in der Glimmergruppe gefunden wurden, erwarten.

3. Häufig beobachtete Umwandlungen der Turmaline in glimmerähnliche Mineralien deuten auf enge konstitutionelle Beziehungen

¹⁾ Winchell, Further studies in the mica group, Amer. Min. 1927, 12, S. 267—278. Hallimond, On the chemical classification of the mica group, Min. Mag. 1925, XX, S. 310—318.

²⁾ Grimm, Kristallchemie und Atombau (Vortrag 1922 in Leipzig), Ref. Zeitschr. f. Krist. 57 S. 575—579, Zeitschr. f. Elektrochemie 1924, Bd. 30, S. 467.

zwischen beiden Mineralgruppen hin, worauf schon Tschermak¹⁾ und Clarke (17) in mehreren Arbeiten hingewiesen haben¹⁾.

Aus den angeführten Erwägungen wurde einer Untersuchung der Turmaline der Vorzug gegeben, wenschon sich in dieser Gruppe die chemischen Bestimmungen ungleich schwieriger als in den einfacher gebauten Augiten gestalten.

Die grundlegenden analytischen Arbeiten von Riggs (2), Janasch (4) und Penfield (5) am Ende des vorigen Jahrhunderts haben unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Turmaline wesentlich bereichert. Auf ihre experimentellen Untersuchungen gestützt, sind bald zahlreiche Mischungstheorien entstanden (vgl. Lit. 9—17). Alle bisher gegebenen Formulierungen sind aber entweder nicht ausreichend [Penfield (5, 13)] oder recht kompliziert [Tschermak (12), Rheineck (10), Wülfing (11), Vernadsky (15)]. — Nicht minder gut sind die physikalischen und optischen Verhältnisse durch Schaller (8), Wülfing (6) und seine Schüler (6a, 6b) erforscht. Es wurde der Nachweis erbracht, daß den Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Turmaline auch gesetzmäßige Änderungen in den optischen Eigenschaften entsprechen; insbesondere wurde die Abhängigkeit der Dichten und der Brechungsexponenten vom Eisengehalte festgestellt. Doch zeigen gerade die letzten Bearbeitungen der Turmaline durch Wülfing-Becht (6b), Schaller (8) und Duparc (9), daß die bisher gefundenen Beziehungen einer fortschreitenden Erkenntnis nicht immer standhalten und ergänzender Studien bedürfen.

Aus diesem Grunde wurden die Messungen und Bestimmungen von vornherein auf eine breitere Basis gestellt. Ca. 20 Turmaline sind in der vorliegenden Arbeit chemisch, optisch und kristallographisch untersucht worden. Das Material hierzu stand aus den Sammlungen des Mineralogischen Instituts Halle a. S. und aus Privatsammlungen der Herren Dr. Staute, Dr. Erchenbrecher und Dr. Brendler (Hamburg) zur Verfügung. Den genannten Herren wie insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. v. Wolff danke ich an dieser Stelle wärmstens für die gütige Förderung der Arbeit.

Die chemische Untersuchung der Turmaline.

Die Unzersetzlichkeit der Turmaline durch Säuren und die Anwesenheit der Elemente Bor, Lithium und Fluor machten Be-

¹⁾ Tschermak: Die gewöhnliche Umwandlung der Turmaline. Min. petr. Mitt. 1902, 21 S. 1—14. „In each group we have to consider comminglings of isomorphous molecules, and when tourmaline alters a mica, is commonly the product of reactions“ (Clarke).

stimmungsmethoden erforderlich, die in mancher Hinsicht von dem üblichen Analysengange abwichen.

So war die Ermittlung des Ferroisens nach der Flußsäuremethode nicht durchführbar; sie erfolgte in den Turmalinen, bei welchen sich eine Bestimmung als notwendig erwies, nach Mitscherlich durch den Aufschluß mit Schwefelsäure im Bombenrohr.

Um bei der Borsäurebestimmung die langwierige Methode von Gooch-Rosenblatt zu umgehen, die zudem infolge eines Übermaßes an vorhandenen Sesquioxiden in vielen Turmalinen ungenau wird, wurden zuerst die Untersuchungen von Jannasch und Noll¹⁾ aufgegriffen; es zeigte sich jedoch bald, daß bei einem Aufschluß mit Phosphorsalz ein nicht unerheblicher Teil der Borsäure flüchtig wird.

Schnelle und brauchbare Werte liefert das einfach zu handhabende Verfahren von Wherry-Chapin²⁾, das bei der Mehrzahl der Turmaline angewandt wurde. Die besten Resultate wurden jedoch nach einer von Kall³⁾ vorgeschlagenen Methode, die mit einer kleinen Abänderung hier kurz beschrieben sei:

Der Aufschluß geschieht nach Kall³⁾ durch die Alkalischmelze im Silbertiegel, wodurch die Verflüchtigung der Borsäure im Turmalin völlig vermieden wird; bei Anwendung von 0,5—1,0 g Turmalinpulver und einer 10-fachen Menge Natrium Hydric. (in rotul.) und bei einem Erhitzen auf schwache Rotglut ist er in 15 Minuten beendet. Man löst die Schmelze, neutralisiert mit Salzsäure und säuert schwach mit verdünnter Essigsäure zur Fällung der Tonerde, die nunmehr unter ständigem Umrühren mit einer Lösung von Na_2HPO_4 erfolgt, an. Nach dem Abfiltrieren und einem sorgfältigen Auswaschen des Niederschlags, wird das borsäurehaltige Filtrat wieder alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad möglichst eingeeengt. Die konzentrierte Lösung führt man alsdann zur Destillation des Borsäuremethylesters, nachdem sie zuvor mit 80%iger Phosphorsäure schwach angesäuert ist, in folgenden Destillationsapparat, der sich hierbei als recht brauchbar erwiesen hat, über: (s. Abb. 1 S. 213).

Man schließt den Kolben (B), läßt durch den Tropftrichter etwa 20 ccm wasserfreien Methylalkohol zutropfen und destilliert in einem getrockneten, CO_2 -freien Luftstrom bei allmählichem Erhitzen auf 120 Grad (Salzwasserbad) längere Zeit hindurch. Der Luftstrom, der

¹⁾ Noll, Über die quantitative Bestimmung der Borsäure, Diss. Heidelberg, 1913, vgl. Dölter, Handb. d. Min. Chemie, 1917, II, 2.

²⁾ Wherry-Chapin, Die Bestimmung der Borsäure in unlösl. Silikaten, Journ. Amer. Chem. Soz. 1908, 30/1687. Vgl. Fromme, Die titrimetr. Best. d. Borsäure in d. Borosilikaten Axinit u. Datolith T. M. P. M. 28, 327—333, 1909.

³⁾ G. A. Kall, Über die Standardmethoden der quantitativ-analytischen Silikatchemie, Sprechsaal Nr. 30, 1926, Coburg.

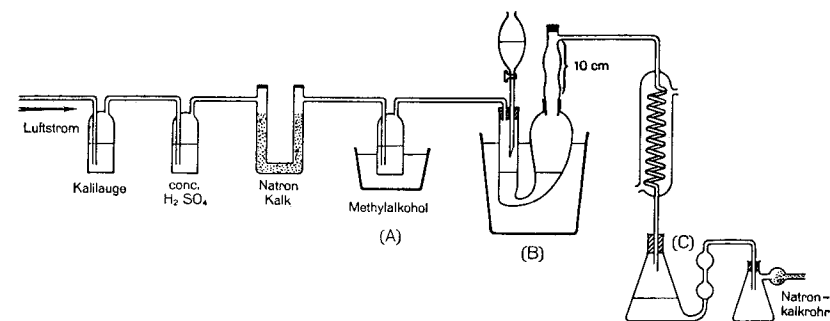


Abb. 1.

gleichzeitig als Rührvorrichtung dient, belädt sich bei (A) mit Methylalkoholdampf. Auf diese Weise wird erreicht, daß der Borsäuremethylester kontinuierlich und schnell in die Vorlage (C) mit eingestellter CO_2 -freier Natronlauge¹⁾ übergetrieben werden kann. Die Borsäure wird nach der Verseifung in der Vorlage durch Rücktitration unter Zusatz von Mannit ermittelt²⁾. Nach dieser Methode wurde der Borsäuregehalt in sechs Turmalinen bestimmt und in Übereinstimmung mit den besten bisherigen Werten gefunden.

Die Bestimmungen des Wassers, Fluors und Lithiums hielten sich an die in der Glimmerarbeit³⁾ gemachten Angaben; erwähnt sei, daß die Fluorbestimmung nicht in allen Turmalinen durchgeführt ist. Die Anwesenheit der Borsäure machte noch eine mehrmalige Fällung der Niederschläge von Aluminium, Kalk und Magnesium erforderlich. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln konnten sämtliche Bestimmungs- und Wägungsformen, die Penfield, Hillebrand und Dittrich für die Mineral- und Gesteinsanalyse angegeben haben, ohne erhebliche Fehler benutzt werden.

Nach den beschriebenen Methoden wurden für die einzelnen Turmalinvorkommen folgende Werte für die chemischen Zusammensetzungen erhalten: (s. Tabellen S. 214/215)

Ein kurzer Überblick über das analysierte Material lehrt, daß die Turmaline der verschiedensten Vorkommen eine in weiten Grenzen konstante Zusammensetzung aufweisen, was bei der komplexen Natur dieser Silikate und der großen Zahl vorhandener Oxyde recht überrascht. Noch deutlicher tritt dies in Erscheinung, wenn man zum Vergleich Literaturanalysen heranzieht. Vor allem fällt eine weitgehende Übereinstimmung in den Verhältnissen $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ am einfachsten durch Zusatz von Barytwasser zu erhalten.

²⁾ Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, 1923, S. 507—509

³⁾ Kunitz l. c. (S. 2).

Analysenwerte in Gewichtsprozenten.

	1. Dobrowa	2. Spessart	3. Bamle	4. Modum	5. Gouverneur
SiO ₂	36,52	35,34	35,38	35,05	35,96
TiO ₂	0,17	0,58	—	—	0,14
B ₂ O ₃	10,32	10,14	10,24	9,93	10,73
Al ₂ O ₃	33,41	33,48	33,01	33,38	30,85
Fe ₂ O ₃	—	—	—	n. best.	—
FeO	0,30	4,69	6,52	10,18	0,76
MnO	0,57	0,12	—	—	—
MgO	11,25	9,32	8,43	5,13	13,67
CaO	0,42	0,38	0,30	—	2,41
Na ₂ O	2,34	2,38	2,39	2,26	1,63
K ₂ O	0,57	0,37	0,28	0,67	0,09
H ₂ O	3,76	3,57	3,65	3,84	4,16
F	0,12	—	n. best.	n. best.	—
Sa.	99,75	100,23	100,20	100,44	100,40

	6. Hörberg	7. Chursdorf	8. Pedretto	9 Epprechtstein	10. Piotta-Piora
SiO ₂	34,98	34,12	34,72	34,01	34,28
TiO ₂	—	—	0,22	—	—
B ₂ O ₃	9,92	(9,50)	9,96	9,78	n. best.
Al ₂ O ₃	32,67	32,97	33,76	34,02	25,53
Fe ₂ O ₃	2,15	n. best.	0,80	1,14	} 14,82
FeO	11,38	15,12	8,67	13,76	
MnO	—	—	—	—	—
MgO	3,23	2,38	5,58	1,26	7,69
CaO	—	—	0,14	0,22	1,23
Na ₂ O	2,72	2,32	2,34	2,38	—
K ₂ O	n. best.	0,16	0,23	0,20	—
H ₂ O	3,42	3,81	3,62	3,68	—
F	n. best.	—	—	n. best.	—
Sa.	100,47	100,38	100,04	100,45	—

auf, die teilweise schon früher von Penfield, Jannasch u. a.¹⁾ erkannt worden ist.

Teil II.

Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe.

Auf Grund der analytischen Ergebnisse können in der Turmalin-
gruppe zwei Mischungsreihen unterschieden werden: Magnesium-
eisenturmaline (Dravitreihe) und Lithiumeisenturmaline (Rubel-

¹⁾ Vgl. Eitel, Grundlagen d. phys. chem. Petrographie, Berlin 1923, S. 295.

Analysenwerte in Gewichtsprozenten.

	1. Mursinsk	2. Chesterfield	3. Ural	4. Goshen	5. Eibenstock
SiO ₂	38,01	38,39	35,87	35,52	34,82
TiO ₂	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	10,51	10,64	9,85	9,98	9,92
Al ₂ O ₃	41,48	36,37	35,68	34,36	34,14
Fe ₂ O ₃	—	—	2,32	—	—
FeO	0,27	5,48	8,06	12,41	14,12
MnO	1,48	1,08	1,27	0,78	0,24
MgO	—	0,14	—	—	0,86
CaO	0,57	0,72	0,55	0,47	—
Na ₂ O	2,17	2,53	2,61	2,38	2,42
K ₂ O	0,21	0,27	—	0,16	0,35
Li ₂ O	1,75	1,02	0,56	0,60	0,17
H ₂ O	3,18	3,94	3,18	3,81	3,37
F	0,96	n. best.	0,40	n. best.	n. best.
Sa.	100,49	100,58	100,35	100,47	100,41

	6. Rözna	7. Penig	8. Nertschinsk dunkelrot	9. Nertschinsk dunkelgelb	10. Deutsch-Südwestafrika
SiO ₂	37,73	37,37	37,68	36,02	36,08
TiO ₂	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	10,24	10,08	10,58	—	10,32
Al ₂ O ₃	41,22	41,07	40,05	37,61	39,73
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—
FeO	1,21	0,52	0,52	—	4,88
MnO	0,94	1,67	2,04	8,21	0,72
MgO	—	0,12	0,28	—	0,82
CaO	0,87	0,90	1,13	0,73	0,37
Na ₂ O	2,04	2,56	2,36	2,58	2,45
K ₂ O	0,53	—	0,19	—	0,32
Li ₂ O	1,38	1,43	1,62	0,78	1,23
H ₂ O	3,16	3,44	3,04	—	2,89
F	0,64	0,81	1,06	—	1,01
Sa.	99,96	99,97	100,55	—	100,79

litreihe). Die Berechtigung zu einer solchen Einteilung soll im folgenden an Hand eines genauen Studiums der funktionellen Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalisch-optischen Eigenschaften erbracht werden.

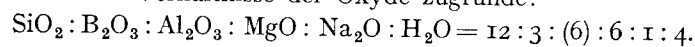
1. Dravitreihe: (Magnesium-Eisenturmaline).

Von den analysierten Vorkommen sind hierher folgende Turmaline gestellt:

1.	Dravit	Dobrowa	(braune Kristalle mit Endflächen; im Talk-schiefer)
2.	„	Gouverneur	(braune flächenreiche Kristalle im dolomit. Gest.)
3.	Schörl	Spessart?	(schwarze Kristalle ohne Endflächen auf Gneiss)
4.	„	Bamle	(große schwarze Kristalle mit Endflächen, etw. in Chlorit umgew.)
5.	„	Modum	(großer schwarzer Kristall mit Pyramidenflächen)
6.	„	Hörlberg	(schwarze Kristalle mit trig. Pyramiden am analogen u. antil. Pol)
7.	„	Chursdorf	(schwarze Kristalle im Pegmatit)
8.	„	Pedretto	(langgestreckte schwarze Kristalle, mit trig. Pyramiden)
9.	„	Epprechtstein	(langgestreckte, grün-braun durchscheinende Krist. aus Pegmatit, Endflächen)
10.	„	Piotta-Piora	(schwarz, strahlige Ausbildung, Turmalinsonnen)
11.	„	Sonnenberg	(kleine, glänzend schwarze Krist., gedrungen mit Endflächen am analogen und antilogen Pol, mit Quarz u. Steinmart)

Die auf Molekularprozent umgerechneten Analysen sind in nebenstehender Tabelle übersichtlich nach dem Eisengehalte geordnet.

Der Mehrzahl der aufgeführten Turmaline liegen folgende stöchiometrischen Verhältnisse der Oxyde zugrunde:



Da diese Verhältnisse nur wenig schwanken, so läßt sich für die Magnesiumturmaline folgende Formulierung geben: $\text{H}_3\text{NaMg}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{B}_4\text{O}_{41}$. Später wird es sich zeigen, daß auf die letzte Formel nach einigem Umformen die Zusammensetzung sämtlicher Turmaline zurückgeführt werden kann.

Der zunehmende Eisengehalt in den Analysen deutet daraufhin, daß auch in den Draviten eine der Reihe Forsterit-Fayalit analoge Mischungsreihe: $\text{H}_8\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{O}_{62}$ — $\text{H}_8\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{O}_{62}$ vorliegt. (Dravitmolekül) (Schörlmolekül)

Zum Beweise müssen sich in den Gliedern gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen den Mischungsverhältnissen und den physikalisch-optischen Konstanten ergeben.

Eine solche Untersuchung wurde dadurch sehr erleichtert, daß Wülfing (6) und Schaller (8) die Abhängigkeiten der Dichten und der Brechungsexponenten vom Eisengehalt in der Turmalingruppe einwandfrei dargetan haben. Und so bezogen sich auch die neuen Messungen ausschließlich auf diese beiden Größen. Die Dichten wurden hierbei mittels der hydrostatischen Wage bestimmt und bereits nach der neuen Titrationsmethode¹⁾ kontrolliert. Die Ermittlung des

¹⁾ Kunitz, Zentr. f. Min., 1928, Abt. A, S. 400—404, (ausführl. Beschreibung) in W. Kunitz, „Die Isomorphieverhältnisse in der Hornblendegruppe“, N. Jahrb. f. Min. (im Druck befindlich).

Dravitreihe: Magnesium-Eisen-Turmaline.

Fundort	Mol.-Prozente der Analysen										Physikalisch-optische Konstanten			Literatur				
	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	F		Spez.-Gew.	ω	ε	ω—ε
	1. Dravit Dobrowa	36,89	0,13	9,04	20,06	—	0,26	0,50	17,11	0,46	2,31	0,37	12,52		0,34	3,038	1,6355	1,6130
2. Schörl Spessart	36,44	0,45	8,98	20,34	—	4,02	—	14,36	0,42	2,27	0,24	12,48	—	3,097	1,646	1,620	0,026	„
3. „ Bamle	36,58	—	9,09	20,12	—	5,62	—	13,97	0,34	2,39	0,25	12,54	—	3,132	1,658	1,630	0,028	„
4. „ Pedretto	36,98	0,17	9,14	21,25	0,32	7,68	—	8,91	0,16	2,42	0,15	12,82	—	3,170	1,661	1,632	0,029	„
5. „ Modum	36,82	—	8,90	20,74	—	9,12	—	8,25	—	2,28	0,46	13,42	—	3,148	—	—	—	„
6. „ Hörlberg	37,86	—	9,28	20,96	0,88	10,34	—	5,27	—	2,87	—	12,54	—	3,172	1,667	1,638	0,029	„
7. „ Chursdorf	36,82	—	(8,76)	20,90	—	13,58	—	3,87	—	2,32	0,11	13,64	—	3,198	—	1,638	—	„
8. „ Epprechtstein	37,28	—	9,24	21,95	0,47	12,63	—	2,01	0,26	2,53	0,14	13,48	—	3,212	1,671	1,639	0,032	„
9. Uvit Gouverneur	35,09	0,10	8,98	17,69	—	0,59	—	19,97	2,52	1,58	0,06	13,42	—	3,050	1,637	1,616	0,021	„
10. „ Ceylon	34,77	—	9,54	17,38	—	0,36	—	20,64	5,35	0,22	0,12	11,62	—	3,054	1,6409	1,6214	0,0195	Wülfing Dittrich-Becht, Wülfing
11. „ Dekalb	35,34	0,09	8,92	16,76	—	0,18	—	21,48	3,60	1,17	0,03	9,60	2,83	3,050	1,6331	1,6138	0,0194	Penfield-Foote, Wülfing
12. Schörl Andreasberg	38,17	0,50	10,38	19,11	1,84	12,70	0,11	0,71	0,70	2,34	0,13	10,80	2,51	3,240	1,6814	1,6470	0,044	Dittrich-Noll Wülfing

Brechungsvermögens erfolgte an Prismen durch Aufsuchen des Minimums der Ablenkung oder auf orientierten Dünnschliffen nach der Einbettungsmethode.

Unter gleichzeitiger Ergänzung durch zahlreiche Literaturdaten ergibt sich dann folgendes Mischungsdiagramm:

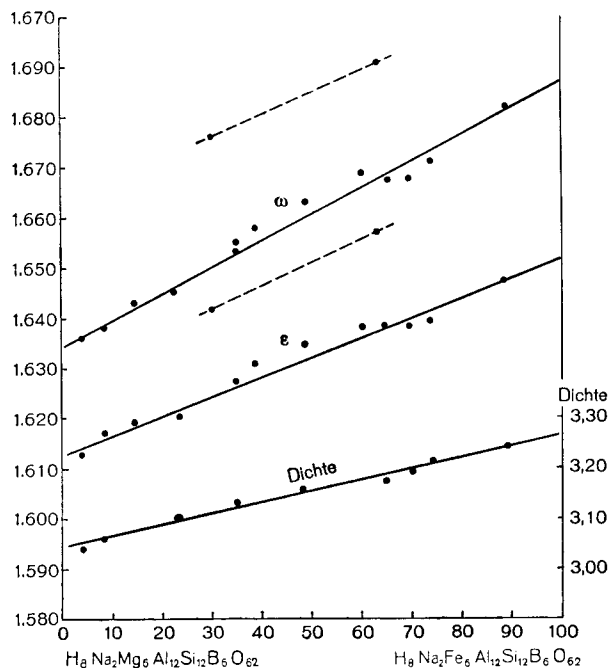


Abb. 2.

Mit der kontinuierlichen, nahezu geradlinig verlaufenden Zunahme der Dichte und Lichtbrechung nach der Schörkkomponente hin, findet die Reihe Dravit-Schörl in der Turmalingruppe ihre Bestätigung. Größere Abweichungen zeigen einige kalkreiche Glieder, besonders aber die Turmaline von Ceylon und Tamatave, in welchen neben dem Eisenoxyd ein beträchtlicher Gehalt an Titan (3,87% und 1,57%) die hohe Lichtbrechung hervorrufen dürfte¹⁾.

Frühzeitig wurde in den Mischungsreihen eine Abhängigkeit der Flächenwinkel und kristallographischen Achsenverhältnisse von dem Mischungsquotienten erkannt. In der Turmalingruppe sind die Änderungen jedoch recht unbedeutend, damit erklären sich die vielen, oft widersprechenden Angaben der Literatur. Mit Recht verglich

¹⁾ Vgl. Kunitz, Die Rolle des Titans in den Silikaten, Centrbl. f. Min., 1928, S. 400—404.

Wülfing die Rhomboederwinkel von reinen Draviten mit denen der eisenreichsten Schörle von Andreasberg und berechnete hieraus eine Abnahme des Parameterverhältnisses mit steigendem Eisengehalt. Die von Reiner (6a) gemessenen Andreasberger Turmaline lagen zwar nicht vor; nach den Angaben dieses Autors waren die Reflexe jedoch unscharf. An den zahlreichen Kristallen die mir von diesem Vorkommen zur Verfügung standen, fand ich ebenfalls stets gestört entwickelte Flächen vor, so daß sie für die Zwecke einer Messung verworfen wurden. Dagegen zeigten die Schörle von Pedretto, Epprechtstein und Bodenmais, die zwar nicht so eisenreich wie die Andreasberger Turmaline sind, gutausgebildete Endflächen und im Reflexgoniometer einwandfreie Reflexe. Es ergaben sich folgende Werte für Winkel der Grundpyramiden; die Achsenverhältnisse sind daraus durch eine graphische Interpolation erhalten, die schneller zum Ziele führt und in diesem Fall auch die erforderliche Genauigkeit gewährleistet (vgl. den berechneten Wert).

Turmalin	Grundpyramidenwinkel	Achsenverhältnis a:c
Dobrowa	47° 11'	1:0,4512
Bamle	46° 47'	1:0,4468
Pedretto	46° 40'	1:0,4453
Hörlberg	46° 30'	1:0,4434
Epprechtstein	46° 28' 30''	1:0,4432 (ber. 0,44317)

Berücksichtigt man die chemische Zusammensetzung, so würde eine Verkleinerung des Pyramidenwinkels und des krist. Achsenverhältnisses a:c mit zunehmendem Eisengehalt resultieren. In der folgenden Figur sind die Abhängigkeiten der Parameterverhältnisse von der Zusammensetzung der Mischung nach den neuen Messungen und den Angaben von Wülfing-Reiner graphisch veranschaulicht:

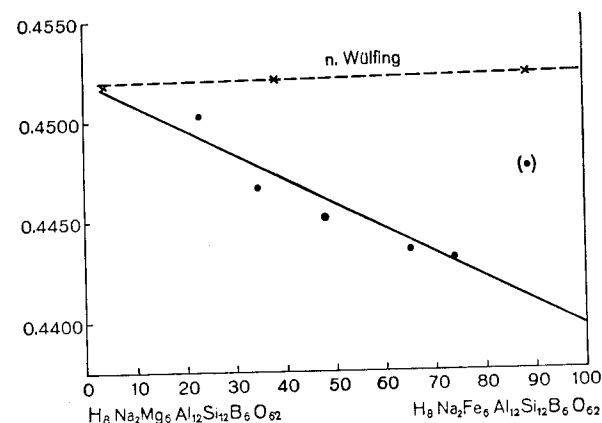


Abb. 3.

Eine nicht ganz streng mit den obigen Formeln übereinstimmende Zusammensetzung weisen einige Schörle auf, die durch einen höheren Tonerdegehalt ausgezeichnet sind. Ähnlich wie in den eisenhaltigen Lepidomelanen¹⁾ ersetzt in den Schörln das Aluminium einen Teil des Magnesiums, ohne jedoch auf die physikalischen und optischen Eigenschaften einen erkennbaren Einfluß auszuüben. Führt man daher noch eine dritte Komponente $H_8Na_2(Mg, Fe)_5Al_{14}Si_{11}B_6O_{62}$ ein, so lassen sich die Turmalinanalysen recht vollständig auf ein solches Dreistoffsystem beziehen.

Größere Abweichungen von den obigen Formeln ergeben sich aber für einige kalkreiche Turmaline. Ein Studium solcher Glieder beansprucht stets ein besonderes Interesse, da es oft zur Auffindung neuer Isomorphiebeziehungen führt. Da nun die kalkhaltigen Turmaline auch in dem optischen Verhalten deutliche Unterschiede aufwiesen (vgl. Abb. 2 und Bemerkung auf S. 218), wurden sie erneut einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden die Analysen und Messungen von Becht (6b), Penfield (5) und Riggs (2) aus der Literatur mit herangezogen. Eine graphische Auswertung zeigte, daß die Änderungen der optischen Eigenschaften in einen funktionellen Zusammenhang zum Kalkgehalt zu bringen sind. Den Analysen nach tritt hierbei das Calcium an Stelle des Natriums, zum Ausgleich der Wertigkeitsunterschiede wird dann noch ein Teil des Aluminiums durch das Magnesium ersetzt. Man kommt auf diese Weise zu einem Austausch der Baugruppen [NaAl] und [CaMg] und erhält für die Endglieder die Formeln $H_8Na_2Mg_6Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ und $H_8Ca_2Mg_8Al_{10}Si_{12}B_6O_{62}$, welche mit den analytischen Ergebnissen in bester Übereinstimmung stehen.

Ein analoger Ersatz nach stöchiometrischen Verhältnissen ist in der Augitgruppe anzutreffen; das Brechungsvermögen erniedrigt sich dabei von $\beta = 1,678$ beim Doppelsatz Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) auf den Wert $\beta = 1,654$ beim Jadeit ($NaAlSi_2O_6$). Einen gleichsinnigen Verlauf nehmen hinsichtlich Lichtbrechung und Dichte die Kurven der Magnesiakalkturmaline; infolge der komplexen Struktur der Turmaline wird jedoch hier der Austausch der Baugruppen [CaMg] und [NaAl] isomorph und bedingt gesetzmäßige Beziehungen zu den optischen Daten, welche das folgende Diagramm veranschaulichen soll:

(s. Abb. 4 S. 221).

Unterhalb der Kurve liegt nur der Turmalin von Dekalb, der fluorhaltig ist.

Die Magnesia-Kalkturmaline sind längst bekannt; an den schön ausgebildeten Ceyloner Turmalinen, die sich wohl in jeder Sammlung vorfinden, wurden vielleicht die ersten, genauen Winkelmessungen der Turmaline überhaupt durchgeführt. Innerhalb der Turmalin-

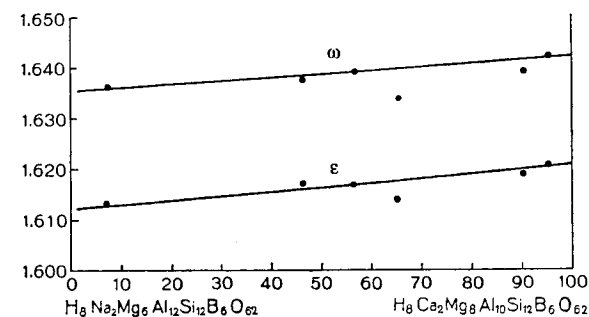


Abb. 4.

gruppe stellen sie recht charakteristische und verbreitete Glieder dar, die durch einen ungewöhnlichen Reichtum an Formen und seltenen Flächen — v. Worobieff fand in seiner klassischen Arbeit¹⁾ beim Ceyloner Vorkommen allein 131 neue Formen — ausgezeichnet sind. Als Glieder einer festumgrenzten Mischungsreihe hat man sie aber bisher nirgends erkannt.

Unter diesen Umständen dürfte es sich empfehlen, dem kalkreichen Endglied $H_8Ca_2Mg_8Al_{10}Si_{12}B_6O_{62}$ einen neuen Namen beizulegen. Vorgeschlagen wird hierfür der Name „Uvit“ nach der Prov. Uva auf Ceylon, womit zugleich eine Verwechslung mit dem Ceylanit vermieden wird.

Uvit: Dichte 3,07. Brechungsvermögen $\omega = 1,642$ $\varepsilon = 1,621$.

2. Die Rubellitreihe (Lithium-Eisenturmaline).

Von den analysierten Vorkommen sind lithiumhaltig folgende Turmaline:

- | | | |
|---------------|---------------|--|
| 1. Rubellit | Nertschinsk | (dunkelrote Kristalle mit Endflächen) |
| 2. „ | Mursinsk | (rote Kristalle im Pegmatit mit Orthoklas, Lepidolith und Quarz) |
| 3. „ | Różna | (hellrote Kristalle im Schörlfels, mit Quarzverwachsen) |
| 4. „ | Penig | (kleine lose Kristalle von roter Färbung, zuweilen opt. zweiachsig) |
| 5. Indigolith | Südwestafrika | (blaugrüne Kristalle, durchsichtig) |
| 6. „ | Chesterfield | (undurchsichtige grüne Kristalle, etwas durch Quarz verunreinigt) |
| 7. „ | Goshen | (blaue Kristalle mit Quarz, Muskovit und Lepidolith verwachsen) |
| 8. „ | Ural | (großer, schwarzer Kristall aus Pegmatit, aufgewachsen auf Orthoklas und Lepidolith) |
| 9. „ | Eibenstock | (bräunl.-schwarz, strahlig, in Quarzeingewachsen) |
| 10. „ | Nertschinsk | (großer hellbrauner Kristall, Prisma u. Basis). |

¹⁾ v. Worobieff, Kristallographische Studien über den Turmalin von Ceylon und einigen anderen Vorkommen, Zeitschr. f. Krist., 1900, 33, S. 263—454.

Fundort	Mol-Prozente der Analysen											Physikalisch-optische Konstanten				Literatur			
	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ² O	H ₂ O	F	Spez.-Gew.		n	ε	n _o -ε
1. Rubellit Penig	40,46	—	9,42	26,16	—	0,29	1,53	0,19	1,10	2,62	—	3,09	12,30	2,84	3,020	1,642	1,623	0,019	Kunitz
2. „ Rözna	41,07	—	9,68	26,83	—	1,20	0,75	—	1,02	2,16	0,37	3,03	11,62	2,14	3,004	—	—	—	„
3. Indigolith Südwestafrika	39,04	—	9,56	25,28	—	4,37	0,66	1,32	0,43	2,56	0,22	2,66	10,42	3,48	3,086	1,646	1,625	0,021	„
4. Indigolith Chesterfield	41,18	—	9,90	23,10	—	4,91	0,83	0,23	0,84	2,62	0,19	2,18	13,93	—	3,078	—	—	—	„
5. Indigolith Ural	39,82	—	9,48	23,32	0,97	7,34	1,18	—	0,65	2,80	—	1,24	11,85	1,45	3,165	1,662	1,636	0,026	„
6. „ Goshen	38,56	—	9,33	21,92	—	11,21	0,72	—	0,55	2,49	0,11	1,30	13,79	—	3,187	—	—	—	„
7. Schörl Eibenstock	38,27	—	9,50	22,08	—	12,97	0,22	1,42	0,24	2,57	—	0,36	12,37	—	3,182	1,670	1,641	0,029	„
8. Rubellit Mursinsk	40,82	—	9,83	26,18	—	0,24	1,28	—	0,68	2,16	0,14	3,83	11,56	3,28	3,006	1,639	1,618	0,021	„
9. „ Nertschinsk	40,02	—	9,81	25,46	—	0,55	2,01	0,45	1,30	2,46	0,13	3,50	10,91	3,40	3,014	1,642	1,621	0,021	„
10. Tslaisit Tslaisina	39,56	—	9,08	24,46	—	0,52	4,63	0,33	0,89	1,56	0,07	1,26	13,71	4,17	3,135	1,648	1,625	0,023	Sabot, Wunder, Duparc
11. „ Nertschinsk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,135	1,6346	1,6298	0,025	Kunitz
12. Rubellit Haddam	39,22	—	10,03	24,70	—	1,90	1,80	0,24	1,46	2,30	—	3,44	10,72	3,79	3,09	1,640	1,622	0,018	Penfield-Foote d'Achiardi

Rubellitreihe: Lithium-Eisen-Turmaline.

Die Analysen der Turmaline sind — auf Molekularprozente umgerechnet — in der vorstehenden Übersichtstabelle nach steigendem Eisengehalt angeführt; aufgenommen sind ferner die optischen und physikalischen Bestimmungen, die nach gleichen Methoden wie bei den Magnesium-Turmalinen vorgenommen wurden.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Lithium-Turmaline mit derjenigen der Magnesium-Turmaline, so ist leicht festzustellen, daß in den Verhältnissen der Oxyde: SiO₂:B₂O₃:Na₂O:H₂O kaum Änderungen eingetreten sind. Wohl aber ist für die Lithium-Turmaline ein wesentlich höherer Tonerdegehalt charakteristisch, und an Stelle des fehlenden Magnesiums ist das Lithium getreten.

Bei einer genauen Aufrechnung der Analysen kommt man dann zu einem fast stöchiometrischen Ersatz von zwei Magnesiumatomen durch die Gruppe [LiAl]. Auch hierzu liegt in der Augitgruppe eine weitgehende Parallele in den Klinoenstatiten und Spodumenen vor. In beiden Mineralgruppen stützt sich der Austausch der Gruppen [LiAl] — [MgMg] wiederum auf die Gleichheit in den Summen der Wertigkeiten und der Atomvolumina.

Die Zusammensetzung der Lithium-Turmaline erhält man daher am einfachsten, wenn man in die Formeln der Magnesium-Turmaline für zwei Magnesiumatome die Baugruppe [LiAl] substituiert: H₈Na₂[LiAl]₃Al₁₂Si₁₂B₆O₆₂.

In den eisenreichen Turmalinen von Goshen, Chesterfield und Ural, die ebenfalls lithiumführend sind, findet sich das Eisen vorwiegend in der zweiwertigen Oxydationsstufe vor. Wiederum zeigt es sich, daß das spezifische Gewicht, die Lichtbrechung und die Winkelverhältnisse vom Eisengehalt stark beeinflußt werden. Die eisenhaltigen Turmaline sind daher auch als die Endglieder einer Mischungsreihe der Lithiumturmaline aufzufassen; aus den Analysen berechnet sich für die Endkomponente die Formel, H₈Na₂Fe₆Al₁₂Si₁₂B₆O₆₂, die in der Struktur völlig mit der „Schörlkomponente“ der Dravitreihe übereinstimmt. Die Beziehungen der physikalischen Konstanten zu den Mischungsverhältnissen sind in der folgenden Abbildung graphisch ausgewertet: (s. Abb. 5 S. 224).

Zwar unterliegen die Lichtbrechungsverhältnisse oft völlig eisenfreier Rubellite beträchtlichen Schwankungen¹⁾, doch zeigt es sich, daß die Abhängigkeiten im großen und ganzen einen kontinuierlichen Verlauf nehmen, so daß für die Reihe Rubellit-Schörl ebenfalls ein Beweis auf optischem Wege erbracht sein dürfte. Berücksichtigt man

¹⁾ Gleiches Lichtbrechungsvermögen bei verschiedenen Dichten finden d'Achiardi an Elbaner Vorkommen, Duparc-Sabot und Lacroix an Funden von Madagaskar (Lacroix, Minéralogie de Madagascar, Tome I, 428—429).

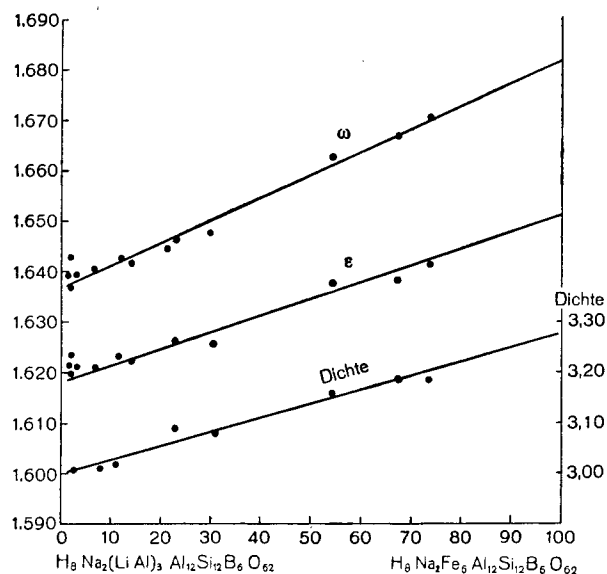


Abb. 5.

die Literaturdaten von Kupffer und d'Achiardi¹⁾, so scheint auch in der Rubellitreihe mit zunehmendem Eisengehalt das Achsenverhältnis kleiner zu werden. Turmalinkristalle von Penig und Mursinsk lieferten die Pyramidenwinkel $47^{\circ} 2'$ resp. $47^{\circ} 28'$; Messungen an eisenreicheren Gliedern konnten nicht vorgenommen werden, da an dem hierfür in betracht kommenden Material keine Endflächen ausgebildet waren.

Schon bei den Lithiumglimmern war eine enge isomorphe Verwandtschaft zwischen Lithium und Mangan gefunden, die eine nicht unbedeutende Anreicherung dieses Elementes in den Lithiumsilikaten zur Folge hatte. Während nun in den Lepidolithen und Zinnwalditen der Mangan Gehalt den bisherigen Analysen nach kaum zwei Gewichtsprozent übersteigt, sind unter den Lithiumturmalinen in neuerer Zeit Glieder mit erheblich höheren Mangangehalten aufgefunden worden: nach Duparc enthält der Rubellit von Tsilaisina ca. 6,0% Mangan; ein von mir analysierter Turmalin von Nertschinsk lieferte sogar über 8,0% Mangan.

Unter der Annahme einer isomorphen Vertretung von zweiwertigem Eisen durch Mangan läßt sich für das Endglied die analoge Formel $H_8Na_2Mn_6Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ aufstellen; ein solches Molekül trägt den analytischen Resultaten vollständig Rechnung und sei nach dem

¹⁾ d'Achiardi, Über die Elbaner Turmaline, Pisa 1894. Ref. Zeitschr. f. Krist. 26, S. 211—215. Kupffer, Preisschrift 1825.

zuerst beschriebenen Vorkommen auf Madagaskar mit „Tsilaisit“ bezeichnet.

Die manganreichen Glieder (Tsilaisite) ermöglichen es, den Einfluß des Mangans auf die optischen Eigenschaften noch genauer und vollständiger zu übersehen, als es bei den Glimmern möglich war. Zu diesem Zwecke ist die folgende Figur entworfen, die die Brechungs-exponenten zum Mischungsverhältnis $H_8Na_2[LiAl]_3Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ und $H_8Na_2Mn_6Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ in Beziehung stellt:

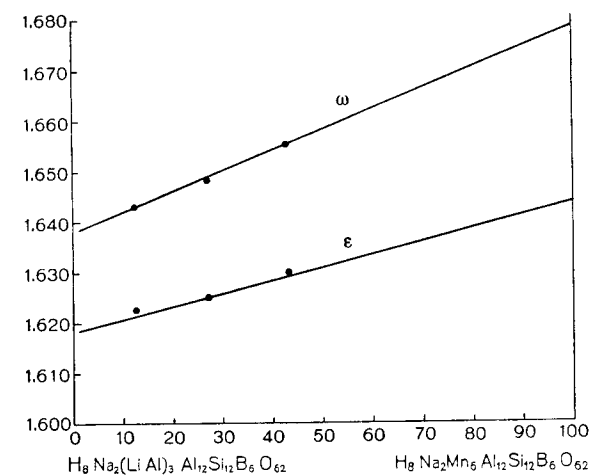


Abb. 6.

Zunächst lassen die wenigen Glieder, die in das Diagramm eingetragen werden konnten, den gesetzmäßigen Zusammenhang einer Mischungsreihe erkennen. Dann aber lehrt ein Vergleich der beiden Abbildungen 5 und 6, daß das Mangan dem Eisen hinsichtlich der Einwirkung auf die Brechungs-exponenten nicht so erheblich nachsteht, wie man nach den Messungen von Magnussen¹⁾ in der Olivingruppe erwarten sollte. Die Abweichungen im Brechungsvermögen halten sich vielmehr in den Grenzen, wie sie in der Hornblendegruppe bei den Cumingtoniten gefunden wurden oder in der Granatgruppe zwischen den reinen Spessartinen und manganhaltigen Almandinen bestehen. Ein solches Ergebnis entspricht auch besser den geringen Unterschieden in den Atomgewichten der beiden Elemente, die die Atomrefraktionen bestimmend beeinflussen. So konnten schon bei den Glimmern Verschiedenheiten in der Lichtbrechung zwischen mangan- und eisenhaltigen Gliedern kaum festgestellt werden.

¹⁾ Magnussen, Meddl. Stockholm Högsk. Min. Inst., 1921, Nr. 3. Beitrag zur Kenntn. d. opt. Eigenschaft der Olivingruppe.

Mit der Anwesenheit der Elemente Eisen und Mangan, die ihrerseits wiederum in mehreren Oxydationsstufen existieren können, hängt weiter die Mannigfaltigkeit in der Verfärbung¹⁾, die die Rubellite besonders auszeichnet und zu geschätzten Edelsteinen macht, zusammen. Die rötliche bis karminrote Farbe der Rubellite²⁾ wird auf das dreiwertige Mangan, das stark chromophore Eigenschaften besitzt und in vielen Verbindungen analoge Farbeffekte hervorruft, zurückgeführt werden müssen. Die strohgelbe Farbe manganreicher Turmaline stimmt nahezu vollständig mit der Färbung der Karpholithe überein, die vorwiegend zweiwertiges Mangan enthalten und sich schon beim Glühen oxydieren. Wenn es auch bisher nicht gelungen ist, die beiden Oxydationsstufen des Mangans in den Silikaten durch eine direkte Bestimmung auseinanderzuhalten, so stützt doch die Analogie mit den Karpholithen weitgehend die in den Formeln gemachte Annahme, wonach in der Zusammensetzung der Turmaline zweiwertiges Mangan in Isomorphie mit zweiwertigen Eisen vorherrscht. Gelbe, blaue und grüne Farbnuancen werden nach Mc. Charthy³⁾ durch die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens bewirkt. Höchstwahrscheinlich spielt aber bei der Verfärbung noch die Anwesenheit anderer dreiwertiger Metalle, wie Scandium, Cer u. a. teils als Unterlage, teils als Farbmittel eine Rolle, zumal der komplexe Aufbau und der Tonerde-reichtum der Turmaline Beimischungen in umfangreichen Maße zulassen. Cossa und Arzruni⁴⁾ fanden in den grüngefärbten Turmalinen von Nischne-Issetsk bis zu 10% Chromoxyd; auch die Gegenwart von Titan, die bräunliche Farbtönungen hervorruft und das Brechungsvermögen verstärkt⁵⁾, ist mehrfach nachgewiesen. Auf die Anwesenheit seltener Elemente dürften vielleicht auch die schwankenden Werte der Brechungsexponenten und Dichten in den Turmalinen von Madagaskar und Elba zurückzuführen sein (vgl. Anmerkung S. 223). Da die analytische Untersuchung einer Auswertung der optischen Bestimmungen

¹⁾ Vgl. Scharizer, Über d. Konstitution und Farbe d. Turmaline v. Schüttenhofen (Lit. 3).

²⁾ Das Absorptionsmaximum liegt in den Rubelliten nach den genauen Messungen von Weigel und Habich (N. Jahrb. f. Min. 1928, B. Bd. 57, S. 31—37, Mügge Festschr.) bei 518 m μ .

³⁾ Mc. Charthy, The green color of certain ferrous minerals, Amer. Min. 1926, 11, S. 321. Heinrichs u. Heumann, Die FeO-Bestimmung in Wärmeschutzgläsern, Veröffentl. Kaiser Wilhelm Inst. f. Silikatforschg. 1928, I, S. 88. Über die Theorie: vgl. W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1923, 127, S. 170.

⁴⁾ Cossa-Arzruni, Ein Chromturmalin aus d. Chromeisenerzlager d. Urals, Zeitschr. f. Krist. 1883, 7, S. 1—16.

⁵⁾ Vgl. K. Kumanin, Über d. Einfluß d. Titans u. Eisens auf d. Färbg. d. Tonscherben, Moskau 1927, Staatl. Forschungsber. d. Keram. Inst. Nr. 6 und die Abb. 2 S. 218.

allgemein vorangestellt war, so haben diese Verunreinigungen — abgesehen — vom Titan zunächst keine Berücksichtigung erfahren; ihre genaue Bestimmung setzt eine größere Menge von Analysenmaterial voraus, die nur in zwei Fällen zur Verfügung stand; die Aufgabe muß daher einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Herr Brendler ist, wie er mir mitteilte, mit solchen Untersuchungen am blauen Turmalin von D. S. W. Afrika beschäftigt.

Um den Abweichungen in den Tonerdegehalten einiger Rubellite besser Rechnung zu tragen, empfiehlt sich die Einführung einer dritten Komponente, die entsprechend dem aluminiumhaltigen Glied der Dravite $H_8Na_2Fe_5Al_{14}Si_{11}B_6O_{62}$ gewählt werden kann. Man erhält damit auch für die Lithiumturmaline eine Darstellung im Dreistoffsystem.

Teil III.

Mischungsverhältnisse und Turmalinstruktur.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so hat ein genaues Studium der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und den physikalisch-optischen Konstanten wiederum dazu beigetragen, die Isomorphieverhältnisse in der Schörlgruppe wesentlich schärfer als bisher zu formulieren. Zwei Hauptmischungsreihen lassen sich danach durch die gesamte Turmalingruppe verfolgen und geben ihr das Gepräge:

1. Dravitreihe:

(Magnesium-Eisenturmaline): $H_8Na_2Mg_6Al_{14}Si_{12}B_6O_{62}$ (Dravitmolekül) — $H_8Na_2Fe_6Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ (Schörlmolekül)

2. Rubellitreihe:

(Lithium-Eisenturmaline): $H_8Na_2[LiAl_3]Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ (Rubellitmolekül) — $H_8Na_2Fe_6Al_{12}Si_{12}B_6O_{62}$ (Schörlmolekül);

eine dritte tonerdereiche Komponente $H_8Na_2Fe_5Al_{14}Si_{11}B_6O_{62}$ ergänzt beide Reihen zu Dreistoffsystemen. Von diesen beiden Hauptmischungsreihen zweigen sich noch einige Nebemischungsreihen ab, unter denen die Magnesia-Kalkturmaline $H_8Ca_2Mg_3Al_{10}Si_{12}B_6O_{62}$ (Uvitmolekül) und die Lithium-Manganturmaline eine größere Bedeutung gewinnen.

Die Formeln selbst zeigen in allen Gliedern eine weitgehende Übereinstimmung; konnten sie doch sämtlich auf Grund der Mischungsverhältnisse aus einer einzigen Formel abgeleitet werden. Und so hat sich auch mit der Klarstellung der Isomorphiebeziehungen von selbst ein einheitliches und vollständiges Bild über den in der Turmalin-gruppe herrschenden Gesamtchemismus ergeben.

Mit den bisherigen Strukturermittlungen der Turmaline, die von F. Rinne und Ch. Kulaszewski¹⁾ durchgeführt sind, stehen die oben gegebenen Formulierungen in gutem Einklang. Einmal setzen die gefundenen hohen Gitterkonstanten der Turmaline $a = 16,23 \text{ \AA}$, $c = 7,26 \text{ \AA}$ hohe Atomzahlen in der Elementargitterzelle voraus, andererseits können die für die Raumgruppe C_3v^1 resp. C_3v^2 geforderte Zwölfzähligkeit der Punkte allgemeinsten Lage, wie die Zwei- oder Vierzähligkeit der trigonalen Drehachsen aus obigen Formeln leicht abgeleitet werden. Berücksichtigt man endlich, daß durch die vorhandenen Elemente mit niederen Kernladungszahlen, Bor, Lithium und Fluor starke Polarisationswirkungen hervorgerufen werden, so mag auch die Erklärung für die Polarität der c-Achse, die sich in einer hemimorphen Flächenbildung, einer entgegengesetzten pyroelektrischen Aufladung und einem unterschiedlichen Verhalten gegenüber chemischen Agenzien²⁾ äußert, nicht schwer fallen.

Von den zahlreichen Konstitutionsformeln, welche bisher für die Turmaline aufgestellt sind, tragen diejenigen den chemischen Verhältnissen in der Turmalinreihe am besten Rechnung, welche die Turmaline als komplexe Borosilikate auffassen. Auf eine komplexe Struktur deuten nicht nur die vorhandenen flüchtigen Komponenten und die in großer Zahl vertretenen Kationen, vielmehr zeigt die Borsäure selbst eine ausgesprochene Neigung, sich mit der Kieselsäure, dem Wolframtrioxyd und anderen Säureradikalen zu komplexen Heteropolysäuren zu vereinigen. Wenn es auch nicht gelingt, das Turmalinmolekül in einfachere Bestandteile, wie es bei den Glimmern geschah zu zerlegen, so mag man doch nicht fehlgehen, bei der leichten Umwandlung in glimmerähnliche Mineralien³⁾ in den Turmalinen Radikale von orthosilikatähnlicher Struktur zu erblicken. Gerade die letzten Strukturvorschläge von Bragg⁴⁾ zeigen, daß solche „tetraedrischen“ Strukturelemente sogar in Metasilikaten, vorhanden sind und sich beim Diopsid zu Ketten vereinigen. Damit nähert sich aber der Aufbau der Silikate mehr den organischen Konstitutionsformeln als den anorganischen Koordinationsverbindungen. Die isomorphen Vertretungen $[\text{NaAl}] - [\text{CaMg}]$ in der Uvitreihe deuten daraufhin, daß die Turmaline einen ähnlichen Bau-

¹⁾ F. Rinne u. Ch. Kulaszewski, Über die Kristallstruktur des Turmalins. Abh. d. Ges. d. Wiss., Leipzig 38 S. 83, 1921. Stamm, Die Absorpt. d. sichtbar. und ultraviolet. Lichtes u. d. Interferenz d. Röntgenstrahlen beim Turmalin. N. Jahrb. Min. 1926, B. Bd. 54/293.

²⁾ F. Rinne u. Ch. Kulaszewski, Ätz- und Lösungserscheinungen am Turmalin, Sitzber. Sächs. Akad. Wiss. 72/48, 1921.

³⁾ Vgl. Clarke, Lit. 17.

⁴⁾ Bragg u. Warren, The structure of diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, 1928, Zeitschr. f. Krist., 69/168.

plan wie die Augite und Hornblenden aufweisen werden. Bei den Glimmern ist dagegen zu erwarten, daß sie ein Schichtgitter bilden; und man könnte geneigt sein, in Analogie mit Graphit und Siloxen ihren Molekülen ringförmige Gebilde¹⁾ zuzuschreiben (vgl. Brauns, Vernadzki, Asch).

Die Rolle des Lithiums in den Turmalinen und den Silikaten.

Mit der Festlegung der Isomorphieverhältnisse ist zugleich weitere Klarheit über die Rolle des Lithiums in den Silikaten gewonnen. Wie in den Glimmern, so tritt auch in den Turmalinen das Lithium ganz unabhängig von dem Alkaligehalt in Form der Baugruppe $[\text{LiAl}]$ an die Stelle zweier Magnesiumatome und wird auch hier nicht durch ein Alkali, sondern durch zweiwertiges Eisen oder Mangan ersetzt. Ein solches Ergebnis ist um so auffälliger, als das Natrium von allen Alkalien dem Lithium am nächsten steht und in der Turmalinreihe das vorherrschende Alkalienelement wird.

Das abweichende Verhalten des Lithiums liegt bereits in seinem Atombau und chemischen Charakter begründet. Von allen Alkalienelementen besitzt das Lithium den kleinsten Atom- und Ionenradius; dieser Umstand bewirkt aber gerade, daß das Lithium in seinen Atom- und Ionengrößen den Elementen Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan äußerst ähnlich wird. Erhöht wird diese Ähnlichkeit noch dadurch, daß das Lithium im chemischen Verhalten eine überleitende Stellung zu den zweiwertigen Elementen der Erdalkalien einnimmt. Die Bildung komplexer Baugruppen, wie $[\text{LiAl}]$ und $[\text{Li}_2\text{Si}]$, kann beim Lithium ebenfalls aus seiner Stellung im period. System und seinem niedrigen Atomgewicht abgeleitet und nach V. M. Goldschmidt²⁾ dadurch erklärt werden, daß von dem Kern des Lithiumatoms eine stark polarisierende Wirkung auf die Elemente mit höheren Elektronenzahlen, wie Aluminium und Silicium, ausgeht, die zu einer Komplexbildung führen muß.

Die Gruppe $[\text{LiAl}]$ liegt ferner den Spodumenen und Petaliten zugrunde. Es führte dieses zunächst auf die Vermutung, daß diese Baugruppe in allen Lithiumsilikaten auch in den Lithioniten enthalten sei; und tatsächlich ist sie in zahlreichen Lepidolithen (z. B. dem anfangs beschr. Lepidolith von Utö, S. 209) leicht wiederzuerkennen. Eine nochmalige genaue Durchsicht der Analysen zeigte jedoch, daß ein ziemlich großer Teil der Lithionite sich hiernach nicht aufrechnen

¹⁾ Vgl. Grimm, Handbuch d. Physik XXIV, 1927 (Berlin, Springer) Atombau u. Chemie S. 549 u. Kunitz l. c. Zeitschr. f. Krist. 70. S. 508—515.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der chemischen Kristallographie, Geochem. Verteilungsgesetze VII, 1926, Vidensk. Skrift. Bau u. Eigenschaften v. Kristallen, Geochem. Verteilungsgesetze VIII, 1927, Oslo.

läßt. Der einfache und den Ionenradiensummen nach recht plausible Ersatz von MgO durch LiF, den von Mauguin und Graber¹⁾ neuerdings annehmen, entspricht nicht immer den analytisch gefundenen Tatsachen und setzt eine besondere Struktur voraus. So muß die früher eingeführte Gruppe $[\text{Li}_2\text{Si}]$ immer noch als diejenige gelten, welche zurzeit den chemischen Verhältnissen der Lithiumglimmer am besten Rechnung trägt; sie ersetzt als flourhaltiger Komplex die zwei verfügbaren Aluminiumatome der Muskovite. Strukturelle Unterschiede, welche die Bildung von reinen, den Muskoviten entsprechenden Tonerdeturmalinen behindern, wohl aber einen für die Augitgruppe charakteristischen Austausch $[\text{NaAl}] - [\text{CaMg}]$ ermöglichen, haben zur Folge, daß die Turmaline sich auch hinsichtlich einer Substitution des Lithiums mehr an die Pyroxene als an die Glimmergruppe lehnen.

An den Eintritt des Lithiums in die Silikate sind ferner bestimmte Isomorphieverhältnisse geknüpft, die in Turmalinen, Glimmern und Augiten ganz analog wiederkehren und darum hier unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet werden sollen:

Der Isomorphiegrad zwischen Lithium und Magnesium ist infolge eines stöchiometrischen Austausches der Baugruppen $[\text{LiAl}]$ und $[\text{Li}_2\text{Si}]$ nur gering; es bestehen daher ausgedehnte Mischungslücken zwischen Rubelliten und Draviten, Lepidolithen und Phlogopiten, Spodumenen und Enstatiten. Diesem Mangel an Isomorphie gegenüber zeigt das Lithium in hohem Grade das Bestreben, mit den homologen eisen- und manganreichen Gliedern isomorphe Mischungen einzugehen. In den einfach zusammengesetzten Augiten tritt die Mischbarkeit noch stark zurück, wohl aber führt sie in den komplexgebauten Turmalinen und Glimmern bereits zu lückenlosen Mischungsreihen: Rubellit-Schörl, Lepidolith-Protolithionit. Da nun die Reihen der Magnesiumturmaline und Magnesiumglimmer lückenlos auf die gleichen eisenreichen Endkomponenten wie die lithiumhaltigen Glieder auslaufen, so wird in beiden Silikatgruppen eine Mischbarkeit zwischen Biotiten und Lithioniten, Draviten und Rubelliten über ihre gemeinsamen Endglieder, Lepidomelan und Schörl, erzielt (Dreistoffsysteme mit Mischungslücken). Entsprechend den verschiedenen Mischungsverhältnissen ändert sich auch die Farbe; dieser Umstand bewirkt, daß in den homologen Gliedern der drei Mineralgruppen nahezu die gleichen Farben auftreten.

Bei den Glimmern war mit dem Eintritt des Lithiums ein weitgehender Ersatz der Hydroxylgruppen und Sauerstoffatome durch das

¹⁾ Mauguin u. Graber: Étude des micas flourés au moyen des rayons X C. r. 1928, 186, S. 1131.

Fluor¹⁾ verbunden. Das Fluor erniedrigte dabei infolge seiner geringen Atomrefraktion das Brechungsvermögen so bedeutend, daß die Brechungsexponenten der Lithionite unter die Biotitkurve fielen. Demgegenüber ist in der Turmalin-Gruppe die Isomorphie OH-F nur in geringfügigem Maße ausgeprägt, obwohl offensichtlich eine größere Zahl Hydroxylgruppen zur Konstitution der Turmaline gehört; ein Vergleich der optischen Konstanten lehrt, daß die Rubellite die Dravite in der Lichtbrechung noch etwas übertreffen.

Die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern.

Der Parallelismus in den Hauptmischungsreihen der Glimmer und Turmaline ist so weitgehend, daß zahlreiche, genetische Beziehungen zwischen beiden Mineralgruppen zu erwarten sind, um so mehr, als Glimmer und Turmaline in ein und demselben Gesteinsverbande auftreten und sich gegenseitig ersetzen können²⁾.

Sieht man von den dunklen Glimmern ab, die in Eruptivgesteinen weit verbreitet sind, so sind die übrigen Glieder der Turmalin- und Glimmergruppe vorwiegend an die pegmatitisch-pneumatolytische Phase geknüpft und nehmen hier unter den Mineralien den ersten Platz ein. Da nun auch die Biotite und Lepidomolane als wasserhaltige, komplexe Silikate in stark differenzierten, sauren Tiefengesteinen vorherrschen, so erweisen sich Granitgebiete für die Auffindung und das Studium gesetzmäßiger Zusammenhänge zwischen Turmalin- und Glimmerbildung als besonders geeignet.

In den Zentralpartien der Massive herrscht bei höherer Temperatur noch ausschließlich der Lepidomelan vor, der fast den gesamten Eisengehalt des Gesteins gelöst enthält.

Nach den Randzonen zu, wo sich bei fortschreitender Differentiation die leichtflüchtigen Borverbindungen angesammelt haben, sind nach Bramall und Harwood³⁾ von 800 Grad abwärts die Bedingungen für die Bildung des Turmalins gegeben. Wo er sich bildet, ersetzt oder verdrängt er den Biotit, etwa in dem gleichen Umfange, wie die Konzentration der borhaltigen Gase zunimmt; zahlreiche Pseudomorphosen von Turmalin nach Glimmer und geologisch-petrographische Beobachtungen bestätigen dieses⁴⁾.

¹⁾ vgl. Kunitz, N. Jahrb. f. Min. 1924, Bb. 50, S. 397 oben.

²⁾ Verwachsungen von Turmalin und Glimmer beschreiben: Linck, Die Pegmatite d. ob. Veltlin, Ref. Zeitschr. f. Krist. 35/315—320, 1899, Jena. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1903, Beil., Bd. 16, S. 335.

³⁾ Bramall und Harwood, Tourmalinization in the Dartmoor granite, Min. Mag. XX 319, 1925 (Turmalineinschlüsse in Biotiten).

⁴⁾ Vgl. Hawes, The Albany granite and its contact phenomena, Amer. Journ. of sc. 1881, XXI, 21—32.

Der Turmalin nimmt dabei die letzten Reste des Eisens so vollständig in sich auf, daß sich um die Turmalinsonnen deutlich an Eisen verarmte Zonen bilden, — ein Vorgang, der durch das hohe Kristallisationsvermögen des Turmalins noch befördert wird. Solche leukokraten Höfe — bestehend aus Quarz, Feldspat und hellem Glimmer — konnten von mir am Granit des Rambergmassivs häufig beobachtet werden; sie sind ferner in der Literatur mehrfach beschrieben, aus den Graniten von Eibenstock, Roccapietra, Cornwall u. a.; auf Elba führt ein vollständig schneeweißes Gestein vereinzelte Nester von farbigem Turmalin¹⁾.

In hervorstechendem Maße tritt aber das hohe Lösungsbestreben des Turmalins für das Eisen in den Gang- und Pegmatitbildungen der Granite in Erscheinung. Der gesamte Eisengehalt der Turmalinpegmatite findet sich fast ausschließlich in den Schörln wieder; der Lepidomelan wird dabei in der Regel durch einen hellen Glimmer Muskovit, Phlogopit oder Lepidolith ersetzt. Nur wo die borhaltigen Gase nicht ausreichen, den gesamten Eisengehalt der Gesteine in den Turmalinen zu binden, finden sich noch Biotit, Zinnwaldit oder Rabenglimmer in größerer Menge vor (Bushfeldgranit, Eibenstock, Geyer). Sind jedoch die letzten Spuren von Eisen bei der Schörlnbildung verbraucht und flüchtige Borverbindungen im Überschuß vorhanden, so scheiden sich neben Lepidolith und Phlogopit auch die eisenfreien Turmaline Dravit, und Rubellit aus. Da letztere meist auf den Schörln isomorph weiter wachsen²⁾, wird man aus den Farbübergängen auf Änderungen in den Eisen- und Mangangehalten der gasförmigen Abspaltungsprodukte noch heute schließen können. Schichtkristalle in den Vorkommen von Chesterfield, Ural, Maharitra deuten auf einen diskontinuierlichen Wechsel in der Zusammensetzung der Gasphase (Eisen-, Mangan- auch Sauerstoffzufuhr) während der Wachstumsperiode hin, ebenso die Schichtringe oder Schichtköpfe in den farblosen Turmalinen von Elba; solche „Mohrenköpfe“ zeigen dann oft — den verschiedenen spezifischen Gewichten entsprechend —, in den Drusen die „lottreue“ Anordnung nach Maucher³⁾.

Fast sämtliche Turmalinstufen aus dem Mineralogischen Museum Halle a. S. wie aus den Privatsammlungen Dr. Staute und Dr. Erchenbrecher zeigten ein Fehlen von dunklem Glimmer; dafür waren Lepidolith und Muskovit in Paragenese mit den Schörln reichlich vorhanden. Besonders schön konnten die hier gefundenen

¹⁾ d'Achiardi, Le cavali Tormalina dell' Isola Elba, Ref. N. Jahrb. f. Min. 1908, II 32.

²⁾ Brauns, Die opt. Anomalien d. Kristalle, Leipz. Preisschr. 1891, S. 273.

³⁾ Maucher, Über die Lottreue v. Erscheinungen in d. Mineralritzen, Vortr. 1923, Ref. Zeitschr. Krist. 59, S. 443—454.

Mineral-lagerstätte	Glimmer Turmalin	Mineral-Sukzessionen				Paragenesen	Literatur
		M-Phase 800°	Pg-Phase 600°	Pn ₁ -Phase 600°	Pn ₂ -Phase 400°		
1. Dartmoor	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Oligoklas, Or., Ab., Zirkon, Rutil, Apatit, Gold, Topas, Imenit, Korund	Bramall-Harwood, Min. Mag. 1925, XX, 319; Busz, N. J. 1900, BBd. 13/90.
2. Eibenstock	Biotit, Protolith Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Erze, Topas, Zinnstein, Wolframit, Arsenkies	Schröder, Spcz. Karte, Kgr. Sachs. 1884, Bl. Eibenst.; Pröls, N. J. 1869, 257; Gäbert, Jahrb. geol. Reichsanst., Wien 1902, 39/521; Kunitz (Coll. Min. Inst. Halle).
3. Epprechtstein	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Oligoklas, Or., Ab., Topas, Zinnstein, Wolframit, Apatit, Gilbertit	Dürrfeld, Z. f. Kr. 1909, 46/563; Kunitz (Coll. Staute u. Erchenbrecher).
4. Schüttenhofen (Galgenberg)	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Mikroklin, k. k. Albit, Granat, Monazit	Scharizer, Verh. k. k. geol. Reichsanst., Wien 1886, 169, Z. f. Kr. 13/449 u. 15/337.
5. Ural	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Or., Ab., Beryll, Topas, Steinmark, Rutil	Rose, System. Übers. üb. Min. u. Gest. d. Ural 1842; Auersbach, Turmal. d. Ural, 1868; Kunitz (Coll. Min. Inst. Halle).
6. Elba	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Or., Ab., Granat, Beryll, Apatit, Petalit, Pollux, Kordierit (Magnesit), Zinnstein, Zeolithe	Adam, Z. prakt. Geol. 1909, 17/499; d'Achiardi, Atti. Soc. Tosc. Sc. nat. Pisa 1902, 19, Bd.; Manasse, Z. f. Kr. 34/305; Kunitz (Coll. Min. Inst. Halle).
7. Utö	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Or., Ab., Spodumen, Petalit, Tantalit, Zinnstein, Mikroklin	Sjögren l. c., Törnebohm, N. J. 1874, 143; Nordenskjöld, Z. f. Kr. 18; Kunitz (Coll. Gäbert).
8. Penig	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Or., Ab., Steinmark, Topas, Granat	Breithaupt, Berg. Hüttenm. Z. 1852, 188; Frenzel, Min. Lex. 1874, 328; Kunitz (Coll. Min. Inst. Halle u. Leipzig, Coll. Hagemann).
9. Südwestafrika	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Oligoklas, Or., Ab., Zinnstein, Wolframit, Beryll	Reuning, Z. f. Kr. 1922, 58/448; Dahms, N. J., 1914 II 94; Gürich, Z. f. Kr. 21/150.
10. Brasilien Bom Jesus	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Feldspat, Beryll, Granat, Spodumen, Topas, Monazit, Magnesit	Arlt-Steinmetz, Z. f. Kr. 1925, 54/591; vgl. auch Baur, Edelsteink. 1909, 458 (Minas Geraes).
11. Maine	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Or., Mikroklin, Beryll, Topas, Granat, Pollux, Petalit, Spodumen, Zirkon, Chrysoberyll, Ab. (Cleavelandit)	K. Landes, Amer. Min. 1925, 10/335; Kunz, Z. f. Kr. 10/312—313; Hartford, Amer. Min.
12. Madagaskar	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Or., Ab., Mikroklin, Beryll, Topas, Granat, Spodumen, Zirkon, Monazit, Granat, Columbit, Rutil, Danburit, Amblygonit	Lacroix, Z. f. Kr. 1911, 48/307; Z. f. Kr. 1915, 54/184; Sabot-Wunder-Duparc l. c. 7.
13. San Diego	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Or., Ab., Beryll, Granat, Spodumen, Monazit, Rutil, Apatit, Amblygonit, Phenakit, Molybdänglanz	Schaller, vgl. Lit. l. c. 8; Hidden, Z. f. Kr. 10/313, 6/517, 12/507; Rogers, Z. f. Kr. 52/73; v. Rath, Z. f. Kr. 13/595; Kunz, 1905, San Franzisko Bull. 37.
14. Různa Hradisko Berg	Biotit Musk., Lepidol. Schörl Rubellit					Quarz, Ab., Or., Apatit, Zinnstein, Wolframit, Topas, Steinmark	C. J. Schmidt, Mit d. Kk. schles.-mähr. Ger. d. Ackerb. Nat. u. Landw. 1855; Kolemat, Min. Mähr. 1854, Brünn; Rzehak, Ref. N. J. 1922, I, 25; Kunitz (Coll. Min. Inst. Halle).

M-Phase = Magmatische Phase, Pg-Phase = Pegmatitphase, Pn₁ und Pn₂-Phase = Pneumatolytische Phase (Pn₂ hauptsächlich Lithiumpegmatite, die Schaller bereits zur hydrothermale Phase stellt. V-Phase = Verwitterungszone. Die lithiumhaltigen Turmaline und Glimmer sind schraffiert.

Assoziationsregeln an den Stufen vom Epprechtstein, Elba, Mursinsk, Goshen, Utö und Penig studiert werden. Zahlreiche Belege hierfür finden sich ferner in Breithaupts Paragenesis der Mineralien, 1849, S. 56 f., in Zirkels Lehrbuch der Petrographie, 1894, S. 27 und 119—127, in Hintzes Handbuch der Mineralogie, in Niggli: Die leichtflücht. Bestandt. des Magmas, Leipzig 1920 (Kap. Turmalinpegmatite) und in einer neuen zusammenfassenden Arbeit von Cissarz (N. Jahrb. f. Min., 1928, B. Bd. 56/99—274. Die auf der vorigen Seite gegebene Übersichtstafel stützt sich neben eigenen Beobachtungen hauptsächlich auf die ausführlich beschriebenen Mineralvorkommen von Schüttenhofen (Scharizer)(3), Maine (Landes), Brasilien (Steinmetz), Madagaskar (Lacroix), S. Diego (Schaller und Kunz) und Dartmoor (Bramall)¹⁾.

Neben den Sukzessionen: Biotit $\left\{ \begin{array}{l} \text{Muskovit—Lepidolith} \\ \text{Schörl—Indigolith—Rubellit,} \end{array} \right.$

die die hohe Lösungstension der Turmaline für Eisen veranschaulichen, wirft die genetische Übersichtstafel noch einiges Licht auf die Zusammenhänge die zwischen Mineralbildung und Ausbildungsform bestehen. In der magmatischen Erstarrungsperiode zeigen Glimmer und Turmaline infolge der hohen Viskosität des Schmelzflusses noch den feinblättrigen oder nadelförmigen Habitus. Erst in der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase verringern die im überkritischen Zustande befindlichen Gase die Zähflüssigkeit so erheblich, daß das Wachstum der Kristalle auf Spalten und Drusen unbehindert erfolgen kann. In dieses Stadium fallen nun die optimalen Bildungsbereiche der Glimmer und Turmaline und zwar: für die Muskovite in die Pg-Phase, für die Schörle in die Pn₁-Phase, für die Lithionite etwa auf die Grenze Pn₁—Pn₂ und für die Rubellite an das Ende der Pn₂-Phase. Bei der Annäherung an diese Zonen werden die Entstehungsbedingungen (Temperatur, Konzentration und Druck) dauernd günstiger, und so wachsen die beiden Mineralien hier oft zu riesigen Kristallen aus. Umgekehrt nehmen gegen das Ende der Bildungsbereiche hin die Konzentrationsverhältnisse ständig ab, dementsprechend verringert sich, wenn nicht die Möglichkeit zur Aufnahme anderer isomorpher Substituenden besteht, auch das Wachstum der Kristalle, und da allgemein mit sinkender Temperatur die Viskosität und die Fähigkeit zur Keimbildung zunimmt, so trifft man am Anfang der hydrothermalen Phase wiederum feinschuppige Gebilde, wie Gilbertit und Serizit²⁾, und dünne Nadeln von Turmalinen an. Eine solche An-

¹⁾ Vgl. S. 24 l. c.

²⁾ In der gleichen Ausbildungsform als feinschuppige Serizite finden sich die Glimmer in der obersten Tiefenstufe kristalliner Schiefer (Phyllitregion) vor,

passung der Tracht zeigen nach Maucher die Quarze, Epidote, Chlorite, Hornblenden und viele andere Mineralien, und oft läßt sich hierbei die Parallele zu den Glimmern und Turmalinen wiedererkennen.

Weit schneller als in den sauren Pegmatiten schreitet die Verarmung an Eisen im Kontakt mit Kalk- oder Dolomitgesteinen fort; die flüchtigen, eisenhaltigen Verbindungen werden bald durch den Kalk ausgefällt, und es kommt zur Abscheidung von Skarnmineralien mit hohen Eisengehalten: Andradit, Eisenglanz, Lievrit, Epidot, Hypersthen u. a.

Die tiefer in das Gestein eindringenden Gasreste sind dann fast eisenfrei und führen zur Kristallisation von Phlogopit, Tremolit, Pargasit, Humit u. a. Mineralien, oder bei einem Gehalt an Bor zur Bildung von Gliedern der Reihe Dravit-Uvit, Axinit und Danburit; solche Paragenesen sind aus den metamorphen Kalken und Dolomiten von Mansjö, N. Jersey, Richeville, Ceylon, Schaitansk, aus den Talkschiefern von Dobrowa oder den Gipsen der Pyrenäen und des Val Canaria wohlbekannt.

Lehrreich in verschiedener Hinsicht ist das Turmalinvorkommen in dem Dolomit von Campolongo. Nach den Literaturanalysen von Engelmann¹⁾ und Mann²⁾ entspricht die Zusammensetzung des Turmalins einem reinen Tonerdeturmalin, der keine Spur von Lithium führt. Es war daher zu erwarten, daß hier ein den Muskoviten analoges Glied auch in der Turmalin-Gruppe vorlag. Eine neu ausgeführte Analyse zeigte jedoch, daß der Turmalin den Magnesiumturmalinen angehört; die Grünfärbung dürfte dabei einem geringen Gehalt an Nickel zuzuschreiben sein. Der Fehler früherer Analysen beruht wohl auf einer mangelhaften Trennung von Tonerde und Magnesia, die in Gegenwart von Borsäure besonderer Sorgfalt bedarf.

U. d. M. wiesen die von mir untersuchten säulenförmigen Turmalinkriställchen noch deutlich Einschlüsse von unzersetztem Dolomit

während in der mittleren Zone der Glimmerschiefer großblättrige Aggregate von Muskovit und Biotit vorwalten. Man wird daraus mit Recht schließen dürfen, daß in der Epizone ähnliche Temperaturen und Bildungsumstände herrschen wie zu Beginn der hydrothermalen Phase, die Metazone etwa dem pneumatolytisch-pegmatitischen Bildungsbereiche entspricht, zumal zahlreiche andere Mineralien (Zoisit, Epidot, Chlorit, Hornblende, Granat) sich übereinstimmend auf diese Gebiete verteilen.

Damit vollzieht sich in den metamorphen Gesteinen bezgl. der Mineralgenese ein rückläufiger, der magmatischen Entwicklung entgegengerichteter Prozeß, bis sich der Zyklus mit granitähnlichen Gneisen in der Katazone schließt.

¹⁾ Engelmann, Über d. Dolomit d. Binnentals u. s. Mineralien, verglichen mit dem v. Campolongo 1878, Zeitschr. f. Krist. 2, S. 311—312 (Ref.).

²⁾ Mann, Beiträge zur Kenntnis verschiedener Mineralien, Diss. Leipzig 1904.

auf, so daß man hieran die Turmalinisierung des Nebengesteins recht gut studieren konnte. Die Turmaline mußten aus diesem Grunde für die analytische Untersuchung von den Dolomitteilchen befreit werden. Um die Trennung mittels der Zentrifuge¹⁾ nachzuprüfen, wurde die Isolierung des Turmalins in besonderen Proben nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen: einmal mechanisch durch Ausschleudern mittels schwerer Lösungen, das andere Mal chemisch durch Extraktion mit verdünnten Säuren, wobei die Unzersetzlichkeit der Turmaline durch Säuren in Rücksicht gestellt war. Folgende Werte wurden für beide Proben erhalten:

	Analyse des Salzsäureauszuges	Analyse der Zentrifugen-Fraktion
SiO ₂	36,7	36,4
B ₂ O ₃	(9,2)	n. best.
Al ₂ O ₃	30,2	31,7
Fe ₂ O ₃ } FeO }	1,5	—
NiO	0,3	—
MgO	13,2	13,6
CaO	1,6	2,0
Na ₂ O	1,9	—
H ₂ O	n. best.	—

Die beiden Partialanalysen zeigen, daß die mechanische Trennung mittels der Zentrifuge einer Isolierung auf chemischem Wege nahezu ebenbürtig zur Seite gestellt werden kann.

Hinsichtlich der Genesis dieses Vorkommens ist von Linck²⁾, Königsberger³⁾ und Mühltaler⁴⁾ festgestellt, daß alkali- und tonerdehaltige Gase in den metamorphen, körnigen Dolomit eingedrungen sind. Neben zahlreichen anderen Mineralien, wie Tremolit, Phlogopit, Beryll, Diaspor, Orthoklas, Mejonit, Pyrit ist hierbei Turmalin sekundär durch Metasomatose entstanden, worauf auch schon die häufigen Einschlüsse in den Turmalinkristallen hindeuteten.

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung dieses Turmalins, so ist der Natriumgehalt gering, der Calciumgehalt dagegen ziemlich hoch; der Turmalin ist als ein Glied der Uvitreihe anzusprechen, was weiterhin durch die Brechungsexponenten ($\omega = 1,635$, $\varepsilon = 1,617$) bestätigt wird.

¹⁾ Vgl. F. v. Wolff, Die Trennung fester Phasen durch die Zentrifuge, Fortschr. d. Min. 1927, Bd. 12/181. Kunitz, Über die gesteinsbildenden Alkali-hornblenden, ebda., 1927, Bd. 12/137.

²⁾ Linck, Orthoklas aus dem Dolomit von Campolongo, N. Jahrb. f. Min. 1907 I, 21—31.

³⁾ Königsberger, Geolog. Beob. am Pizzo, Forno u. Beschr. d. Mineral-lagerst. d. Tessiner Massivs., N. Jahrb. f. Min. 1908, Beil., Bd. 26, 488—564.

⁴⁾ Mühltaler, Schweiz. Min. Petr. Mit. 1922/299.

Magnesium und Kalzium, die Hauptbestandteile des Dolomits sind also in erheblichem Maße auch chemisch vom Turmalin aufgenommen und haben nicht nur das gesamte zweiwertige Eisen, sondern auch einen Teil des Aluminiums und Natriums isomorph ersetzt. Die hier gefundenen Beziehungen treten noch viel augenfälliger bei den Vorkommen auf Ceylon, von Dekalb, von N. Jersey u. a. in Erscheinung, und man kann wohl behaupten, daß die Glieder der Dravit-Uvitreihe ausschließlich auf Dolomit- und Kalkgesteine beschränkt sind. Der Einfluß der Zusammensetzung und Konzentration des umgebenden Gesteins auf die Konstitution des nachträglich gebildeten Turmalins ist somit unverkennbar.

Eine gleiche Abhängigkeit der Mineralzusammensetzung von der Natur des Nebengesteins läßt sich nun durchgehend auch in den übrigen Gliedern der Turmalingruppe verfolgen:

Infolge des hohen Lösungsvermögens der Turmaline für das Eisen kristallisieren in Graniten — etwas abweichend von den Glimmern — stets die eisenreichsten Schörle aus; hierzu sei auf die früheren Seiten 232—234 verwiesen, wo der Einfluß des Eisens ausführlich behandelt ist.

Gegenüber dem Magnesium und Eisen herrschen in den Graniten Tonerde und Alkalien bei weitem vor; da nun die Tonerdesilikate, wie die zahlreichen Pseudomorphosen von Turmalin, Topas und Zinnstein nach Feldspat¹⁾ und Glimmer noch erkennen lassen, von den hochgespannten, heißen Gasen entweder aufgelöst oder vielleicht ganz in Lösung gehalten werden, so führen die im Überschuß vorhandenen Alkali- und Tonerdeverbindungen weiter zur Bildung alkalireicher Schörle mit einem Vorherrschen der tonerdehaltigen Komponente $H_3Na_2(Mg,Fe)_5Al_{14}Si_{11}B_6O_{62}$ im Molekül; analog zeigen die Biotite der Eruptivgesteine in den Analysen einen Mehrbetrag an Tonerde, nicht selten kristallisiert Muskovit aus. Der Rest der Alkalien und Tonerde wird mit den heißen Gasen ins Nebengestein fortgeführt, so daß auch im exogenen Kontakt die Bedingungen zur Entstehung aluminium- und alkalireicher Schörle gegeben sind. Daß der Prozeß sich tatsächlich in der beschriebenen Weise im Großen vollzieht, dafür liefert einmal die Verarmung an Alkalien in den Greisen andererseits

¹⁾ Zahlreiche Pseudomorphosen v. Turmalin nach Feldspat sind aus dem Granit v. St. Ives bekannt; Feldspat u. Biotit werden durch Turmalin, Muskovit, Topas und Lithionit ersetzt, vgl. Langerfeld, Beiträge zur Kenntnis der strukturellen u. mineralog. Eigentüml. der granitischen Gesteine der Zinnerlagerstätten von Cornwall, Diss. Münster, 1909. — Tilley, The occur. a. origin of cert. Quarz-Turmalin nodules in the granite of cape Wiloughby, Ref. N. Jahrb. 1924 II, S. 398. Dalmer, Erl. z. geol. Spezialkarte d. Kgr. Sachsen, Sekt. Altenberg-Zinnwald 1890.

die Feldspatisierung des Nebengesteins einen schlagenden Beweis; bei borhaltigen Gasen resultiert hierbei häufig im endogenen, wenn Fluor vorhanden auch im exogenen Kontakt ein Gestein, das nur aus Turmalin und Quarz — zumeist von der überschüssigen Kieselsäure der Feldspäte herrührend — besteht (Schörfels von Eibenstock, Boscawell, St. Ives¹).

Bilden sich Turmaline und Glimmer in der Nähe von Chromeisen- oder Magnetitlagern, so treten Chromoxyd und Eisenoxyd oft in erheblichen Maße in beiden Mineralien an die Stelle der Tonerde. Die abweichenden Atom- und Ionenradien Ca⁺⁺-Al und Fe⁺⁺-Al verhindern jedoch, eine vollständige Isomorphie.

In den Restschmelzen ist ferner das Lithium infolge der Flüchtigkeit seiner Verbindungen und mangelnder Isomorphiebeziehungen zu den übrigen Alkalien oft in beträchtlicher Konzentration angereichert, womit in den Randpartien der Granite und in den Pegmatiten die Bedingungen für die Bildung von Lithiummineralien gegeben sind. In den Turmalinen und Glimmern tritt aber das Lithium, wie vorher gezeigt ist, in Form der Baugruppen [Li Al] und [Li₂ Si] nur in stöchiometrischen Verhältnissen an die Stelle des Magnesiums und Aluminiums. Infolge der hierdurch verursachten Mischungslücken gelangen die Rubellite und Lepidolithe bei erheblich niedrigeren Temperaturen meist über die eisenreichen Endglieder zur Kristallisation; Schaller²) verlegt daher in neuester Zeit ihre Bildung bereits in die hydrothermale Phase.

Nach dem Ende der pneumatolytischen Phase zu werden schließlich auch die Mangankonzentrationen etwas größer, wie vor allem die Bildung manganreicher Phosphate (Manganapatit, Triphylin) am Beginn der hydrothermalen Phase lehrt. Damit gestalten sich die genetischen Bedingungen für einen weitgehenden isomorphen Eintritt des Mangans in den Rubelliten (Tsilaisitreihe) noch bedeutend günstiger als bei den Lepidolithen und Zinnwalditen, die einem etwas früheren Bildungsabschnitte angehören.

Die weitgehende Anpassung der Turmaline und Glimmer an den Gesteinscharakter wird also in erster Linie durch die zahlreichen Isomorphieverhältnisse, ermöglicht durch die beide Mineralgruppen besonders gekennzeichnet sind; die Turmaline werden dadurch zum wichtigsten, typomorphen Mineral des endogenen und exogenen, pneumatolytischen Kontakts.

¹) s. Anm. S. 237.

²) W. T. Schaller, The genesis of Lithium pegmatites, Amer. Journ. of sc. 1925, 10/278—279. Mineral replacements in pegmatites, Amer. Min. 1927, 12/59—63.

Die Bildungsbedingungen der Bormineralien und ihre Sukzessionen.

Die aufgefundenen, genetischen Gesetzmäßigkeiten lassen sich noch verallgemeinern und spielen bei vielen metasomatischen Prozessen eine wichtige, oft entscheidende Rolle. So erfolgt auch die Kristallisation der übrigen Bormineralien in enger Anlehnung an die chemische Natur des umgebenden Gesteins:

In kalkhaltigen Gesteinen (Marmoren und Amphiboliten) ist neben dem Turmalin der Axinit ($\text{HCa}_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{16}$) das vorherrschende Mineral. Besonders häufig ist er am Kontakt basischer Eruptivgesteine (Diabase) mit kalkhaltigen Hornblendeschiefern angetroffen (Treseburg, Silbach, Radautal, Monzoni u. a.). Auch die neubeschriebenen Vorkommen von Ontario, Tasmanien, Japan u. a. lassen Beziehungen zu kalkreichen Gesteinen erkennen. An seine Stelle tritt in Wilui, in den Brooks Mountains auf Alaska, Piz Pégúères, Egg ein borhaltiger, optiv positiver Vesuvian (Wiluit).

Viel seltener, aber ebenfalls an kalkige Sedimente und Schiefer geknüpft, ist der Danburit ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Die Vorkommen von Sirena und Guadálkazar, Maharitra, Tasmanien, Japan in Paragenese mit Beryllen, Turmalinen, stellen seine Bildung in das pegmatisch-pneumatolytische Stadium; andere, namentlich schweizerische Funde deuten daraufhin, daß der Bildungsbereich als Kluftmineral noch in das hydrothermale Gebiet übergreift. In das gleiche Bildungsstadium fällt der Homilit ($\text{Ca}_2\text{FeB}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$), den Brögger aus den Pegmatiten des Kristianiagebiets ausführlich beschrieben hat.

Ausschließlich an die hydrothermale Phase gebunden ist der Datolith (HCaBSiO_3). Er findet sich daher hauptsächlich auf Axiniten aufgewachsen oder in Paragenese mit Prehnit und den Zeolithen und ist ein typisches Kluft- und Drusenmineral.

In der Verwitterungszone bilden sich in kalkigen Sedimenten bei einem Temperaturintervall v. 0—40° Howlith ($\text{H}_5\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_{14}$) Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Ulexit ($\text{CaNaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) und andere Kalkborate.

In tonerdereichen Gesteinen hat sich neben Turmalinen häufig der Dumortierit ($\text{HAl}_3\text{BSi}_4\text{O}_{20}$) gebildet. Nach petrographischen Studien von Schaller, Peck und Lacroix ist er in Paragenese mit Andalusit und Disthen in den kristallinen Schiefern Kaliforniens und Madagaskars weit verbreitet; in gleicher Assoziation wurde er bei Taschkent, Hurky, Lyon, Tvedstrand gefunden. Rößler vermutet ihn in vielen Kaolin- und Tongesteinen. Das Vorkommen in Gesellschaft mit Cordierit und Granat (Veltlin, Copacabana) oder mit Topas (Guadálkazar) und Turmalin (Madagaskar, Kalifornien) stellen seine Bildung teilweise in das pneumatolytische Stadium.

Nach Lacroix führen in den Schiefergesteinen von Madagaskar auch die Mineralien Sapphirin, Konerupin, Grandidierit erhebliche Mengen Bor.

Treffende Beispiele liefern ferner der eisenreiche Ludwigit ($[\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}]_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{BO}_5$), der auf Magnetitlagern angetroffen wird, und der Sussexit ($\text{H}_2[\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}]_2\text{B}_2\text{O}_6$) dessen Vorkommen sich auf die manganhalt. Zinklager von Franklin Furnace beschränkt.

In den Tiefenniveaus, wo sich noch eine pneumatolytische und hydrothermale Zone ausbildet, wirkt sich auch der Druck vorwiegend

als Partialdruck in einer Konzentration der Gase und der in ihnen gelösten Stoffe aus¹⁾.

Bei der Differentiation der Magmen wird infolge der hohen Temperatur bereits der größte Anteil an flüchtigen Komponenten abgespalten und steigt mit den sauren und leukokraten Differentiaten nach oben. In der darauffolgenden Kristallisationsperiode geht dieser Prozeß weiter, aber es zeigt sich jetzt ein wesentlicher Unterschied zwischen den sauren und basischen Magmen. Während mit der zunehmenden Azidität der Magmen auch die Löslichkeit der darin enthaltenen sauren Gase — Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Borverbindungen u. a. — dauernd herabgemindert wird²⁾ und damit bei sinkender Temperatur eine ständige Abspaltung und Anreicherung der gasförmigen Produkte stattfindet, dürften foyaitische und gabbroide Magmen bei niedrigerer Temperatur auf die geringen Mengen noch vorhandener Gasreste ähnlich wie die Kalk- und Tongesteine, als Absorptionsmittel wirken. Die hierdurch bedingten oder verstärkten Konzentrationsunterschiede treten zunächst in einer verschiedenen Größe und Ausbildung des exogen-pneumatolytischen wie hydrothermalen Kontaktbereichs in Erscheinung, der in den Graniten sehr ausgeprägt ist, in den basischen Gesteinen stark zurücktritt und oft fehlt; sie haben dann aber auch eine verschiedene Mineralbildung zur Folge:

Kein Mineral zeigt dieses so deutlich als die Turmaline selbst in ihrem Vorkommen. Im Gegensatz zu den Glimmern sind sie fast ausschließlich²⁾ an die sauersten Spaltprodukte der Intrusivgesteine gebunden. Die hohe Gasspannung im überkritischen Gebiet ist hier einer Bildung komplexer Borosilikate, besonders günstig; erst unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers entweichen bei geringeren Drucken borsäurehaltige Dämpfe³⁾, die noch heute in ihrem Auftreten an die Gefolgschaft von Lipariten und sauren Andesiten gebunden sind⁴⁾. Damit findet man das Bor in sauren Eruptivgesteinen überwiegend als negatives Element vor.

¹⁾ Das Volumengesetz v. Becke, das in den kristallinen Schiefen die Mineralbildung maßgebend beeinflusst, tritt im Eruptivgesteinskontakt kaum in Erscheinung; so wird nach Brouwer die Bildung von Grossular und Quarz an Stelle der Mineralkombination Wollastonit + Anorthit durch höhere Drucke bedingt (vgl. hierzu Eitel, Phys. chem. Min. und Petrolog.). Ebenso scheint der Dumortierit infolge seiner hohen Dichte an Gebiete höheren Druckes gebunden zu sein.

²⁾ Verdrängen der leichtflüchtigen Säuren aus ihren Salzen durch die schwerflüchtige Kieselsäure.

³⁾ Nach Fouzes u. Fabre, Sur la recherche du bore dans les eaux minér. C. r. 158, 1541 (1914) enthalten die Thermen um so mehr Borsäure, je heißer sie sind (es entspricht dieses der Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen).

⁴⁾ Auf Druckunterschiede führte schon Groddeck (Zeitschr. Deutsch.

In den basischen Nephelin- und Anorthitgesteinen vermag sich der Turmalin dagegen nicht mehr zu bilden; die überschüssigen starken Basen haben die borsäurehaltigen Gase oder Dämpfe neutralisiert und ihre Konzentrationen verringert. Andere Mineralien wie Axinit, Homolith, borhaltiger Vesuvian, Dumortierit kommen zur Ausscheidung. In diese Silikate tritt das Bor jetzt vorwiegend als Kation an Stelle des Aluminiums teils nach stöchiometrischen Verhältnissen, teils in geringem Grade isomorph ein¹⁾. Mit fallender Temperatur machen sich aber die Abweichungen in den Atomvolumina der Elemente Bor-Aluminium mehr und mehr geltend, das Bor wird kaum noch in den Silikaten gebunden, und so kristallisieren zuletzt neutrale Borate Colemanit, Boronatrocalcit, Tinkal, Larderellit u. a., auch der seltene Avogadrit (KBF₄)³⁾ aus.

Den hohen Gasdrucken entsprechend wird ferner das Wasser und die anderen flüchtigen Komponenten von Glimmern und Turmalinen in einem viel höheren Grade als von den Axiniten, Danburiten, Dumortieriten u. a. aufgenommen. In allen Silikaten, die sich in der pneumatolytischen Phase bilden, ist aber das Wasser noch konstitutionell im Molekül gebunden. An den Gitterbau der Kristalle geknüpft erscheint es erst in einem viel späteren Stadium, und zwar zunächst lose und nach nicht konstanten Proportionen bei den Zeolithen, bis dann mit sinkender Temperatur die Gitterkräfte genügend erstarkt sind, um es als Kristallwasser koordinativ in abgestuften Verhältnissen zu binden. Von den Hydraten; Colemanit Ca₂B₆O₁₁ · 5H₂O, Meyerhofferit Ca₂B₆O₁₁ · 7H₂O, Inyoit Ca₂B₆O₁₁ · 13H₂O, Kernit Na₂B₄O₇ · 4H₂O, Borax (Tinkal) Na₂B₄O₇ · 10H₂O sind dann wieder die wasserreichsten an tiefe Temperaturen und höhere Wasserdampf-tensionen geknüpft.

In ähnlichem Sinne druckentlastend⁴⁾ und damit dem Le Chatelierschen Prinzip entsprechend wirkt die weitgehende Komplexbildung und Polymerisation. Ohne das gleichzeitige Mitwirken von

Geol. Ges. 1887 39/256) das Fehlen von Turmalin in jungen Effusivgesteinen zurück (Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 1887 39/256).

¹⁾ Lacroix et de Gramont, Sur la présence du bore dans quelques silico-aluminates basiques naturels, C. r. 1919, 168 I 857—861. Vgl. auch Bull. soc. franc. min. 1921 44 S. 67—77 (Spektroskopie).

²⁾ Die Reihenfolge der Borate bei Meeresausscheidungen: siehe van T'Hoff, Ozean. Salzablagerungen, Heft 2, 1909, Braunschweig. Jännecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, S. 105, Braunschweig 19 5.

³⁾ F. Zambonini: Sulla pres., tra i prod. d. att. attiv., d. un. var. cosif. d. fluoborato di potass. Rend. Accad. Lincei Ser. 6 III, 644—649, 1926.

⁴⁾ Über die bei der Bildung hydratisierter Silikate stattfindende Volumenverminderung siehe Borell: Relat. of subj. igneous. invasions to Regional metamorphism, Amer. Journ. of Sc. 1921 (V) 1, S. 174.

Gasen (Mineralisatoren) ist eine solche kaum vorstellbar. Danach spalten die überkritischen Gase zunächst die im Schmelzfluß sich bildenden Polysilikate weitgehend in einfachere basische Radikale (HAlSiO_4) auf (Hydrolyse), die sich dann ihrerseits unter dem Einfluß des Druckes zu größeren Molekülkomplexen aggregieren. Wenn nun in den kieselsäurereichsten Magmen an Stelle der Metasilikate Augit und Hornblende die basischen, aber hochkomplexen Silikate, Turmalin und Glimmer, oft auch Granat, zur Ausscheidung kommen, so ist das wohl ein untrügliches Zeichen, daß in diesem Stadium bereits die kondensierende und assoziierende Wirkung des Druckes vor der spaltenden und ausdehnenden Tendenz der Wärme die Oberhand gewonnen hat. Da die Temperatur mit der Abkühlung und Entfernung vom Magmakörper dauernd stark sinkt, dürfte dieser Zustand auch während der gesamten pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungsabfolgen beibehalten bleiben.

In diesem langen Bildungsintervall, pneumatolytisch-hydrothermal, kristallisieren nun die verschiedensten borhaltigen Mineralien aus, ein jedes ist aber, wie der kurze Abriß schon mit aller Deutlichkeit gezeigt hat, an bestimmte Temperaturgrenzen geknüpft. Damit erhält man weiter gewisse Anhaltspunkte für den dritten, die Mineralbildung beeinflussenden Faktor, die Temperatur; ja noch mehr, — es zeigt sich, daß die Bormineralien sich in vielen Fällen als recht brauchbare „Thermometermineralien“ erweisen.

Wie oben für die Borsilikate und Borate, die sich in Kalksteinen bilden, als Beispiel durchgeführt ist, so lassen sich ähnliche Bildungsreihen für die verschiedensten Gesteinsarten je nach ihrer chemischen Zusammensetzung aufstellen. Diese gestatten aber an Hand der natürlichen Vorkommen die Temperatur in weitem Maße unabhängig von den beiden anderen Faktoren, Konzentration und Druck, zu reproduzieren. Es ist dies ein besonderer Vorzug vor den Maucherschen Reihen¹⁾; Kristalltracht und Flächenausbildung hängen nämlich, wie die neueren Versuche von Walcott²⁾ und die vergleichenden Beobachtungen von Königsberger³⁾ ergeben haben, außer von der Temperatur von vielen anderen das Wachstum beeinflussenden Nebenumständen ab, deren Ursachen wir oft nicht mehr vollständig übersehen; eine Temperaturbestimmung hiernach dürfte sich erst bei sehr großer Erfahrung als untrüglich erweisen.

¹⁾ Maucher, Leitfaden f. d. Geologie-Unterricht 1914, S. 63—93. Vgl. Kalb, Centrbl. f. Min. 1924/449.

²⁾ Walcott, Some factors influencing crystal habit, Amer. Min. 1926 11, Nr. 9/221—239 u. Nr. 10/259—279.

³⁾ Königsberger, Konstanz und Variabilität in Kristallhabitus und Tracht erläutert an Hand zentralalpiner Vorkommen (Vortr. auf Tag. d. D. Min. Ges. in Zürich 1925) Ref. Zeitschr. f. Krist. 63 S. 159.

Mit der folgenden Tabelle ist eine Temperaturskala für die verschiedenen Gesteinsarten nach den in ihnen vorkommenden Bormineralien entworfen. Ihre Aufstellung hält sich im wesentlichen an die Angaben der Literatur¹⁾, welche im Schriftenverzeichnis gesondert aufgeführt sind. Es ist wohl ohne weiteres klar, das sich in der Natur die Bildungsbereiche nie so scharf werden abgrenzen lassen, als es die schematische Darstellung in einer Tabelle ergibt; ihre Grenzen sind daher in vertikaler wie in horizontaler Richtung als fließend zu betrachten. Doch war es auf diese Weise möglich, gerade das wesentliche in den Vordergrund zu rücken. Zu Vergleichszwecken ist unter ganz ähnlichen Gesichtspunkten eine zweite Übersichtstafel für die Mineralien zusammengestellt, die sich bei Abwesenheit des Bors unter sonst gleichen Umständen bilden²⁾.

Gehören nach den beiden Tabellen Glimmer und Turmaline etwa demselben Bildungsbereiche an, so zeigt es sich doch, daß die Glimmerbildung stets der Kristallisation der borhaltigen Turmaline vorangeht; und zwar bezieht sich diese Tatsache nicht nur auf die eisenreichen Glieder beider Gruppen, sondern sie läßt sich ebensogut in den magnesium- und lithiumführenden Gliedern verfolgen. Es scheint überhaupt, als ob diese Regel noch weiter auf die übrigen Bormineralien ausdehnbar ist. So war beispielsweise in den bekannten Dauphinéerstufen, die mir vorgelegen haben, der Axinit auf Epidot aufgewachsen — ein Mineral, das dem gleichen Bildungsbereiche angehört aber borfrei ist³⁾. Häufige Beobachtungen solcher feineren Unterschiede werden es ermöglichen, die Temperaturbestimmung künftig noch weit genauer zu gestalten.

Ähnlich, wie V. M. Goldschmidt⁴⁾ für den thermischen Kontakt im Kristianiagebiet gefunden, lassen sich auch für den pneumato-

¹⁾ Vgl. auch v. Groddeck, Über Turmalin enthaltende Kupfererze v. Tamaya in Chile nebst einer Übersicht des geol. Vorkommens der Bormineralien, Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 1887, 39, 237—266.

²⁾ Aufgestellt nach den Angaben von: Königsberger (Paragenesis d. natürl. Kieselsäuremineralien) Dölter's Handb. II 1, S. 27. Maucher, (Leitfaden f. d. Geologieunterricht) 1914. F. v. Wolff, (Vortrag Akad. d. Naturf. Leopoldina), Halle 1927. Niggli, (Die leichtflüchtigen Bestandteile d. Magmas, Leipzig 1920. Rosenbusch, Mügge, Mikroskop. Physiogr. I, 2, Stuttgart 1927.

³⁾ Döll machte die gleiche Feststellung an dem Fundort von Oissans, fand jedoch, daß der Axinit noch sekundär durch Epidot ersetzt werden kann (Zeitschr. f. Krist. 33, S. 647—649). Nach Brouwer (Stud. üb. d. Kontaktmetamorph. in Niederl. Ostind.), Zentrbl. f. Min. 1918, S. 304 ist Epidot idiomorph gegen Axinit ausgebildet.

⁴⁾ V. M. Goldschmidt, Die Gesetze d. Mineralassoziation vom Standpunkt d. Phasenregel 1911, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71/313—322. V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, Kristiania 1911, Ref. Z. f. Kr. 55/88—98.

Borhaltige Mineralien.

Bildungsbereich		Gesteinsgefugschaft																		
		Kieselsäure-reich	Tonerde-reich	Magnesia-reich	Kalkreich	Eisenreich	Lithionreich	Natronreich	Zinn, Titan, selt. Erd.											
Kieselsäure-reich	Alkaligranit, Gneis, Sandstein	Granit, Tonschiefer, Phyllit	Amphibolit Dolomit	Gabbro, Diabas Kalkstein, Amphib.	Magnetit Erzlager	Granit, Pegmatit	Foyait Salzlager	Granit, Syenit												
	Tonerde-reich	Granit, Tonschiefer, Phyllit	Amphibolit Dolomit	Gabbro, Diabas Kalkstein, Amphib.	Magnetit Erzlager	Granit, Pegmatit	Foyait Salzlager	Granit, Syenit												
									Magnesia-reich	Kalkreich	Eisenreich	Lithionreich	Natronreich	Zinn, Titan, selt. Erd, Zirkon						
															Magnesia-reich	Kalkreich	Eisenreich	Lithionreich	Natronreich	Zinn, Titan, selt. Erd, Zirkon
Magnesia-reich	Kalkreich	Eisenreich	Lithionreich	Natronreich	Zinn, Titan, selt. Erd, Zirkon															

Borfreie Mineralien.

Bildungsbereich	Gesteinsgefugschaft							
	Kieselsäure-reich	Tonerde-reich	Magnesia-reich	Kalkreich	Eisenreich	Lithionreich	Natronreich	Zinn, Titan, selt. Erd.
Pg-Phase (Pegmatitisch) 600°	Biotit, Muskovit, Hochquarz Or. Ab.	Biotit, Muskovit, Oligokl.-And., Spinell	Hornblende, Biotit, Labrador	Diopsid, Amphib. (Biotit), Anorthit, Bytownit, Apatit	Hedenberg, Grunerit, Lepidomelan, Magnetit, Andradit,	(Spodumen), Rabenglimmer, Pctalit	Ägirin, Barkevik, Arfvedsonit, Lepidomelan, Nephel, Leucit, Cancrinit	Ilmenit, Titanit, Titan-augite, Glim. Amph. Zirkon, Melanit, Perowskit, Monazit, Yttergran, Orthit, Gadolinit, Eudyalit
Pn-Phase (Pneumato-lytische) 400°	Tiefquarz Or. Ab.	Topas, Zunyit, Muskovit	Phlogopit, Pargasit, Humit	Vesuvian, Skapolith (Epidot), Fluorit	Eisenglanz, Wolframit	Zinnwaldit, Spodumen	Sodalith, Cancrinit, Ägirin, Arfveds.	Zirkon, Rutil, Zinnstein, Monazit, Samarskit, Columbit, Eudyalit, Katapleit, Astrophyllit, Mosandrit
H ₁ -Phase (Hochhydro-thermal) 250°		Serizit	Chlorit, Strahlstein, Talk	Epidot-Zoisit, Fluorit, Apatit, Scheelit	Eisenglanz, Lievrit	Amblygonit, Triphylin	(Cancrinit), Kryolith, Fluorit, Villaumit, Analcim, Kalkspat	Sphen, Bradkit, Euxenit, Fluocerit, Cerapatit, Benitoit
H ₂ -Phase (Tiefhydro-thermal) 100°	Faserquarz, Chaledon, Opal	Nakrit, Pyrophyllit, Kaolinit, Wavellit	Dolomit, Steatit, Serpentin, Talk, Magnesit, Dolomit	Kalkspat, Prehnit, Kalkspat, Aragon, Chabasit, Desmin, Skolezite, Apophyllit	Pyrit, Kupferkies, Hämatit, Goethit, Siderit, Rhodonit, Manganit, Vivianit, Pyrit, Fahlerz, Zinkbl.	Cookeit	Analcim, Natrolith, Spreust., Thomsonit, Desmin, Apophyllit	Holz-zinn, Malakon, Anatas, Tschewkinit, Hatchettolith
V-Phase (Subaerisch) 0°	Opal, Hornstein	Kaolin, Allophan, Wavellit, Laterit, Alunit	Dolomit, Bischofit, Kieserit, Astrakanit, Carnallit, Struvit	Kalksinter, Anhydrit, Gips, Phosphorit	Limonit, Diadochit, Markasit	(Cookeit)	Kalkspat, Parisit, Steinsalz, Sylvin, Thenardit, Natronsalpeter	Malakon, (Anatas)

lytischen Bildungsbereich bestimmte Assoziationsregeln aufstellen, die auf die drei Hauptfaktoren Konzentration, Temperatur und Druck ohne Ausnahme zurückzuführen sind. Die Verhältnisse liegen zwar im pneumatolytischen Gebiete erheblich schwieriger und komplizierter, sie lassen sich jedoch enträtseln. Um so größer wird dann die Bedeutung, die solche Gesetzmäßigkeiten für das Differentiationsproblem, die Lagerstättenforschung und viele metasomatische Prozesse gewinnen.

Literaturverzeichnis.

a) Grundlegende Arbeiten über die Turmaline.

1. Rammelsberg, Die chemische Natur d. Turmaline, N. Jahrb. Min. 1890 149.
2. Riggs, The analysis and composition of tourmaline. Hartford 1888, Amer. Journ. of sc. 35/35—51.
3. Scharizer, Über die Konstitution u. Farbe der Turmaline von Schüttenhofen. Zeitschr. f. Krist. 1889, 15/337.
4. Jannasch-Calb, Über die chemische Zusammensetzung des Turmalins. Diss. Göttingen 1889, Ber. chem. Ges. 22/16.
5. Penfield-Foote, Über die chem. Zusammensetzung der Turmaline. Newhaven 1899, Zeitschr. f. Krist. 31/321—352.
6. Wülfing, Über einige kristallogr. Konstant. d. Turmalins u. ihre Abhängigkeit v. s. chem. Zusammensetzung. Hohenheim 1900, Programmschrift d. Landw. Akad., S. 1—99.
- 6a. Wülfing-Reiner, Beiträge z. Kenntnis d. Turmalin-Gruppe. Diss. Heidelberg 1912.
- 6b. Wülfing-Becht, Beitrag z. Kenntnis d. Magnesiaturmaline. Diss. Heidelberg 1913, Über neue Turmalinanalysen Sitzber., Ak. Heid. 1913.
7. Duparc, Wunder, Sabot, Les Minereaux d. pegmatites d. environs d'antsirabé à Madagascar. Mem. phys., Soc. Genève 1910, 36/283—410, (Ref. Zeitschr. f. Krist. 52/297—99, N. Jahrb. 1911 II).
8. Schaller, Beitrag zur Kenntnis d. Turmalin-Gruppe. Washing. 1913, Zeitschr. f. Krist. 51/321—343.

b) Konstitution und Struktur der Turmaline.

9. Kenngott, Üb. d. Formel d. Turmaline, N. Jahrb. Min. 1892, II/44.
10. Rheineck, Üb. d. chem. Zusammensetzung d. Turmaline. Zeitschr. f. Krist. 1890, 17/604.
11. Wülfing, Berechnung d. chem. Formel d. Turmal. n. Anal. v. Riggs. Tscherms. Mitt. 1889, X/161—173.
12. Tschermak, Üb. d. Mischungsgesetz d. Turmaline. T. M. P. M. 1900 19/157. Bemerkg. üb. d. Mischgsges. d. Turm. Zeitschr. f. Krist. 1902, 35/209.
13. Penfield, Über d. Interpret. v. Mineralanalys., eine Kritik über neue Publ. über d. Konst. d. Turm. Zeitschr. f. Krist. 1900, 33/527.
14. Boeke, Anwendung mehrdim. Geometr. auf chem. Frag., d. Zusammensetzung d. Turmalins. N. Jahrb. Min. 1916, II/109—148.

15. Vernadski, Über d. chem. Formel d. Turmal. Zeitschr. f. Krist. 1914, 53/273—288.
16. Jakob, Theorie d. magmat. Mineralisatoren. 1918, Preisschrift.
17. W. Clarke, The Constitution of the natural Silicates. Wash. 1914, Bull. 588 U. S. Geol. Survey S. 128.
18. S. Fedorow, Über d. Grundminerale d. Turmalin-Gr. u. üb. Symbole d. Systems. viert. Grades. Ref. N. Jahrb. 1924, II/317.

c) Einzelne analytische, optische und kristallograph. Daten.

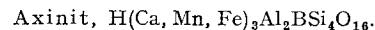
- Analytisch: Sjögren-Sahlbom, N. Jahrb. 1924, I/308; Beermann, N. Jahrb. 1890; Heddle, Zeitschr. f. Krist. 32/290; Eyerman, N. Jahrb. 1916, I/353. Optisch-Physikalisch: Schloßmacher, Centrbl. f. Min. 1919, 106; d'Achiardi, Zeitschr. f. Krist. 26/211; Viola, Zeitschr. f. Krist. 37/121; Ites, Zeitschr. f. Krist. 41/303—304; Linck, Die Pegmatite. ob. Veltlin. Jena 1899, Zeitschr. f. Nat. 33/345—360. Morpholog.: v. Worobieff, Zeitschr. f. Krist. 33/263; Seligmann, Zeitschr. f. Krist. 6/217; Reimann, N. Jahrb. B. B. 1907, 91; Müller, Diss. Würzb.; Westergard, Zeitschr. f. Krist. 42/278; Goldschmidt, Atlas d. Kristallformen 1923, IX, Text 16—36, Tafel VII—XXIX, 403 Figuren; Tertsch, Centrbl. f. Min. 1917, 273.

d) Vorkommen der Turmaline.

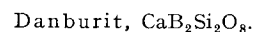
- K. Landes, The paragenesis of the granit-pegmatites of central Maine, Amer. Min. 1925, 10/355—411. Seq. of Min. i. the Keystone S. Dakota, ebda. 13/527. Bastin, Geology of the pegmatites and associated rocks of Maine, U. S. Geol. Surv. 1911, 445. Dürrfeld, Drusenminerale des Waldsteingranits im Fichtelgebirge, Zeitschr. f. Krist. 1909, 46/563—598 u. 47/242. Arlt-Steinmetz, Über ein neues Mineralvorkommen aus Brasilien, Zeitschr. f. Krist. 1915, 54/591—606. Lacroix, Die Minerale d. lithiumführenden Pegmatitgänge v. Madagaskar. Zeitschr. f. Krist. 1911, 48/307 u. 52/184. Die edelsteinführenden Pegmatite v. Madagaskar. Ref. Zeitschr. f. Krist. 1915, 54/637—638. Mineralogie de Madagaskar 1922, Tom. I. 411—442. Reuning, Pegmatite und Pegmatitminerale in Südwestafrika. Zeitschr. f. Krist. 1922, 58/448 (Groth Festschr.). Rose, Systemat. Übersicht d. Mineralien u. Gebirgsarten des Ural. Berlin 1842. Adam, Die Pegmatitgänge in S. Piero in Campo auf Elba. Zeitschr. prakt. Geol. 1909, 17/499. Langerfeld, Zur Kenntnis d. struktur. und min. Eigentüml. d. granit. Gesteine d. Zinnerzlag. v. Cornwall. N. Jahrb. f. Min. 1909, B. Bd. 28/1—49. Rogers, Die Minerale d. Pegmatitgänge v. Rincon, San Diego. Ref. Zeitschr. f. Krist. 52/173, vgl. Schaller, Lit. 8; Hidden, Zeitschr. f. Krist. Kunz, Aubury, Gems, Jewelers Materials and Ornamental Stones of California. San Francisco 1905, Mining Bureau. Bramall u. Harwood, Tourmalinization in the Dartmoor granite. Min. Mag. 1925 XX/319. Scharizer, Über d. chem. Konst. d. versch. Glimmer d. Pegm. v. Schüttenhofen. Zeitschr. f. Krist. 1888, 13/449 u. Lit. I. c. 3, Zeitschr. f. Krist. 1889, 15/337. Cissarz, Übergangslagerstätten innerh. d. intrusiv-magmat. Abfolge I. Zinn-Wolfram- u. Molybdänformationen. N. Jahrb. Min. 1928, B. Bd. 56.

Vgl. auch: Labuntov (Altai), Ref. N. Jahrb. Min. 1927, I/335; Jaros (Puclice), N. Jahrb. f. Min. 1928, I/306; Barret (Orvault), Bull. Soc. Min. fr. 1878. Bowman (Haddam Neck), Zeitschr. f. Krist. 1902, 37, 97—120; Landes (South Dakota. Min.), Amer. Min. 13, 1928, S. 543 u. 549; Baur, Edelsteinkunde. Leipzig 1909, 458—464; Dewey, The Mineralzones of Cornwall. Proc. geol. Assoc., London 1925, 36/107; Scrivenor, The Granit and Greisen of Crigga Head. Quart. Journ. 59, 1903; Grubermann-Hezner (Piz Cotschen), Züricher nat. Ges. 1904, 49/376; Watson (Stone Mt.), Journal of Geol. 1902, 10/182; Smyth, ebda. 1902/377.

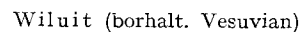
e) Das Vorkommen der Bormineralien (Auszug)



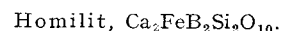
Axinitbildung. Zambonini (Biella, Drusen), Zeitschr. f. Krist. 40, 1905. — Barrow u. Thomas (Cornwall), N. Jahrb. 1909, II, 205. — Steinwachs (Silbach), Centrbl. Min. 1929, 107. — Lüdecke (in Diabaskontakt: Treseburg, Andreasberg, Wormketal), Zeitschr. Nat. Ver., Halle 1889, 162. — Mügge (Silbach), Centrbl. Min. 1910, 530. — Dölter, (Monzoni in Gabbro), Tschem. Min. Petr. Mitt. 1904, 23/100. — Fromme (Köhlerloch, Kalklinse in Gabbro), Tschem. Min. Petr. Mitt. 28/310. — Aarvold, (Kristiania), N. Jahrb. f. Min. 12, I/38. — Fakuchi (Obira), Zeitschr. f. Krist. 52/421. — Hessenberg (Scopi), Senkenb. Nat. Ges. 1862, IV/207. — Woda, (Obira in Japan mit Epidot in Kalk), Zeitschr. f. Krist. 34/220, 43/291; N. Jahrb. 1928, Ref. 49. — Twelvetrees u. Petterd (Dundas, Tasman), Zeitschr. f. Krist. 45/313. — Schaller, (San Diego, Amador Co), Zeitschr. f. Krist. 48/148—157. — Lacroix (Limur, Pyr.), Zeitschr. f. Krist. 35/635, 37/192. — Lacroix (Maharitra) Min. Madag. I. — Walker-Parsons (Ontario Timmins), N. Jahrb. Min. 1926, I/245. — Kréjčí (Pisek), N. Jahrb. Min. 1928, 175. — Lodocnikov, N. Jahrb. Min. 1928, I/176. — Bindemittel von Kontaktmineralien: Brouwer, Centrbl. Min. 1918, 304, Studien über d. Kontaktmet. in Niederl. Ostindien u. a.



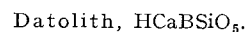
Lacroix (Maharitra), Zeitschr. f. Krist. 48/545. — Petterd (Tasmanien), Zeitschr. f. Krist. 45/313. — Wada, Tsada (Obira, Japan), Zeitschr. f. Krist. 43/491. — Kupferbürger (La Sirena), Amer. Min. 1925, 10/14. — Kratzert (Guadalkazar), Centrbl. Min. 1922, 561. — Königsberger (Aarmassiv), Centrbl. Min. 1905, 377. — Schuster (Scopi), Tschem. Min. Petr. Mit. 1883, 5/397. — Fakuchi (Tamura), Zeitschr. f. Krist. 52/421.



Wherry-Chapin: Borsäure im Vesuvian. Journ. Chem. Soc. 1908, 30, S. 1686.

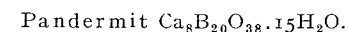


Brögger, Zeitschr. f. Krist. 16 II, 134—158 (Stockö).

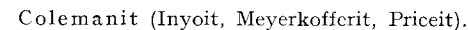


Fakuchi (Nakagoya, Tamura), Zeitschr. f. Krist. 52/422. — Morton (N. Jersey), Amer. Min. 13/120. — Klockmann, Lehrb. d. Min. 1922, 613. — Mit Prehnit, Zeolithen: Popoff (Karadagk), Zeitschr. f. Krist. 32/304. — Andersen (Tokolbin N. S. W.), Zeitschr. f. Krist. 42/391. — Fromme (Kunstmannstal), Min. d. Brockengeb. 1927, 151. — Eakle, (Port Point), 1903, Zeitschr. f. Krist. 32/591. — Grinev (Krim, Berg Khyr), N. Jahrb. 1927, I/323. — Goodschild (Schottland), Zeitschr. f. Krist. 45/305. — Lüdecke (Andreasberg), Brögger (Überzg. auf Homilit). — Drusenmineral in Melaphyr: Lüdecke (Schneidemüllerskopf), Zeitschrift f. Krist. 10/196. — Riechelmann (Seiser

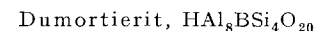
Alp), ebda. 12/436. — Osann (Lake Superior), Zeitschr. f. Krist. 24/543. — Kratochvil (Čáslav), N. Jahrb. f. Min. 1928, 49. — Tschirwinsky (Maschek-Berg), N. Jahrb. 1913, I. 38 Kontaktmineral Bindemittel: Busz (Dartmoor), 36/519. — Slavik (Listic), Centrbl. Min. 1903, 229 u. a.



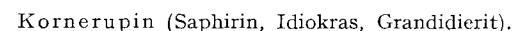
Linck (Sultan Tschair), Centrbl. f. Min. 1923, 193—200. — Schlüter, Pandermitvorkommen v. Sultan Tschair, 1928, Halle, Verlag Knapp.



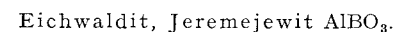
Foshag (Death Valley), Amer. Min. 1924 9, 8—13 (Priceit) ebda S. 11—13. — Gale, Engin. Min. Journ., 1921 (112) S. 524. — Schaller (Death Valley), U. S. Geol. Survey 1916, Bull. 610/35—55. — Poitevin-Ellsworth (Hillsborough, Canada), Canada Geol. Surv. 1921, Bull. 32 Nr. 39. — Niggli-Fäsy (Auszug), Zeitschr. f. Krist. 60, S. 165. — Hintze's Handbuch (Linck) 1922, 20. Lief., S. 173—184 u. a.



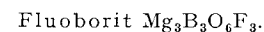
Peck (Limerick Canyon, Nevada), Amer. Min. 1926, 11/96—101. — Fairbanks (ebda.), 1926, Amer. Min. 11/93—96. — Lacroix (Madagaskar-Saovina), C. r. 1926, 183/405—408. — Schaller (Arizona, Californ.), Zeitschr. f. Krist. 41/23. — Hugi u. Hirschi (Bergell), N. Jahrb. 1926 II/336, Schw. Min. Mitt. 1925 5/251. — Rosicky (Moravsky), N. Jahrb. f. Min. 1926 II/336. — Kratochvil (Hurky), N. Jahrb. 1928, 308. — Rössler (in Tonen Böhmens), Zeitschr. f. Krist. 36/262. — Rimann (Cobacabana, Rio de Janeiro), Centrbl. f. Min. 1914, 615. — Wittich-Kratzert (Guadalkazar), Centrbl. f. Min. 1921, 648. — Vgl. Bull. by the Mackay School of Mines Staff, Univ. of Nevada Bull. 2, Vol. 22, 1928 u. a. — Tetzner-Edelmann (Waldheim) Ergz. Frenzel Lex. 1927.



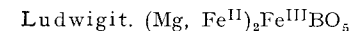
Lacroix et de Gramont, C. r. 186, 1919 I, 857—861.



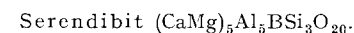
Websky (Zeitschr. f. Krist.), 10/293, 1895, N. Jahrb. 1884 I, 1—17 (Berg Sektuj in Daurien).



Geiger (Norberg, Pallgruvan), Geol. För. Förh., Stockholm 1926, 48, S. 85.



Zepharovicz (Morawicza, Banat), Zeitschr. f. Krist. 1879 3/101. — Schaller (Philipsburg, Montana), Zeitschr. f. Krist. 1911, 48/545. — Schaller u. Butler (Utah), N. Jahrb. Min. 1920 S. 16. — Shannon (Lemhi Co, Idaho u. Hol-Kol-Mine, Korea), N. Jahrb. Min. 1923, II/327. — Flink (Langban) Pinakolith: Zeitschr. f. Krist. 18/361. — Eakle (Riverside, Calif.) Vonsenit: Amer. Min. 1920, 5/141. — Lost River, Alaska, Lincoln Co, Nevada. Vgl. Niggli-Fäsy, Zeitschr. f. Krist. 60/175 bis 177 (Auszug). — Edwards (Prov. Yauli, Anden, Peru), Amer. Journ. of Sc. 1924, VII/486. Kontaktmineral auf Magnetitlagern.



Prior u. Coomáraswámy (Gangapitya, Ceylon), Zeitschr. f. Krist. 1906, 41/411 u. 39/84. (In kontaktmetamorphem Kalk). — Warren (N. York), Amer. Min. 14/104.

Szajbelyit. HMgBO_3 .

Koch (Rézbanya), Zeitschr. f. Krist. 1890, 17/505. — Gillson u. Shannon (Lincoln Nevada), Amer. Min. 1925, 10/137—139. Slavik (Ungarn): Zeitschr. f. Kr. 60, 162—170.

Camsellit. $\text{HMg}(\text{B,Si})\text{O}_3$.

Eakle, Amer. Min. 1925, 10/100 (Californ. Bolinas Ray). — Penfield, 1888, Amer. Journ. of Sc. 36 323. — Poitevin-Ellsworth (Brit. Colomb. Douglas Lake), 1921, Trans. Rog. Soc. Canada 15/1—8. 1921. — Schaller, Amer. Min. 1928, 13/230 viell. identisch mit Szajbelyit. (In Serpentin, Dolomiten).

Sussexit $\text{H}(\text{Mg,Mn,Zn})\text{BO}_3$.

Brush (Franklin Furnace), N. Jahrb. Min. 1869/83. — Penfield, Poitevin-Ellsworth (Franklin-Furnace, N. Jersey), Amer. Min. 1924, 9/188, ebda. 13/323.

Rhodizit $\text{KAl}_2\text{B}_3\text{O}_8$.

Kalugin (Sarapulka), Zeitschr. f. Krist. 15/550 (auf Rubellit). — Klein, N. Jahrb. f. Min. 1891, I. 77. — Lacroix, C. R. 1909, 146/886 (Bity Magaskar mit Spodumen). — Linck-Hintze, Handb. 1921, I. 18, Folge S. 103.

Manandonit $\text{H}_{24}\text{Li}_4\text{Al}_{14}\text{B}_4\text{Si}_3\text{O}_{53}$.

Lacroix (Androkombi, Madagaskar), Bull. soc. fr. min. 1912, 35/223. Min. Madag. I. 481.

Hambergit HBe_2BO_4 .

Brögger (Helgeråen), Zeitschr. f. Krist. 16, II/67 (mit Zeolithen). — Lacroix. (Imalo) N.-J. 1915, I. 36; ebda. I, II II. 336.

Hyalotekit $\text{H}(\text{Pb,Ba,Ca})_4\text{BSi}_6\text{O}_{18}$.

Nordenskjöld (Långban), Zeitschr. f. Krist. 2/306; ebda. 1/56.

Paigeit-Hulsit (wasserh. Fe,SnBorat).

Schaller (Brooks Mts., Alaska), 1911, Zeitschr. f. Krist. 48/1—15 — Knopf.

Nordenskjöldin CaSnB_2O_6 .

Brögger (Gr. Arö), Zeitschr. f. Krist. 16, II/61 (mit Homilith vor Analcim).

Warwickit (Enccladit) $6 \text{MgOFeOTiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$.

Shepard (Edenville), Amer. Journ. of Sc. 1838, 34/313 u. 1839, 36/85. — Hunt. Amer. Journ. of Sc. 1851, 11/352.

Melanocerit, Karyocerit (fluor- u. borh. Silikate der selt. Erde (Zr,Th,Ce)).

Brögger (Gr. Arö), Zeitschr. f. Krist. 16 II, 476 (früh ausgeschieden) und 482 (vor Astrophyllit).

Tritomit, Capellenit (fluor- u. borhalt. Silikate d. selt. Erden (Zr,Th,Ce)).

Brögger (Låven, Stokö), Zeitschr. f. Krist. 16, II/48 (vor Zeolithe). — Cappelinit (Kl. Arö), Zeitschr. f. Krist. 16 II/462.

Avogadrit $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$.

F. Zambonini (Vesuv, Sublimat), Acc. Lincei Ser. 6 III, 644—649, 1926.

Borazit (Stassfurtit) $2\text{MgB}_4\text{O}_{13}\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgCl}_2$.

Vgl. Linck-Hintze, Handb. I. Bd., 1921, 19. Lief. 126—128. — Mügge (Umw. Pt.), Ak. d. Wiss. Gött. 1919, S. 78. — Rosenbusch-Mügge, Physiographie 1927, Bd. I, 2. S. 37—40. — Rinne (FeGehalt), N. Jahrb. f. Min. 1900, II 108. — Brunhöver, Diss. Halle 1916 S. 28.

Pinnoit $(\text{MgBO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.

Staute, Ber. d. chem. Ges. 1884, 17/1584 (Stassfurt) mit Kainit. — Riemann, N. Jahrb. f. Min. 1914, I/193.

Sulfoborit $2\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Linck-Hintze, Handbuch 1922, 20. Lief. 193—196. Vgl. Amer. Min. 14/103 (neue Borate).

Ulexit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Gale, Mining Met. Ing. 1926, 73/449 u. Noble, U. S. Geol. Surrey 1926, 785. — Foshag (Sterling Calif.), Amer. Min. 1918 3/35. — Chamberlin (Chile), Journ. of Geol. 20, 1912, S. 763. — Walker (Hillsborough, Canada), Univ. Toronto Geol. Ser. 1921 54.

Borax Kernit.

Vgl. Hintze-Linck, Handb. 1921, Bd. I, 19. Lief., 153. Noble, U. S. Geol. Surrey 1926, 785 (45). — Schaller (Los Angeles, Kernit) Amer. Min. 1927 12/24, — Sborgi-Meccani, Atti R. Acc. dei Lincei Roma 1917 (5) 24 I. 443.

Larderellit $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_9 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

d'Achiardi (Toscana), Zeitschr. f. Krist. 1902 35/520 (in Lagunen).

Lüneburgit $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,77\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Biltz u. Markus, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1912, 77/124—130, Diss. Üb. d. Verbr. d. bors. Salze in Kalilager (Vorkommen in älteren deszendenten, nicht posthumen Lagern), Zeitschr. anorg. Chemie 1911, 72/302.

Cahnit $\text{H}_4\text{Ca}_2\text{BASO}_8$.

Palache-Baur (Franklin, N. Jersey), Amer. Min. 1927, 12/149.

Nachtrag.

F. Machatschki findet in einer soeben veröffentlichten Arbeit „Die Formeleinheit des Turmalins, Zeitschr. f. Krist. 70 S. 211—234 (1929) drei Moleküle in der Elementargitterzelle. Diese Moleküle lassen sich meinen Untersuchungen nach auf die Formeln $\text{H}_3\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{20,5}$ und $(\text{H}_1\text{Na})_3\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{20,5}$ bringen (vgl. auch Centrbl. f. Min. 1926 S. 376—378).