

Geochemische Untersuchungen an Mineralien der Crichtonit-Gruppe aus alpinen Zerrklüften

Autor(en): **Stalder, H.A. / Bühler, Ch.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **67 (1987)**

Heft 1/2

PDF erstellt am: **23.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-51590>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

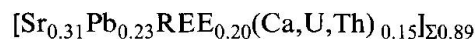
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Geochemische Untersuchungen an Mineralien der Crichtonit-Gruppe aus alpinen Zerrklüften*

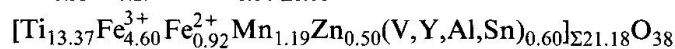
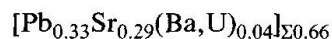
von H. A. Stalder¹ und Ch. Bühler²

Abstract

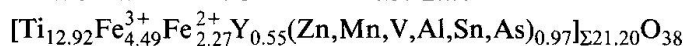
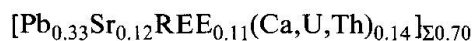
Minerals from the crichtonite-group have the general formula $AM_{21}O_{38}$. New findings of chrichtonite, senaite and REE-free davidite from alpine fissures (Switzerland and Italy) have the following composition as determined by electron microprobe (compare table 4):



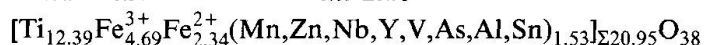
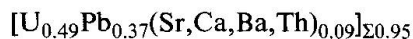
Crichtonite, Wannigletscher, Binn, VS



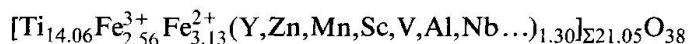
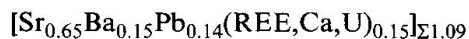
Senaite, Collonges, VS



Senaite, Wannigletscher, Binn, VS



Davidite, Pizzo Cervandone, Devero, Italy



Crichtonite, Selva, Tavetsch, GR

Most of the minerals are members of complex solid solution series. Ti and Fe are dominant on the M-position but also Y, Mn, Zn, V and Al can be attributed to this site. The low contents of As, Nb and Sn are related to the geochemical environment. Lattice parameters of the crichtonite-minerals investigated are determined by single-crystal methods.

Keywords: Crichtonite minerals, chemical composition, lattice parameter, alpine fissures, Switzerland.

* Professor Ernst Niggli zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ Naturhistorisches Museum, Bernastr. 15, CH-3005 Bern.

² Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, Baltzerstr. 1, CH-3012 Bern – zurzeit Dept. of Civil Engineering, Stanford University, Stanford Calif. 94305, USA.

Einleitung

Die ersten Kristalle der Mineralart, welche der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat, wurden 1788 von Baron J.L. de Bournon entdeckt. Es waren Proben, die aus einer alpinen Zerrkluft stammten, die in der Nähe von Bourg-d'Oisans, Isère, Frankreich, liegt. Seine sorgfältigen morphologischen Untersuchungen publizierte de Bournon aber erst 1813 – nach der Französischen Revolution (nach Angaben in HEY et al., 1969). Der neuen Art gab er den Namen Crichtonit, zu Ehren von Alexander Crichton, Arzt des russischen Zaren. Alle wissenschaftlichen Untersuchungen, die in bezug auf die Mineralart Crichtonit (s.str.) bis heute unternommen worden sind, wurden an Kristallen der Sammlung de Bournon gemacht. Proben davon werden heute in Paris (LACROIX, 1901), London (HEY et al., 1969) und Washington (GREY et al., 1976) aufbewahrt. Erst nachdem die Kristallstruktur von Crichtonit bestimmt war (GREY et al., 1976, GREY und LLOYD, 1976), wurde es möglich, die enge Verwandtschaft von Crichtonit, Senait und Davidit (GATEHOUSE et al., 1979) aufzuzeigen und

vier neue Mineralarten, Landauit (GREY und GATEHOUSE, 1978), Loveringit (GATEHOUSE et al., 1978), Lindsleyit und Mathiasit (HAGGERTY et al., 1983), in die gleiche Mineralgruppe einzuordnen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die sieben Mineralarten der Crichtonit-Gruppe. Die weitere Diskussion bezieht sich durchwegs auf die kristallstrukturell erarbeitete allgemeine Formel $AM_{21}O_{38}$ (A = grosse Kationen, M = kleine Kationen).

Die ersten Crichtonit-Kristalle stammten aus einer alpinen Mineralkluft. Abgesehen vielleicht von den Senaiten der Typlokalität dieser Art nahe Diamantina, Brasilien, haben alle seither in der Literatur ausführlich beschriebenen Proben dieser Mineralgruppe keine Beziehungen zu alpinotypen Mineralklüften. Es sind vor allem Mineralbildungen aus Pegmatiten (Senait; Davidit – zum Beispiel MOSSMAN 1985; Landauit) sowie gesteinsbildende Mineralkomponenten aus ungewöhnlichen plutonischen Gesteinen (Loveringit) oder gar Mineralien aus dem oberen Mantel (Lindsleyit, Mathiasit).

Das heisst nun aber nicht, dass in alpinen Zerrklüften keine Mineralien der Crichtonit-

Tab. 1 Mineralien der Crichtonit-Gruppe mit der allgemeinen Formel $AM_{21}O_{38}$.
Kristallklasse $C_{3i} = \bar{3}$, Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 3$ (hex.).

Name	A-Kationen	M-Kationen	a_0 (Å)	c_0 (Å)	Referenz
Crichtonit Isère	Sr – Pb, SEM, Ca	Ti, Fe Mn V, Cr, Y	10.374(3)	20.746(6)	Grey et al. 1976
Senait Diamantina	Pb – Sr, Ca, SEM	Ti, Fe Mn V, Y, Cr	10.393(2)	20.811(5)	Grey und Lloyd 1976
Senait-Zn-Y Colorado	Pb, Na Ba –	Ti, Fe Zn, Y-Gruppe* Mn, Nb, Sn, Zr	10.448(2)	21.036(5)	Foord und Sharp 1984
Davidit Arizona	SEM, (U) Ca Th, Sr, Pb	Ti, Fe – Y, Mg, Cr, Al	10.376(4)	20.910(9)	Gatehouse et al. 1979
Landauit Baikal	Na K, Pb –	Ti, Fe, Zn Mn Nb, Zr	10.366(7)	20.77(1)	Grey und Gatehouse 1978
Loveringit W-Australien	Ca, SEM – –	Ti, Fe, Cr Mg, Zr Al, V, Mn	10.337(6)	20.677(12)	Gatehouse et al. 1978
Lindsleyit Südafrika	Ba, Sr – Ca, K, Na, SEM	Ti, Cr, Fe Mg, Zr Al, Nb	10.37	20.52	Haggerty et al. 1983
Mathiasit Südafrika	K Ca, Sr, Ba Na, SEM	Ti, Cr, Fe Mg, Zr Nb	10.35	20.58	Haggerty et al. 1983

Aufzählung der Kationen nach abnehmendem Gehalt A: 1. Reihe = >0.3
2. Reihe = $0.1 - 0.3$
3. Reihe = $0.02 - 0.1$

M: 1. Reihe = >2
2. Reihe = $0.5 - 2.0$
3. Reihe = $0.03 - 0.5$

* Y-Gruppe = Y und Reihe der SEM mit kleinen Ionenradien

Tab. 2 Mineralien der Crichtonit-Gruppe aus alpinen Zerrklüften.

Mineralart Nr. NMBE Literatur	Kristalle	Paragenese	Nebengestein	Fundort	Finder
Crichtonit De Bournon 1813 Grey et al. 1976	Steile Rhomboeder mit Basis, bis 8 mm lang	Quarz, Chlorit, Anatas (?)	?Aplit	Bourg d'Oisans, Isère, Frankreich	Entdeckt 1788 (!)
Crichtonit A 8836 (u.a.m.) Niggli u. Monn 1978	Dicktafelig bis länglich bis 12 mm Tafel- durchmesser	Quarz (farblos) Adular, Anatas, Chlorit	Muskovit-Pegmatit und Muskovitgneis Tavetscher Zwi- schenmassiv	Selva, Tavetsch, GR	Rob. Monn Au-Wädenswil 1971
Senait B 4203	Isometrisch, bis 5 mm Durch- messer	Heller Rauch- quarz, Turmalin, Synchisit, Rutil, Anatas, Hämatit, Hellglimmer	Zweiglimmergneis der Monte Leone- Decke	Wannigletscher, Binntal, VS 659.9/130.45	Th. Mumenthaier, A. Frey, Ch. Margot, 1984 (und andere)
Crichtonit B 3438	grobkristalline Kruste zwischen Quarz (Unterlage) und Titanit	Quarz (leicht bräunlich), Ti- tanit, Chlorit	Zweiglimmergneis der Monte Leone- Decke	Wannigletscher Binntal, VS 659.8/131.17	F. Guénot, Serrières, 1982
Senait/Crichtonit B 888 Graeser et al. 1979	Isometrisch, bis 2 mm Durchmesser	Quarz (farblos) Albit	Konglomerat (schistes lie- de-vin) Perm	L'Au d'Arbignon bei Collonges, VS	N. Gay, Martigny, 1978
Davidit B 3692	Isometrisch, bis 2 mm Durchmesser	Dunkler Rauch- quarz, Rutil, Chernovit, Häma- tit	Zweiglimmergneis der Monte Leone- Decke	Pizzo Cervandone, Alpe Devero, Ita- lien	G. Gaspari, Crodo bei Domodossola, Italien, 1982
Crichtonit/Senait 6546 Soom 1986	Tafelig, bis 1 mm gross	Einschl. in ska- lenoedr. Calcit daneben Quarz, Albit	Sericitgneis (Altkristallin des Aarmassivs)	"Steinbruchgraben" Baltschiedertal, VS	Coll. Edm.v. Fellen- berg, ca. 1890 ge- funden.

Gruppe mehr gefunden worden sind. Es dauerte jedoch fast 200 Jahre, bis sich nach de Bournon (und Drapiez 1818 – leider sind keine seiner Proben erhalten geblieben; Angabe von HEY et al., 1969) ein neuer Fund einstellte. Ein solcher glückte 1971 dem Strahler C. Monn in einer Kluft bei Selva, Tavetsch, GR. Die relativ grossen und sehr schön ausgebildeten Kristalle wurden von NIGGLI und MONN (1978) vorgestellt. Seither haben Stalder (in GRAESER et al., 1979) und SOOM (1986) zwei weitere Mineralvorkommen kurz beschrieben. Das erste liegt in der Nähe von Collonges, VS, das zweite im Baltschiedertal, VS. In den letzten Jahren ka-

men weitere Funde aus der Region Binntal (VS) – Pizzo Cervandone (Italien) hinzu. Tabelle 2 vermittelt einen Überblick über alle Funde von Mineralien der Crichtonit-Reihe aus alpinen Zerrklüften, soweit die Autoren davon Kenntnis erhielten.

Die Mineralien wurden alle zuerst routinemässig mittels Röntgen-Pulver-Aufnahmen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Zugehörigkeit eines Minerals zur Crichtonit-Gruppe relativ rasch erkannt werden kann, dass es aber unmöglich ist, die Mineralien innerhalb einer Gruppe voneinander zu unterscheiden.

Die von de Bournon abgebildeten Crichto-

Abb. 1 Crichtonitkristalle von Bourg-d'Oisans, Isère, F. Kristallzeichnungen von de Bournon (aus HEY et al., 1969).

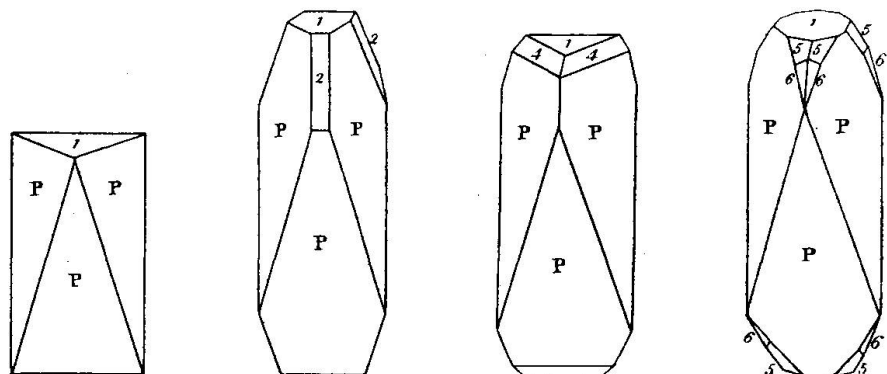




Abb. 2 Crichtonitkristall mit Quarz, Selva, Tavetsch, GR. Der Habitus des Kristalls wird dominiert durch ein steiles Rhomboeder und die beiden Basisflächen, die einen Durchmesser von 12 mm aufweisen. Fund 1971 von C. Monn. Foto P. Vollenweider. NMBe-A 8836.



Abb. 3 Verzwillingter Senaitkristall zwischen Albit und Quarz. L'Au d'Arbignon bei Collonges, VS. Rechts ist eine grosse Basisfläche, alle andern Flächen sind mehr oder weniger steile Rhomboeder. Grösster Durchmesser des Kristalls = 1 mm. Fund 1978 von N. Gay. Foto H. Mühlethaler. NMBe-B 888.



Abb. 4 Senaitkristalle vom Wannigletscher, Binnental, VS. Die Kristalle haben einen «würfeligen» Habitus, beim rechten Kristall ist eine (dreieckige) Basisfläche fotografisch besonders sichtbar gemacht. Durchmesser des grössten Kristalls = 3 mm. Fund 1984 von Th. Mumenthaler. Foto P. Vollenweider. NMBe-B 4203.

nit-Kristalle zeichnen sich durch die Dominanz eines steilen Rhomboeders und das regelmässige Vorkommen der Basis aus (Abb. 1). Die Kristalle besitzen einen ausgesprochen länglichen Habitus und sind zum z. T. sehr formenreich (HEY et al., 1969). Alle neuen Funde entsprechen kaum dieser Morphologie. Ein steiles Rhomboeder ist zwar z. T. vorherrschend, doch infolge der grossen Basis ist der Habitus als tafelig, dicktafelig oder isometrisch zu bezeichnen (Selva, Abb. 2, Collonges, Abb. 3); formenreich sind die Kristalle aber ebenfalls. Am Wannigletscher (B 4203) und am Pizzo Cervandone ist das vorherrschende Formelement ein Rhomboeder, das einen würfelförmigen Habitus verursacht (Abb. 4). Die derartigen Kristalle haben oft leicht gebogene Flächen und sind korrodiert. Kleine, scharf begrenzte, dreieckige Basisflächen kommen vor, fehlen aber häufig.

Geochemische Untersuchungen

Die geochemischen Untersuchungen erfolgten mit der Elektronen-Mikrosonde (ARL-SEMQ) des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Bern. Vor der quantitativen Analyse wurde ein qualitatives EDS-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte die Vielzahl der Elemente in den Proben auf. Die grosse Anzahl der quantitativ zu analysierenden Elemente, welche mit reinen Oxiden standardisiert wurden, konnte nicht in einem Arbeitsgang gemessen werden. Aus diesem Grunde konnten auch Matrixeffekte (Bence-Albee-Korrektur) nicht direkt beim Messen korrigiert werden. Die Korrekturen erfolgten nach Abschluss der Messungen mittels eines institutsinternen Programms (GUBSER und SOMMERAUER, 1977) auf dem Universitäts-Grossrechner.

Alle angegebenen Analysen-Werte (Tab. 3 und 4) entsprechen dem Durchschnitt einer Doppelbestimmung.

Systematisch geprüft wurden weit mehr Elemente, als in der Analysentabelle angegeben sind. Einige Elemente, die punktuell z. T. höhere Beträge ausmachten und offensichtlich von Verunreinigungen stammen, betreffen vor allem Si, Na, aber auch Zr, Mg und Cr. Die entsprechenden Analysen wurden nicht weiter verarbeitet und werden hier nicht angegeben.

SARP et al. (1981) haben ein komplexes,

Rhenium-reiches Mineral der Crichtonit-Gruppe beschrieben, von dem sie annehmen, dass es aus dem alpinen Raum stammt. Bei allen untersuchten Mineralien wurde deshalb gezielt Rhenium gesucht – allerdings ohne jeden Erfolg.

Weil die Mineralien der Crichtonit-Gruppe vor allem durch die grossen «A-Kationen» charakterisiert sind, wurden neben Sr, Pb, SEM (= Seltene Erden Metalle, englisch REE), U, Th, Ca, Ba auch systematisch nach Na und K geprüft. Einige Na-Nachweise stammen offensichtlich von Einschlüssen (siehe oben). Kalium konnte dagegen in allen Mineralien in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden: Beide Mineralien vom Wannigletscher enthalten durchschnittlich 0.01 Gew.-% K, das Mineral von Collonges noch weniger, dasjenige vom Pizzo Cervandone aber 0.03.

Nicht systematisch wurde nach drei Elementen gesucht, die mit grosser Wahrscheinlichkeit in kleinen Mengen hätten nachgewiesen werden können: Sc, Hf und Co.

Ein Problem bildet die Wertigkeit des Eisens. Für die Analyse von Selva liegt eine direkte Bestimmung der Wertigkeiten vor (Mössbauer-Spektrum), für jene von Isère haben GREY et al. (1976) eine indirekte Bestimmungsmethode angewandt. Sie haben die Kristallstrukturbestimmung als Grundlage genommen und das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis so gewählt, dass die 21 Positionen für die kleinen M-Kationen voll besetzt werden können. Das Eisen der neuen Mikrosonde-Analysen ist durchwegs als Fe_2O_3 angegeben (Tab. 3). Für die Berechnung der Platzbelegung im Kristallgitter (Tab. 4) wurde aber berücksichtigt, dass nicht alles Eisen dreiwertig ist. Fe^{3+} ist allerdings vorherrschend, dies ergibt sich zwingend bei der Anwendung der Berechnungsmethoden von GREY et al. (1976). Zudem ist festzustellen, dass in den alpinen Mineralklüften immer ein relativ hoher Oxidationsgrad vorhanden war (Vorkommen von Hämatit). Das Verhältnis

$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$ konnte nach Überschlagsrechnungen im Sinne von Grey für die Analysen von drei Vorkommen mit 0.33 eingesetzt werden, für den Fund von Collonges musste entsprechend ein Wert von 0.167 gewählt werden.

In den neuern Arbeiten über Mineralien der Crichtonit-Gruppe wurde der Diskussion der SEM-Elemente immer besondere Beachtung geschenkt (z. B. CAMPBELL und KELLY, 1978;

Tab. 3 Mikrosondeanalysen (Gewichtsprozent) von Mineralien der Crichtonit-Gruppe aus alpinen Zerrklüften.
Bei allen neuen Analysen ist das Eisen als Fe^{3+} berechnet.

	Wannigletscher (Th. Mum.) B 4203					Wannigletscher (F. Guénot) B 3438					Collonges (N. Gay) B 888					Pizzo Cervandone (G. Gaspari) B 3692					Selva (Ober- hänsl)	Isère Gray et al. 1976
	1	5	3	4	5	1	3	4	5	2	3	2	4	5	1	2	3	5				
TiO_2	51.40	55.44	56.10	55.44	56.38	58.40	58.77	60.85	50.97	50.73	50.48	51.12	61.38	60.49	50.97	50.73	50.48	51.12	61.38	60.49		
Fe_2O_3	28.52	27.12	28.89	29.16	27.98	25.09	25.79	22.53	28.70	29.31	29.41	27.90	11.17	21.14	28.70	29.31	29.41	27.90	11.17	21.14		
FeO	0.22	0.12	0.11	0.16	0.18	0.16	0.16	0.09	0.18	0.19	0.21	0.20	12.28	8.18	0.18	0.19	0.21	0.20	12.28	8.18		
Al_2O_3	1.11	1.06	1.29	1.16	1.16	1.37	1.40	1.31	1.01	0.95	1.06	0.99	0.10	0.02	1.01	0.95	1.06	0.99	0.10	0.02		
V_2O_5	1.13	1.12	0.86	1.03	0.70	4.78	4.81	4.50	1.13	1.02	1.04	1.07	0.45	0.61	1.13	1.02	1.04	1.07	0.45	0.61		
MnO	1.34	1.50	1.01	0.87	0.84	2.23	2.23	2.31	1.09	1.15	1.20	1.09	0.90	2.78	1.09	1.15	1.20	1.09	0.90	2.78		
ZnO	0.04	0.39	0.63	0.17	0.15	0.06	0.06	0.06	0.66	0.93	1.07	0.66	1.37	-	0.66	0.93	1.07	0.66	1.37	-		
As_2O_5	0.81	0.19	0.33	0.03	3.55	0.13	0.15	0.36	1.31	1.49	1.22	1.87	0.20	-	1.31	1.49	1.22	1.87	0.20	-		
Nb_2O_3	0.20	0.19	0.63	0.17	0.15	0.13	0.15	0.36	0.88	0.88	1.12	0.31	-	-	0.88	0.88	1.12	0.31	-	-		
SnO_2	3.37	3.00	3.33	3.03	3.55	1.61	1.48	1.31	1.53	1.36	1.12	1.27	2.50	0.21	1.53	1.36	1.12	1.27	2.50	0.21		
Y_2O_3	-	-	0.041	0.041	0.041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Versch.	-	-	0.041	0.041	0.041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
CaO	0.11	0.16	0.10	0.16	0.11	-	-	-	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.06	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.06		
SrO	0.52	0.77	1.85	2.05	1.30	1.54	1.53	1.87	0.21	0.22	0.31	0.26	3.67	4.17	0.21	0.22	0.31	0.26	3.67	4.17		
BaO	-	-	-	-	-	0.26	0.26	0.29	0.16	-	-	-	1.23	-	0.16	-	-	-	1.23	-		
PbO	4.03	3.54	2.38	3.57	2.24	4.21	4.24	3.83	4.47	4.27	4.56	3.91	1.73	0.78	4.47	4.27	4.56	3.91	1.73	0.78		
UO_2	1.84	0.31	2.50	0.37	1.24	-	0.10	0.17	6.06	6.67	6.38	7.82	0.403	-	6.06	6.67	6.38	7.82	0.403	-		
ThO_2	0.12	0.13	0.12	0.15	0.17	-	-	0.04	0.04	-	-	0.04	-	-	0.04	-	-	0.04	-	-		
La_2O_3	-	-	0.57	1.44	0.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ce_2O_3	0.82	1.02	0.29	0.71	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Versch.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Σ	95.58	95.87	100.03	99.47	97.43	99.84	100.98	99.52	98.48	99.26	98.15	98.61	99.26	99.51	98.48	99.26	98.15	98.61	99.26	99.51		

1) Die 0.04 Gew.-% betreffen CuO

2) Die 0.87 Gew.-% betreffen $\text{CoO} = 0.05$, $\text{NiO} = 0.09$, $\text{CuO} = 0.07$, $\text{ZrO}_2 = 0.10$, $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.46$ und $\text{HfO}_2 = 0.10$

3) U ist als U_3O_8 berechnet

4) Die 0.34 Gew.-% betreffen Dy_2O_3

5) Die 0.48 Gew.-% betreffen $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.15$, $\text{ZrO}_2 = 0.10$, $\text{HfO}_2 = 0.23$

6) Die 0.02 Gew.-% betreffen Nd_2O_3

Tab. 4 Kationen-Anteile berechnet auf die allgemeine Formel $A M_{21}O_{38}$. Verteilung $Fe^{2+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ für Selva und Isère nach Analyse bzw. Berechnung, für B 4203, B 3838 und B 3692 $Fe^{2+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+}) = 0.33$, für B 888 = 0.167.

	Wannigletscher (Th. Mum.) B 4203					Wannigletscher (F. Guénot) B 3438					Collonges (N. Gay) B 888					Pizzo Cervandone (G. Gaspari) B 3692					Selva	Isère
	1	5	3	4	5	3	4	5	2	3	4	1	2	3	5	1	2	3	5			
Ti ³⁺	12.61	13.25	12.92	12.90	13.19	13.23	13.17	13.71	13.23	13.17	13.71	12.44	12.32	12.32	12.48	12.44	12.32	12.32	12.48	14.06	13.40	
Fe ²⁺	4.66	4.32	4.44	4.53	4.37	4.74	4.82	4.23	4.74	4.82	4.23	4.67	4.75	4.75	4.54	4.67	4.75	4.79	4.54	2.56	4.69	
Fe	2.33	2.16	2.22	2.26	2.19	0.95	0.96	0.85	0.95	0.96	0.85	2.34	2.37	2.39	2.27	2.34	2.37	2.39	2.27	3.13	2.01	
Al	0.09	0.05	0.04	0.06	0.07	0.06	0.06	0.03	0.06	0.06	0.03	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.04	0.01	
V	0.24	0.22	0.26	0.24	0.24	0.27	0.28	0.26	0.27	0.28	0.26	0.22	0.20	0.23	0.21	0.22	0.20	0.23	0.21	0.09	0.12	
Mn	0.31	0.30	0.22	0.27	0.19	1.22	1.21	1.14	1.22	1.21	1.14	0.31	0.28	0.29	0.29	0.31	0.28	0.29	0.29	0.23	0.69	
Zn	0.32	0.35	0.23	0.20	0.19	0.50	0.49	0.51	0.50	0.49	0.51	0.26	0.27	0.29	0.25	0.26	0.27	0.29	0.25	0.31	-	
As	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.16	0.18	0.11	0.11	0.16	0.18	0.11	-	-	
Nb	-	-	-	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-	0.22	0.25	0.20	0.31	0.22	0.25	0.20	0.31	0.03	-	
Sn	0.03	0.02	0.08	-	-	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04	0.11	0.11	-	0.04	0.11	0.11	-	0.04	-	-	
Y	0.58	0.51	0.54	0.50	0.59	0.26	0.24	0.21	0.26	0.24	0.21	0.27	0.23	0.19	0.22	0.27	0.23	0.19	0.22	0.41 ¹⁾	0.03 ³⁾	
Versch.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	0.07 ³⁾	
ΣM	21.18	21.18	20.95	20.99	21.05	21.26	21.26	20.99	21.26	21.26	20.99	21.02	21.01	20.96	20.80	21.02	21.01	20.96	20.80	21.05	21.02	
Ca	0.04	0.06	0.03	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	
Sr	0.10	0.14	0.33	0.37	0.23	0.27	0.26	0.32	0.27	0.26	0.32	0.04	0.04	0.06	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.65	0.71	
Ba	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	-	-	-	0.02	-	-	-	0.15	-	
Pb	0.35	0.30	0.20	0.30	0.19	0.34	0.34	0.31	0.34	0.34	0.31	0.39	0.37	0.40	0.34	0.44	0.48	0.40	0.34	0.14	0.06	
U	0.13	0.02	0.17	0.03	0.09	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.44	0.48	0.46	0.57	0.44	0.48	0.46	0.57	0.03	-	
Th	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	
La	-	-	0.06	0.16	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.03	
Ce	0.10	0.12	0.03	0.08	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.03	
Versch.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03 ²⁾	0.01 ⁴⁾	
ΣA	0.73	0.65	0.83	0.95	0.72	0.64	0.64	0.67	0.64	0.64	0.67	0.93	0.92	0.95	1.00	0.93	0.92	0.95	1.00	1.09	0.85	

Im Abstract sind Durchschnittswerte der hier 1) Sc = 0.12; Ni und Cu je 0.02; Co, Zr und Hf je 0.01

verzeichneten Zahlen angegeben. 2) Dy = 0.03

3) Cr = 0.04; Hf = 0.02; Zr = 0.01

4) Nd = 0.01

HAGGERTY, 1983; FOORD und SHARP, 1984; MOSSMAN, 1985). Dazu eignen sich die alpinen Crichtonit-Mineralien nicht: Bei zwei Vorkommen war es auf der Mikrosonde überhaupt nicht möglich, Seltene Erden nachzuweisen (Collonges und Pizzo Cervandone). Am Wannigletscher konnte nur von einer Fundstelle (B 3438) ein «normaler» Gehalt an SEM festgestellt werden, an der andern merkwürdigerweise nur Ce, aber kein La (B 4203).

Röntgenographische Bestimmungen

Von allen untersuchten Proben existieren röntgenographische Pulveraufnahmen (Bradley-Kamera, $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung). Wie schon weiter vorne mitgeteilt, erlauben alle diese Filme, ein Mineral als der Crichtonit-Gruppe zugehörend zu identifizieren – mehr aber nicht. Aus diesem Grund wird darauf verzichtet, die vorliegenden Unterlagen zu publizieren.

In Ergänzung zu den geochemischen Untersuchungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer (Graphit-geladene $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus jeweils 20 automatisch zentrierten Reflexen (0012, 900, 446 und deren symmetrischen Äquivalenten) verfeinert. Die Fehler der Gitterkonstanten (in Klammern) beziehen

sich auf die letzte angegebene Stelle. Für Probe B 3438 (Wannigletscher – F. Guénot) sind zwei Kristalle untersucht worden, die sich in ihren Gitterkonstanten unterscheiden (Tab. 5).

Die Proben B 888 (Collonges) und B 3692 (Pizzo Cervandone) weisen meistens feinverzwillingte Aggregate auf. Bei hexagonaler Aufstellung besitzen die einzelnen Zwillingsindividuen eine gemeinsame c-Achse. Die gleichen Proben zeigen ausserdem stark verbreiterte Reflexe. Die Genauigkeit der Gitterkonstanten ist daher deutlich geringer.

Diskussion

Die Mineralien der Crichtonit-Gruppe haben ihren Namen nach dem vorherrschenden Element auf dem Gitterplatz A erhalten (vgl. Tab. 1). Bei der Benennung der alpinen Crichtonit-Mineralien ergibt sich nun die Schwierigkeit, dass der Gitterplatz A zuweilen von zwei Elementen ungefähr gleich stark belegt ist. Mit andern Worten, es sind kaum Endglieder der Crichtonit-Gruppe, sondern verschiedenartige Mischkristalle vorhanden, wobei allerdings nur drei Endglieder, nämlich Crichtonit, Senait und Davidit eine Rolle spielen. Die ungewöhnlichste Zusammensetzung weist das Mineral vom Pizzo Cervandone auf. In den Tabellen 2 und 5 ist es als Davidit bezeichnet. Davi-

Tab. 5 Kluftmineralien der Crichtonit-Gruppe mit der allgemeinen Formel $\text{AM}_{21}\text{O}_{38}$.
Kristallklasse $\text{C}_{3i} = \bar{3}$, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$, $Z = 3$.

Name	A-Kationen	M-Kationen	a_0 (Å)	c_0 (Å)	$V(\text{Å}^3)$	Abbildung
Crichtonit Isère, F. (Grey et al. 1976)	Sr - Pb, SEM, Ca	Ti, Fe Mn V, Cr, Y	10.374 (3)	20.746 (6)		1
Crichtonit Selva, GR	Sr Ba, Pb SEM, Ca, U	Ti, Fe - Y, Zn, Mn, Sc, V, Al, Nb				2
Crichtonit Wanni, VS (Guénot)	Sr Pb, SEM U, Ca	Ti, Fe Y V, Mn, Zn, Al	10.399 (2) 10.394 (2) (= 2. Mineralkorn)	20.959 (3) 20.938 (4)	1963.3 1958.9	-
Senait Wanni, VS (Mumenthaler)	Pb Sr, SEM Ca, U	Ti, Fe Y Zn, Mn, V, Al	10.397 (2)	20.938 (3)	1959.6	4
Senait-Cricht. Collonges, VS	Pb, Sr - Ba	Ti, Fe Mn, Zn V, Y, Al	10.394 (3)	20.956 (10)	1961.2	3
Davidit P. Cervandone, I.	U, Pb - Sr, Ca	Ti, Fe - Mn, Zn, Nb, Y, V, As, Al, Sn	10.455 (3)	21.098 (5)	1997.1	-

Aufzählung der Kationen nach abnehmendem Gehalt A: 1. Reihe = >0.3 2. Reihe = 0.1 -0.3 3. Reihe = 0.02-0.1
M: 1. Reihe = >2 2. Reihe = 0.5 -2.0 3. Reihe = 0.03-0.5

dit wird definiert als Mineral mit hohem Gehalt an SEM und U. GATEHOUSE et al. (1979) haben gezeigt, dass in den untersuchten Daviditen von Arizona, Norwegen und Australien die A-Position nur von SEM besetzt, Uran aber auf einer M-Position (= M1) zu finden ist. Im «Davidit» vom Pizzo Cervandone konnten überhaupt keine SEM nachgewiesen werden, und für U kommt als Gitterplatz nur die A-Position in Frage. Als zweites Element ist zudem relativ viel Pb auf dem gleichen Gitterplatz vorhanden.

Obwohl der Davidit vom Pizzo Cervandone einen relativ sehr hohen U-Gehalt aufweist, ist er nicht metamikt. Auch alle andern alpinen Crichtonit-Mineralien sind uranhaltig und doch nicht metamikt. Vermutlich hängt dies mit dem Alter der Mineralbildungen zusammen, sind doch alle untersuchten Proben von alpidischem (bzw. neo-alpinem) Alter, d.h. «nur» 12 bis 18 m.y.

Bei der rechnerischen Verteilung der Kationen auf die Gitterplätze ergibt sich die Schwierigkeit, dass für die A-Plätze eher zu wenig, für die M-Plätze aber eher zuviel Kationen vorhanden sind. Dies könnte bedeuten, dass ein Teil des Y, das immer vorhanden ist, partiell auch A-Positionen einnehmen kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass einige A-Positionen im Gitter überhaupt nicht besetzt sind – so wie dies GATEHOUSE et al., 1979 annehmen.

Neben den grossen Gehaltsunterschieden bei den A-Kationen sind die relativen Unterschiede im Gehalt der kleinen M-Kationen eher gering. Alle untersuchten Proben weisen ungefähr gleichbleibende Gehalte an Y, Mn, V, Zn und Al auf. Der hohe Mn-Gehalt in den Senaiten von Collonges ist dabei die einzige Ausnahme. Aus der Region Wannigletscher – Pizzo Cervandone, wo eine ausgesprochene positive As-Anomalie zu verzeichnen ist (GRAESER, 1965), konnten an Proben einer Fundstelle gut messbare As-Gehalte festgestellt werden (Pizzo Cervandone). Die gleichen Proben haben auch die höchsten Gehalte an Sn und Nb ergeben.

Die wichtigsten geochemischen und die kristallographischen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Crichtonit-Mineralien aus einer einzelnen alpinen Zerrkluft sich jeweils von jenen aus einer andern Kluft unterscheiden. Vorherrschend sind die Mischkristallanteile von Crichtonit (s.str.) mit Sr und Senait mit Pb, dazu

kommen z.T. kleine oder wesentliche Anteile von Davidit mit SEM und U. Bei den M-Elementen sind neben den in allen Crichtonit-Mineralien vorkommenden Ti und Fe (Fe^{2+} und Fe^{3+}) vor allem Y, Mn, Zn und V regelmässig vertreten. Umgekehrt spielen die Elemente Cr, Mg und Zr, welche die Mineralarten aus dem oberen Mantel prägen, keine Rolle. Aber nicht nur von Kluft zu Kluft werden verschiedenartige Glieder der Crichtonit-Gruppe gefunden, auch innerhalb einer Kluft sind erhebliche Unterschiede festzustellen. Das haben neben den geochemischen auch die kristallographischen Untersuchungen gezeigt (Probe B 3438 – Wannigletscher).

Verdankungen

Die Autoren danken Prof. E. Niggli und PD R. Oberhänsli für die Überlassung der unpublizierten Crichtonit-Analyse einer Probe von Selva, Tavetsch. Ohne diese Analyse würde ein wesentlicher Teil dieser Arbeit fehlen. Röntgen-Einkristalluntersuchungen verdanken wir PD Th. Armbruster. Grosse Hilfe bei den Arbeiten an der Elektronen-Mikrosonde erfuhr der eine von uns (Ch.B.) von PD R. Oberhänsli. Danken möchten wir den Strahlern und Mineraliensammlern (die alle auf Tabelle 2 namentlich erwähnt sind) für die Überlassung von Beleg- und Untersuchungsmaterial. Für die Durchsicht des Manuskripts danken wir schliesslich PD Th. Armbruster.

Literaturverzeichnis

- CAMPBELL, I. H. und KELLY, P. R. (1978): The geochemistry of loveringite, a uranium-rare-earth-bearing accessory phase from the Jumbellana Intrusion of Western Australia. *Mineral. Mag.* 42, 187–193.
- FOORD, E. E. und SHARP, W. N. (1984): Zinc- and Y-group-bearing senaite from St. Peters Dome, and new data on senaite from Dattas, Minas Gerais, Brazil. *Mineral. Mag.* 48, 97–106.
- GATEHOUSE, B. M., GREY, I. E., CAMPBELL, I. H. und KELLY, P. (1978): The crystal structure of loveringite – a new member of the crichtonite group. *Am. Mineral.* 63, 28–36.
- GATEHOUSE, B. M., GREY, I. E., KELLY, P. R. (1979): The crystal structure of davidite. *Am. Mineral.* 64, 1010–1017.
- GRAESER, S. (1965): Die Mineralfunde im Dolomit des Binntales. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 45/2, 597–795.
- GRAESER, S., OBERHOLZER, W. F., STALDER, H. A. und SCHENKER, F. (1979): Mineralneufunde aus der Schweiz und angrenzenden Gebieten. *Schweizer Strahler*, 5/4, 141–154.

- GREY, I.E. und LLOYD, D.J. (1976): The Crystal Structure of Senaite. *Acta Cryst. B* 32, 1509–1513.
- GREY, I.E., LLOYD, D.J. und WHITE, J.S. JR. (1976): The structure of crichtonite and its relationship to senaite. *Am. Mineral.* 61, 1203–1212.
- GREY, I.E. und GATEHOUSE, B.M. (1978): The crystal structure of landauite, $\text{NaMnZn}_2(\text{Ti, Fe})_6\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$. *Canad. Mineral.* 16, 63–68.
- GUBSER, R. und SOMMERAUER, J. (1977): EMMA, correction procedure for quantitative electron probe analyses. Unveröffentlichter Bericht ETH Zürich.
- HAGGERTY, S.E. (1983): The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: Implications for metasomatism in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1833–1854.
- HAGGERTY, S.E., SMYTH, J.R., ERLANK, A.J., RICKARD, S.R. und DANCHIN, R.V., (1983): Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite serie from the upper mantle. *Amer. Mineralogist*, 68, 494–505.
- HEY, M.H., EMBREY, P.G. und FEJÉR, E.E. (1969): Crichtonite, a distinct species. *Mineral. Mag.* 37/287, 349–355.
- LACROIX, A. (1901/1962): *Minéralogie de la France*. Tome troisième. Librairie scientif. et techn. A. Blanchard, Paris. 815 S.
- MOSSMAN, O.J. (1985): Davidite: a review of Canadian occurrences, and report on a recent find at Kommes Lake, Saskatchewan. *Can. Mineral.* 23, 495–500.
- NIGGLI, E. und MONN, R. (1978): Über das Vorkommen eines Minerals der Davidit-Crichtonit-Reihe in einer alpinen Zerrklüft im Tavetsch. *Lapis*, Jg. 3, Nr. 9, 22–23.
- SARP, H., BERTRAND, J., DEFERNE, J. und LIEBICH, B.W. (1981): A complex rhenium-rich titanium and iron oxide of the crichtonite-senaite group. *N. Jb. Miner. Mh.* 10, 433–442.
- SOOM, M. (1986): *Geologie und Petrographie von Ausserberg (VS). Kluftminerale am Südwestrand des Aarmassivs. Lizentiatsarbeit. Phil.-nat. Fak. der Univ. Bern, Mineral.-petrogr. Institut.*

Manuskript erhalten 26. Mai 1987; ergänztes
Manuskript angenommen 29. Juni 1987.