# Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe aus dem Schwarzwald : Arsenocrandallit und sulfatfreier Weilerit

Autor(en): Walenta, Kurt

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen

= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band (Jahr): 61 (1981)

Heft 1

PDF erstellt am: **17.05.2024** 

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-47128

## 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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

# Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe aus dem Schwarzwald: Arsenocrandallit und sulfatfreier Weilerit

von Kurt Walenta, Stuttgart \*

#### Abstract

After a review of the minerals of the beudantite-crandallite series hitherto found in the Black Forest two members, arsenocrandallite and sulfate free weilerite, are described in detail.

Arsenocrandallite is a new mineral species occurring as secondary mineral on the old dumps in the mining district of Neubulach in the northern Black Forest. The mineral forms reniform crusts and spherulitic aggregates of blue to bluish green colour on quartz and barite. It is more or less translucent, luster vitreous, no cleavage, fracture conchoidal, hardness about  $5\frac{1}{2}$ , D (meas.)  $3.25 \pm 0.1$ ,  $D_x$  (calc. on the basis of the empirical formula)  $3.30 \, \text{g/cm}^3$ . Mean index of refraction 1.625 with variations generally within the range of  $\pm 0.01$ . Isotropic or very weakly birefringent.

Unit-cell dimensions (analysed sample):  $a_o$  7.08,  $c_o$  17.27 Å, Z=3,  $a_{rh}$  7.06 Å,  $\alpha$  60.18°, Z=1. Space group  $R\overline{3}m$  or R3m. Strongest lines of the powder pattern: 5.84 (8)  $10\overline{1}1,0003$ , 3.55 (9)  $11\overline{2}0$ ,  $10\overline{1}4$ , 2.99 (10)  $02\overline{2}1$ ,  $11\overline{2}3$ ,  $01\overline{1}5$ , 1.769 (6)  $22\overline{4}0$ ,  $20\overline{2}8$ . Analysis: CaO 6.9, SrO 6.0, BaO 4.3, CuO 1.8, ZnO 0.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 22.9, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10.7, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.4, SiO<sub>2</sub> 3.2, H<sub>2</sub>O (ignition loss) 11.7, sum 100.1, resulting in an empirical formula on the basis of As + P + Si = 2 (Ca<sub>0.61</sub> Sr<sub>0.29</sub> Ba<sub>0.14</sub>Bi<sub>0.05</sub>)  $_{\Sigma 1.09}$  (Al<sub>2.79</sub>Cu<sub>0.11</sub>Fe<sub>0.07</sub>Zn<sub>0.02</sub>)  $_{\Sigma 2.99}$  (As<sub>0.99</sub>P<sub>0.75</sub>Si<sub>0.26</sub>)  $_{\Sigma 2.00}$  H<sub>6.44</sub>O<sub>13.63</sub>or idealized without considering the substitutions CaAl<sub>3</sub>H (AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.

Sulfate free weilerite from the Clara Mine near Oberwolfach forms spherulitic aggregates of yellowish white colour.  $n = 1.645 \pm 0.002$ , birefringence very weak. Unit-cell dimensions:  $a_0 7.10$ ,  $c_0 17,39$  Å,  $a_0 : c_0 = 1 : 2,449$ , Z = 3;  $a_{orh} 7.10$  Å,  $\alpha 60.00^\circ$ , Z = 1. The sulfate free mineral does not conform completely to the idealized formula  $BaAl_3H(AsO_4)_2(OH)_6$ , but contains as minor constituents Ca, Sr, Cu, Zn, Fe, P and Si.

### Zusammenfassung

Nach einer Übersicht über die bisherigen Funde von Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe im Schwarzwald wird auf zwei Glieder, den Arsenocrandallit und sulfatfreien Weilerit, näher eingegangen.

Der Arsenocrandallit ist eine neue Mineralart, die im Bereich der Halden des Bergbaugebiets von Neubulach im nördlichen Schwarzwald als Sekundärmineral auftritt. Das Mineral bildet nierige Krusten und sphärolithische Aggregate von blauer bis blaugrüner Farbe auf Quarz und Schwer-

<sup>\*</sup> Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

spat. Es ist mehr oder weniger durchscheinend, Glanz glasartig, keine Spaltbarkeit, Bruch muschelig, Härte ca.  $5\frac{1}{2}$ . D (gemessen)  $3,25\pm0,1$  g/cm³,  $D_x$  berechnet nach der empirischen Formel 3,30 g/cm³. Mittlerer Brechungsindex 1,625 mit Schwankungen im allgemeinen im Bereich von  $\pm0,01$ . Isotrop bis sehr schwach doppelbrechend.

Gitterkonstanten (Analysenprobe):  $a_0$  7,08,  $c_0$  17,27 Å, Z=3,  $a_{rh}$  7,06 Å,  $\alpha$  60,18°, Z=1. Raumgruppe R $\overline{3}$ m oder R3m. Stärkste Linien des Pulverdiagramms: 5,84 (8) 10 $\overline{1}$ 1,0003, 3,55 (9) 11 $\overline{2}$ 0,10 $\overline{1}$ 4, 2,99 (10) 02 $\overline{2}$ 1,11 $\overline{2}$ 3,01 $\overline{1}$ 5, 1,769 (6) 22 $\overline{4}$ 0,20 $\overline{2}$ 8. Analysenergebnis: CaO 6,9, SrO 6,0, BaO 4,3, CuO 1,8, ZnO 0,3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28,7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,2, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 22,9, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10,7 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,4, SiO<sub>2</sub> 3,2, H<sub>2</sub>O (als Glühverlust bestimmt) 11,7, Summe 100,1, woraus sich als empirische Formel auf der Basis von As + P + Si = 2 (Ca<sub>0,61</sub> Sr<sub>0,29</sub> Ba<sub>0,14</sub> Bi<sub>0,05</sub>)  $_{\Sigma}$  1,09 (Al<sub>2,79</sub> Cu <sub>0,11</sub> Fe<sub>0,07</sub> Zn<sub>0,02</sub>)  $_{\Sigma}$  2,99 (As<sub>0,99</sub> P<sub>0,75</sub> Si<sub>0,26</sub>)  $_{\Sigma}$  2,00 H<sub>6,44</sub>O<sub>13,63</sub> bzw. idealisiert ohne Berücksichtigung der Substitutionen CaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> ergibt.

Der sulfatfreie Weilerit, der aus der Grube Clara bei Oberwolfbach stammt, bildet sphärolithische Aggregate von gelblichweisser Farbe.  $n=1,645\pm0,002$ , Doppelbrechung sehr gering. Gitterkonstanten:  $a_0$  7,10,  $c_0$  17,39 Å,  $a_0$ :  $c_0$  = 1:2,449, Z = 3;  $a_{orh}$  7,10 Å,  $\alpha$  60,00°, Z = 1. Das sulfatfreie Mineral entspricht nicht ganz der idealisierten Formel BaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, sondern enthält als Nebenkomponenten noch Ca, Sr, Cu, Zn, Fe, P und Si.

#### **EINLEITUNG**

Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe sind erst in neuerer Zeit aus dem Schwarzwald bekannt geworden. Dussertit wurde 1958 von der Schmiedestollen-Halde bei Wittichen genannt, Beudantit 1960 von der Grube Siblerbrünnle bei Haigerach, bald darauf Weilerit als neues Glied der Mineralgruppe von der Grube Michael im Weiler bei Lahr beschrieben (WALENTA 1958, 1960, 1961). Näher eingegangen wird auf diese Mineralien sowie auf zwei weitere, dem Beudantit und Weilerit nahestehende in einer späteren Arbeit des Verfassers (WALENTA 1966).

Inzwischen sind neue Funde der genannten Mineralien bekannt geworden, ausserdem wurden weitere Glieder, Hidalgoit von der Grube Michael (WALENTA 1967), Hinsdalit von Badenweiler (Otto & Schürenberg 1974)<sup>1</sup>, Crandallit von Neubulach und Gorceixit von Freudenstadt und der Grube Clara (WALENTA 1979a, 1979b), beschrieben bzw. erwähnt.

Der Weilerit ist indessen nicht das einzige Mineral der Beudantit-Crandallitgruppe geblieben, das als neue Mineralart im Schwarzwald entdeckt wurde. Bereits das zuvor erwähnte, dem Beudantit nahestehende Glied, vom Verfasser provisorisch sulfatfreie Beudantitvarietät genannt, hat nach den Nomenklaturregeln als selbständiges Mineral zu gelten (vgl. S. 34).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Es erscheint möglich, dass das von Arnsperger bereits 1853 beschriebene, als Bleigummi bezeichnete Mineral aus der Grube Hausbaden bei Badenweiler mit dem Hinsdalit identisch ist (vgl. OSANN 1927, S. 141).

Mit dem Arsenocrandallit wurde nun noch ein weiteres neues Mineral dieser Gruppe aus dem Schwarzwald bekannt, während bei dem im Anschluss an diesen beschriebenen «sulfatfreien Weilerit» die Frage, ob es sich um eine neue Mineralart handelt, noch nicht endgültig geklärt ist. Eine vorläufige Beschreibung des Arsenocrandallits als unbenanntes Mineral liegt bereits vor (WALENTA 1979a). Erwähnt sei ausserdem, dass auch das oben angeführte, dem Weilerit nahestehende Mineral, das bereits 1966 beschrieben und damals als «barium-, calcium- und kupferhaltiges Aluminiumarsenat der Crandallitgruppe» bezeichnet wurde, zum Arsenocrandallit zu stellen ist, da es mehr Ca als Ba enthält (s. S. 34). Die Veröffentlichung erster, auf den Arsenocrandallit sich beziehender Angaben liegt also schon länger zurück, die Klärung seiner genauen Zusammensetzung ist aber erst den in jüngster Zeit durchgeführten analytischen Untersuchungen mit der Elektronen-Mikrosonde zu verdanken.

Während der Arsenocrandallit zur Sekundärparagenese von Neubulach gehört, stammt der sulfatfreie Weilerit aus der Grube Clara, die sich in neuerer Zeit ebenso wie Neubulach als ergiebige Fundstelle von Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe erwiesen hat. Es zeigt sich immer mehr, dass der Schwarzwald keinesfalls arm an diesen Mineralien ist, und wenn sie bisher übersehen wurden, so ist dies nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass sie meist in einer recht unscheinbaren Form auftreten und nur selten mit freiem Auge sichtbare Kristalle bilden.

Im übrigen führten die Untersuchungen zu der Feststellung, dass Mischkristallbildungen sowohl bei den Kationen, als auch den Anionen sehr verbreitet sind, wobei nicht nur PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> als Anionenkomplexe vertreten sind, sondern auch SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, wie u.a. das Beispiel des Arsenocrandallits von Neubulach zeigt. Gerade der letztgenannte Fundort ist durch komplex zusammengesetzte Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe gekennzeichnet (WALENTA 1979a), doch gilt dies auf Grund neuer Funde in ähnlicher Form auch für die Grube Clara.

# 1) ARSENOCRANDALLIT

Auf den Haldenresten im Bergbaugebiet von Neubulach (nördlicher Schwarzwald) treten Mineralien der Crandallitgruppe auf, die alle durch das Dominieren von Ca unter den zweiwertigen Kationen gekennzeichnet sind, während sonst der Chemismus stärker schwankt (vgl. WALENTA 1979a, S. 211 ff.). Unter den dreiwertigen Kationen steht Al an erster Stelle, nur in einem Fall spielt auch Fe eine grössere Rolle; als Anion ist vorwiegend AsO<sub>4</sub><sup>3</sup>- vertreten, daneben in wechselnden Mengen aber auch SiO<sub>4</sub><sup>4</sup>- und PO<sub>4</sub><sup>3</sup>-, während SO<sub>4</sub><sup>2</sup>- nicht nachweisbar ist. Die Kombination von Ca, Al und AsO<sub>4</sub> be-

deutet, dass ein neues Glied der Crandallitreihe vorliegt, dem im Idealfall die Formel CaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> bzw.CaAl<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(AsO<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>OH) zukommen würde. Der für das neue Mineral vorgeschlagene Name Arsenocrandallit wurde von der Commission on New Minerals and Mineral Names der IMA gebilligt.

Für die nachfolgende Beschreibung wurden zwei Mineralproben benutzt, die sich im Chemismus etwas stärker voneinander unterscheiden. Während die eine Probe, deren Fund dem verstorbenen Mineraliensammler C. Schwing-Hammer, Nonnenhorn, zu verdanken ist, in stärkerem Masse von der Idealformel abweicht, kommt die andere, die vom Verfasser 1958 gefunden wurde, dieser relativ nahe, sofern man vom schwankenden Strontiumgehalt absieht. Auf der erstgenannten Stufe bildet das neue Mineral mehr oder minder nierenförmig ausgebildete dünne Krusten auf Schwerspat (Abb. 1). Die Farbe der Krusten ist blaugrün. Andere Sekundärbildungen sind auf der Stufe nicht vertreten.



Abb. 1 Arsenocrandallit in nierenförmigen Krusten auf Schwerspat. Neubulach. Vergr. ca. 16,5 x.

Auf der zweiten Stufe kommt der Arsenocrandallit auf Quarz in krustenförmig aufgewachsenen sphärolithischen Aggregaten vor, die ebenfalls blaugrün gefärbt sind. Die Sphärolithe sind mehr oder minder durchscheinend. Ihr Durchmesser erreicht etwa 0,1 mm. Das Mineral gehört der Sekundärparagenese an und ist mit Brochantit, Chalkophyllit, Parnauit, Barium-Pharmakosiderit, Arseniosiderit, Mansfieldit, monoklinem FeAsO<sub>4</sub>, korrodiertem Fahlerz u.a. vergesellschaftet (Walenta 1979a). Stellenweise sitzen die Sphärolithe auf faserigen Aggregaten eines unbekannten Eisen-Kupferarsenats (1.c. S. 236 f.). Während sich in diesem Fall das Mineral der Crandallitgruppe als die jüngere Sekundärbildung erweist, ist es bei den beobachteten Verwachsungen mit Bari-

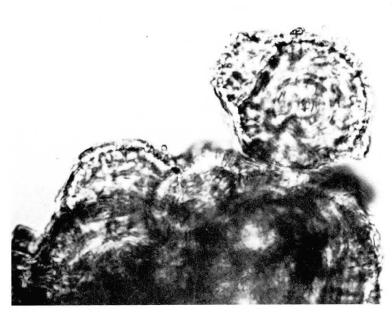


Abb. 2 Arsenocrandallitsphärolithe mit deutlich sichtbarem konzentrisch-schaligem Bau eingebettet in Kanadabalsam. Neubulach. Vergr. ca. 850 x.

um-Pharmakosiderit umgekehrt. Hier ist es der Barium-Pharmakosiderit, der jünger ist und in Form von winzigen würfeligen Kristallen auf dem Mineral der Crandallitgruppe sitzt.

Betrachtet man die Krusten unter dem Mikroskop, so ist bei beiden Proben zum Teil eine radialstrahlige Aggregatform erkennbar. Daneben macht sich ein konzentrisch-schaliger Zonarbau bemerkbar (Abb. 2).

Eine Spaltbarkeit des Minerals ist nicht feststellbar. Der Bruch ist muschelig. Die Härte beträgt etwa 5,5. Die Dichte der einen Probe wurde mit 3,25 ± 0,01 g/cm³ bestimmt. Die Röntgendichte, ausgehend von der empirischen Formel, beträgt 3,30 g/cm³. Die Farbe ist blaugrün bis grün bei unterschiedlicher Farbintensität, der Strich weisslich, der Glanz der mehr oder minder durchscheinenden Aggregate glasartig.

Unter dem Mikroskop zeigt das farblos wirkende Mineral zum Teil eine geringe Doppelbrechung, zum Teil ist es völlig isotrop. In bezug auf die Höhe der Lichtbrechung verhält sich das Mineral uneinheitlich. Bei beiden Proben kommt es zu Schwankungen der Brechnungsindizes um einen Mittelwert von 1,625, wobei die Abweichungen hiervon in den meisten Fällen nicht über  $\pm$  0,01 hinausgehen. Vereinzelt sind die Unterschiede aber auch grösser und es kann im Extremfall dazu kommen, dass 1,600 unter- und 1,650 überschritten wird. Lichtbrechnungsunterschiede kennzeichnen nicht zuletzt auch den konzentrisch-schaligen Bau. Es kommt hierbei eine Tendenz zu geringeren Brechungsindizes in den äusseren Schalen zum Ausdruck (vgl. S. 30). Erwähnt sei, dass bei gekreuzten Nicols mitunter eine Teilung in dreieckige Sektoren sicht-

bar wird, wie sie auch sonst für die Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe charakteristisch ist. Bei faseriger Ausbildungsform ist die Auslöschung gerade mit positiver Hauptzone. Achsenbilder konnten nicht angefertigt werden.

# Röntgenographische Untersuchung

In Tab. 1 ist sowohl das Pulverdiagramm der quantitativ analysierten, barium- und phosphorhaltigen Probe angegeben als auch das der zweiten Probe, die durch weniger hohe Anteile an zusätzlichen Komponenten gekennzeichnet ist.<sup>2)</sup>

Tab. 1 Pulverdiagramm des Arsenocrandallits von Neubulach	Tab. I	Pulverdiagramm des	s Arsenocrandallits von	Neubulach.
---	--------	--------------------	-------------------------	------------

Probe 1 (ba	rium- und phosphori	haltig)			Probe 2	
d (gem.)	1	d (ber.)	hkil	$h_{rh}k_{rh}l_{rh}$	d (gea.)	I
5,84	8	5,78;5,76	1011;0003	100;111	5,76	3
5,02	3	5,00	0112	110	4,97	4
3,55	9	3,54;3,53	1120; 1014	101;211	3,55	8
2,99	10 diff.	3,02;3,01	0221,1123;0115	111,210;221	2,99	10
2,48	1 diff.	2,50	0224	220		
2,23	4 diff.	2,24;2,23	1232;1126	217;321	2,24	3 diff.
2,04	1	2,04	3030	211	2,04	1/2
1,919	5	1,924;1,922;1,1,919	1235;0227;0009	320;331;333	1,917	7
1,769	6	1,770;1,765	2240;2028	202;422	1,678	6
1,663	1 sehr diff.				1,681	1/2
1,501	1				1,652	1 sehr diff.
1,473	1				1,495	1
1,391	1/2 sehr diff.				1,474	1
1,340	1 diff.				1,386	1 diff.
1,302	3				1,337	2
1,265	1/2 diff.				1, 298	4
1,220	1/2 sehr diff.				1, 264	2 sehr diff.
1, 181	1 diff.				1,210	2 diff.
1,153	1/2 sehr diff.				1,181	1/2
1,130	1/2 sehr diff.				1,155	1 diff.
1,092	1/2 sehr diff.				1,130	1 diff.
200 €1 0800	eneed. II				1,117	1/2 diff.
					1,097	1/2 diff.
					1,025	1/2 diff.

Die aus dem Pulverdiagramm berechneten Gitterkonstanten betragen für Probe 1:

$$a_o 7,08, c_o 17,27 \text{ Å}, a_o : c_o = 1 : 2,4393, Z = 3, a_{rh} 7,06, \alpha 60,18^{\circ}, Z = 1.$$

 $<sup>^2</sup>$ ) Die in Tab. 1 und 2 angeführten Pulverdiagramme wurden mit Fe- $K_{\alpha}$ -Strahlung angefertigt. Die Intensitäten von ½ bis 10 sind geschätzt. Neben einer Längenkorrektur wurde an den Messwerten die Haddingsche Korrektur angebracht.

für Probe 2:

$$a_0$$
 7,06,  $c_0$  17,22 Å,  $a_0$ :  $c_0$  = 1:2,4391, Z = 3,  $a_{rh}$  7,04,  $\alpha$  60,19°, Z = 1.

Wie bei anderen Gliedern der Crandallitreihe ist auch hier von der Raumgruppe R3m oder R3m auszugehen.

Die geringen Unterschiede in der Grösse der Gitterkonstanten der beiden Proben werden wohl in erster Linie durch den Einfluss des Ba mit seinem grossen Ionenradius bedingt. Dieses Element ist in Probe 1 in deutlichen Mengen zugegen, fehlt dagegen in der anderen. Vom PO<sub>4</sub>-Gehalt der Probe 1 sollten andererseits gegenläufige Wirkungen ausgehen, doch verhält es sich offenbar so, dass der Einfluss dieses Anionenkomplexes auf die Grösse der Gitterkonstanten durch die Wirkung des Ba überkompensiert wird. Jedenfalls ist davon auszugehen, dass die für die Probe 2 angegebenen Daten den Gitterdimensionen der reinen Verbindung CaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> besser entsprechen als diejenigen der Probe 1.

### Chemische Zusammensetzung

Beide Proben enthalten, wie Analysen mit der Mikrosonde und zum Teil auch mikrochemische Untersuchungen ergaben, Ca, Al und As als Hauptkomponenten. Hinzu kommen noch deutliche Mengen an Sr und Cu sowie geringere Mengen von Fe und Zn. Ba und als Komponenten der Anionenkomplexe P und Si sind dagegen nur in Probe 1 in eindeutig nachweisbaren Mengen zugegen, während S weder in Probe 1 noch in Probe 2 mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Eine Spektralanalyse der Probe 1, ausgeführt vom Institut Fresenius, Taunusstein, ergab neben den in der quantitativen Analyse erfassten Elementen noch das Vorhandensein von K, Na und Cl in geringen bis sehr geringen Mengen.

Das Mineral ist in kalter HCl 1:1 und HNO<sub>3</sub> 1:1 nur unvollkommen löslich, während in heisser HCl 1:1 allmählich Lösung erfolgt, wobei nach dem Eintrocknen ein gelber Rückstand verbleibt.

Von Probe 1 wurden quantitative Analysen mit der Elektronen-Mikrosonde angefertigt. 3) In der Folge sind die Mittelwerte einer Reihe von Bestimmungen

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Für die analytischen Untersuchungen mit der Elektronen-Mikrosonde ist der Verfasser Fräulein H. Willerscheid vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart-Büsnau, und Herrn Dr. O. Hildebrand vom Physikalischen Institut der Universität Stuttgart zu Dank verpflichtet.

angeführt, die sich infolge der relativ grossen Zahl an Komponenten etwas schwierig gestalteten.

6,9
6,0
4,3
1,8
0,3
28,7
1,2
22,9
10,7
2,4
3,2
11,7
100,1

\*) als Glühverlust bestimmt

Aus dem Analysenergebnis lässt sich folgende empirische Formel ableiten, wenn man als Summe von As + P + S = 2 zugrundelegt:

$$\begin{split} &(Ca_{0,61}Sr_{0,29}Ba_{0,14}Bi_{0,05})_{\Sigma1,09}(Al_{2,79}Cu_{0,11}Fe_{0,07}^{3+}Zn_{0,02})_{\Sigma2,99}\\ &(As_{0,99}P_{0,75}Si_{0,26})_{\Sigma2,00}H_{6,44}O_{13,63}. \end{split}$$

Ohne Berücksichtigung der Nebenkomponenten bzw. Substitutionen erhält man als idealisierte Formel CaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.

Die Abweichungen von dieser idealisierten Formel sind allerdings, wie das Analysenergebnis zeigt, recht erheblich. Bei Probe 2 sind die Abweichungen hiervon dagegen wesentlich geringer, da hier einige der zusätzlichen Komponenten, vor allem Ba und P, nicht eindeutig nachweisbar sind. Sr ist indessen auch hier zugegen, und zwar zeigten genauere Untersuchungen, dass das Ca/ Sr-Verhältnis innerhalb der sphärolithischen Aggregate zonenweise stärkeren Schwankungen unterliegt. Da die Stärke dieser Zonen zum Teil nur Dimensionen im Mikronbereich erreicht, sind quantitative Bestimmungen selbst bei Benutzung der Mikrosonde recht schwierig. Es kann aber gesagt werden, dass das Verhältnis Ca/Sr sich in den strontiumreichen Zonen dem Wert 1 nähert, der Strontiumgehalt dann also deutlich höher liegt als bei der Probe 1. Zu den Komponenten, welche die Variabilität in der Zusammensetzung der Mineralien der Crandallitgruppe in Neubulach bedingen (vgl. WALENTA 1979a, S. 243), kommt also auch noch Sr hinzu. Auch in Mineralien dieser Gruppe, die von anderen Fundorten des Schwarzwaldes stammen, spielt nach den neuen Untersuchungen Sr zum Teil eine grössere Rolle. Es ist in diesen Fällen jedoch mit Ba

als dominierendem zweiwertigen Kation kombiniert, so dass nicht strontiumhaltiger Arsenocrandallit, sondern strontiumhaltiger Weilerit vorliegt (vgl. S. 33).

Der Strontiumgehalt des Arsenocrandallits ist zweifellos vom Schwerspat herzuleiten, da es andere Mineralien mit einem nennenswerten Strontiumgehalt unter den Gliedern der Primärparagenese nicht gibt. Es findet also im Zuge der Sekundärprozesse eine bemerkenswerte Anreicherung des Strontiums gegenüber dem Barium statt.

Kurz sei noch auf die Beziehungen zwischen dem Chemismus, der Dichte und der Lichtbrechung eingegangen. Bekanntlich lässt sich bei Kenntnis des Chemismus und der Dichte die mittlere Lichtbrechung nach der Formel von GLADSTONE & DALE berechnen. Geht man von der Zusammensetzung der Probe 1 aus und der Röntgendichte von 3,30, erhält man als mittlere Lichtbrechung den Wert 1,671. Dieser n-Wert geht wesentlich über den experimentell bestimmten Mittelwert von 1,625 hinaus. Es ist möglich, dass für diese Abweichung die Anwesenheit von amorphen bzw. schlecht kristallisierten Anteilen in den zonaren Aggregaten verantwortlich zu machen ist. Das zum grossen Teil isotrope Verhalten der Aggregate stünde mit einer solchen Deutung in Einklang. Jenen Zonen, welche die grössten Brechungsindizes mit Werten bis über 1,65 (und damit verbunden auch die grössten Dichtewerte) aufweisen, käme demnach der höchste Kristallisationsgrad zu.

Dagegen kommt ein Ersatz der Kationen durch (H<sub>3</sub>O) oder eine zusätzliche Einlagerung von Wasser (ähnlich wie beim faserigen Chalcedon) weniger als Ursache in Frage, da ein Wasserüberschuss analytisch nicht feststellbar ist.

# 2) SULFATFREIER WEILERIT

Der Weilerit wurde von der Grube Michael im Weiler bei Lahr erstmals beschrieben, später dann in Form einer eisenhaltigen Varietät auch von Freudenstadt (WALENTA 1961, 1966, 1969). Ihm wurde die Formel BaAl<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub> zugesprochen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass der genaue Anteil an ASO<sub>4</sub> und SO<sub>4</sub> unbekannt blieb, da wegen Substanzmangels keine quantitative Analyse durchgeführt werden konnte.

In der Grube Clara fanden sich neuerdings Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe, die dem Weilerit nahestehen, jedoch völlig frei von Sulfat sind. Das Mineral steht also zum Weilerit in einem ähnlichen Verhältnis wie die vom Verfasser beschriebene sulfatfreie Beudantitvarietät zum Beudantit selbst (WALENTA 1966).

Näher untersucht wurde ein Fund von 1973, der Herrn K.-H. RITTER, Stuttgart, zu verdanken ist. Die Weileritvarietät bildet aus sphärolithischen Aggre-



Abb. 3 Weilerit (sulfatfrei) in sphärolithischen Aggregaten. Grube Clara. Vergr. ca. 46 x.

gaten bestehende Krusten von weisser bis gelblich-weisser Farbe auf Schwerspat (Abb. 3). Der Durchmesser der Sphärolithe erreicht knapp 0,05 mm.

Unter dem Mikroskop zeigen die radialstrahligen Aggregate nur eine sehr geringe Doppelbrechung. Die Auslöschung der Fasern ist gerade mit 1 (-). Die Lichtbrechungswerte schwanken um  $1,645 \pm 0,002$ .

Das Pulverdiagramm, das in Tab. 2 angegeben ist, führt zu folgenden Gitterkonstanten:  $a_o 7,10$ ,  $c_o 17,39$  Å,  $a_o : c_o = 1 : 2,449$ , Z = 3;  $a_{orh} 7,10$  Å,  $\alpha 60,00$ °, Z = 1. Die Gitterkonstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen mit jenen der künstlichen Verbindung BaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> identisch ( $a_o 7,12$ ,  $c_o 17,39$  Å nach Walenta 1966, S. 137).

Was den Chemismus anbetrifft, so ergaben Untersuchungen mit der Mikrosonde, dass das Mineral in der Zusammensetzung der Formel BaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> zwar nahe kommt, indessen nicht frei von Nebenkomponenten ist. An zusätzlichen Kationen sind Ca, Sr, Cu, Zn und Fe nachweisbar, an Anionenkomponenten P und in schwächerer Konzentration Si.

Grössere Ausmasse erreicht der Gehalt an Nebenkomponenten nicht, was auch aus der Tatsache hervorgeht, dass die Gitterkonstanten des Minerals nicht nennenswert von jenen der künstlichen Verbindung BaAl<sub>3</sub>H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> abweichen. Höhere Gehalte müssten sich auf die Gitterdimensionen auswirken

đ		1,452	1/2	
	I	1,409	3	
5,84	8	1,394	1	
5,05	2	1,343	2	
3,55	8	1,310	4	
3,02	10	1,230	3	
2,90	4	1,219	2	
2,51	3	1,187	2	
2,30	6	1,163	3 diff.	i,
2,24	4	1,155	2 diff.	
2,05	4	1,125	1 sehr	diff.
1,930	6	1,105	1 sehr	diff.
1,774	5	1,097	1 sehr	diff.
1,698	4	1,054	2 sehr	diff.
1,673	2	1,026	2 sehr	diff.
1,515	5	1, 009	3 sehr	diff.

Tab. 2 Pulverdiagramm von sulfatfreiem Weilerit, Grube Clara.

und zu kleineren Werten führen, da alle Nebenkomponenten mit Ausnahme des Fe kleinere Ionengrössen aufweisen als die ersetzten Hauptkomponenten.

Auch hier besteht – wahrscheinlich aus ähnlichen Gründen wie beim Arsenocrandallit – keine gute Übereinstimmung zwischen dem Chemismus und der
Höhe der Lichtbrechung, die niedriger ist als es den Erwartungen entspricht,
wenn auch wegen der fehlenden quantitativen Analyse hier keine exakten Berechnungen möglich sind.

Erwähnt sei, dass die analytische Untersuchung von Weileritproben aus der Grube Clara inzwischen ergab, dass der Ersatz des Ba durch Sr recht weit gehen kann, wahrscheinlich sogar so weit, dass Sr dominiert, womit ein weiteres neues Glied der Crandallitgruppe vorliegen würde. Ein ähnliches Mineral mit hohem Strontiumanteil ist neuerdings auch aus der Grube Michael bekannt geworden (WALENTA 1981). Zur Ausbildung ist noch ergänzend zu bemerken, dass die neuen Weileritfunde auch Kristalle von pseudooktaedrischer Ausbildungsform umfassen, die allerdings nur eine geringe Grösse erreichen. In einem Fall bedingt ein etwas grösserer Kupfergehalt eine himmelblaue Farbe solcher Kristalle.

Betrachtet man die in der Grube Clara und im Gangrevier von Neubulach auftretenden Mineralien der Crandallitgruppe und ihren Chemismus, so ergeben sich deutlich Unterschiede. Unter den zweiwertigen Kationen dominiert in Neubulach das Ca, in der Grube Clara das Ba, Sr spielt in beiden Vorkommen eine ähnliche Rolle, Pb ist nur in der Grube Clara vertreten (gebunden an sulfatfreien Beudantit und selten an Plumbogummit).

Was das «barium-, calcium- und kupferhaltige Aluminiumarsenat der Crandallitgruppe» anbetrifft, das vom Verfasser (Walenta 1966, S. 138 ff.) von Neubulach beschrieben wurde und bei dem offen blieb, ob unter den zweiwertigen Kationen Ba oder Ca dominiert, so liegt auch hier nach einer mit der Elektronen-Mikrosonde ausgeführten Kontrollanalyse der Gehalt an Ca höher als derjenige an Ba, so dass es zum Arsenocrandallit zu stellen ist, wie bereits auf S. 25 erwähnt wurde. Den damaligen Untersuchungen lag eine Probe zugrunde, auf der das fragliche Mineral nur in sehr geringen Mengen vorhanden war, was die Durchführung einer genauen quantitativen Analyse, wie sie zu einer Mineralbenennung erforderlich ist, ausschloss. Erst das in der Folgezeit hinzugekommene weitere Probenmaterial bot hierzu die Möglichkeit.

### **NOMENKLATURFRAGEN**

In bezug auf die Nomenklatur der Mineralien der Beudantit-Crandallitgruppe bestehen gewisse Schwierigkeiten, die sich aus der Tatsache ergeben, dass es offenbar zwischen den reinen Sulfaten der Jarositgruppe und den Arsenaten und Phosphaten der Crandallitgruppe zumindest bei den bleihaltigen Gliedern eine lückenlose Mischkristallreihe gibt. Man könnte also in diesen Fällen die Glieder, die sowohl SO<sub>4</sub> als auch PO<sub>4</sub> bzw. AsO<sub>4</sub> enthalten, als Mischkristalle ansehen, für die kein besonderer Name vonnöten wäre. Das betrifft vor allem den Beudantit und Corkit, aber auch die entsprechenden aluminiumhaltigen Glieder Hidalgoit und Hinsdalit. Die Streichung dieser Namen als gültige Mineralarten wird sich indessen kaum durchsetzen lassen, weil sie einen Eingriff in feststehende und lange in Gebrauch befindliche Nomenklaturgepflogenheiten mit sich bringt.

Bleibt man mit Rücksicht darauf bei der bisherigen Regelung, den Gliedern, die sowohl SO<sub>4</sub> als auch PO<sub>4</sub> bzw. AsO<sub>4</sub> enthalten, besondere Namen zu geben, muss noch festgelegt werden, wie die drei Gruppen, Jarosit-, Beudantit- und Crandallitgruppe, gegeneinander abzugrenzen sind. Zweckmässigerweise wird man für die Glieder der Beudantitgruppe dann ein SO<sub>4</sub>: PO<sub>4</sub>/AsO<sub>4</sub>-Verhältnis im Bereich von 2:1 über 1:1 (entsprechend dem Verhältnis in der Idealformel) bis 1:2 gelten lassen. Ist der Sulfatanteil grösser als 2:1, liegt ein Mineral der Jarositgruppe vor, ist er kleiner als 1:2, gehört es zur Crandallitgruppe. Die genaue Zuordnung zu einer bestimmten Mineralart setzt also bei solchen Mischkristallen die Kenntnis dieses Verhältnisses voraus.

So gesehen wäre auch der sulfatfreie Weilerit aus der Grube Clara eine neue Mineralart. Indessen besteht gerade hier eine gewisse nomenklatorische Schwierigkeit insofern, als das SO<sub>4</sub>/AsO<sub>4</sub>-Verhältnis beim ursprünglich beschriebenen Weilerit nicht bekannt ist, seine Zugehörigkeit zur Beudantitgrup-

pe also auch nicht völlig gesichert ist. Infolge des Vorhandenseins von winzigen Schwerspateinschlüssen in den nur etwa 6µ Grösse erreichenden Kristallen ist auch mittels der Mikrosonde kein genaues quantitatives Ergebnis in bezug auf den Gehalt an As und S zu erzielen, so dass die Frage der Selbständigkeit des hier beschriebenen sulfatfreien Weilerits offen bleiben muss.

#### Literaturverzeichnis

OSANN, A. (1927): Die Mineralien Badens. Stuttgart 1927.

Otto, J. & Schürenberg, H. (1974): Neue Mineralfunde im südlichen Schwarzwald. Aufschluss 25, S. 205-211.

WALENTA, K. (1958): Die sekundären Uranmineralien des Schwarzwaldes. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 3, S. 17-51.

- (1960): Chlorotil und Mixit. N. Jb. Miner., Mh., S. 223-236.
- (1961): Die sekundären Mineralbildungen (des Michaelganges im Weiler bei Lahr). Siehe Walenta & Wimmenauer, S. 17-33.
- (1966):Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatmineralien unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. 3. Folge. Tschermaks miner. petrogr. Mitt., 11., S. 121-164.
- (1967): Die Mineralien des Granitsteinbruchs von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald. Aufschluss, 18, S. 151-162.
- (1969): Sekundärmineralien aus den Erzgängen des Gebietes von Freudenstadt im nördlichen Schwarzwald. Aufschluss, 20, S. 85-96.
- (1979a): Die Sekundärmineralien der Erzgänge von Neubulach im nördlichen Schwarzwald. Aufschluss, 30, S. 213-252.
- (1979b): Mineralien aus dem Schwarzwald. Stuttgart 1979.
- (1981): Neue Mineralfunde aus der Grube Michael im Weiler bei Lahr (Schwarzwald). Aufschluss, 32, S. 333-340.
- & WIMMENAUER, W. (1961): Der Mineralbestand des Michaelganges im Weiler bei Lahr (Schwarzwald). Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 4, S. 7-37.

Manuskript eingegangen 25. Juni 1981