

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ
KLEINERE MITTEILUNGEN

Nr. 56

**Untersuchungen über radioaktive Mineralien
und Gesteine in der Schweiz**

**Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er),
ein neues Zerrkluftmineral der
zentralen Schweizer Alpen**

von

J. SOMMERAUER und L. WEBER

Vorwort der Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Die Herren Jürg Sommerauer und Lothar Weber legten der Kommission ein Manuskript «Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er), ein Zerrklüftmineral der zentralen Schweizer Alpen» vor. Die Kommission nahm die Arbeit für die Kleineren Mitteilungen entgegen. Sie dankt den Autoren vielmals für ihre gründliche Untersuchung eines neu gefundenen Uran und Thorium haltigen Niobatminerals mit Seltenen Erden in einer alpinen Mineralkluft.

Für den Inhalt von Text und Figuren sind die Autoren allein verantwortlich.

Zürich, März 1972.

Der Präsident der
Schweiz. Geotechnischen Kommission

Prof. F. DE QUERVAIN

Erscheint gleichzeitig in
«Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen»
Band 72, Heft 1, 1972

Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er), ein neues Zerrkluftmineral der zentralen Schweizer Alpen*)

Von *Jürg Sommerauer* und *Lothar Weber* (Zürich)**)

Mit 7 Figuren und 3 Tabellen im Text

Abstract

Aeschnite-(Y, Gd, Dy, Er), a rare mineral with high content of heavy lanthanides, uranium and thorium was found in a hydrothermal cleft from the Fibbia-gneiss in the Gotthard massive (Central Swiss Alps).

It occurs as reddish-brown crystals of prismatic habitus with a length of 0.1–0.5 mm, sometimes up to 2 mm on adularia, together with smoky quartz and chlorite. The mineral is orthorhombic (D_{2h} -mmm) with $a_0 = 5.18 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.04 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.44 \text{ \AA}$. The calculated density (from x-ray data) is 5.5 g/cm^3 , the average molecular weight amounts to 354 g/mol . The optical properties are $2 V_\gamma (+) \cong 80^\circ$, strong dispersion $r \ll v$ and the refractive indices being $n_\alpha = 2.280$, $n_\beta = 2.305$, $n_\gamma = 2.34$.

Electronmicroprobe investigations yield the ideal formula $(Y, Ln, Th, U, Ca, Fe)_1 (Ti, Nb, Ta, W)_2 O_6$, where Ln = lanthanides. Microprobe scans within a single crystal show an inhomogenous distribution of all measured elements in the mineral, but some regularities in the chemical abundances may be estimated.

Regarding the frequency distribution pattern of the lanthanides it may be assumed that the aeschnite-(Y, Gd, Dy, Er) has been formed either in the sequence of hydrothermal mineralization or as a result of leaching the host rock of the cleft. Both possibilities require the presence of alkalic solutions, which have led to an enrichment of Y and the heavy lanthanides through differentiation or selective mobilisation.

Zusammenfassung

Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er), ein an schweren Lanthaniden, Uran und Thorium reiches Mineral, wurde im Fibbiagneis am Piz Lucendo (Gotthardmassiv) in einer Zerrkluft gefunden. Es ist orthorhombisch (D_{2h} -mmm) mit $a_0 = 5,18 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,04 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,44 \text{ \AA}$. Die auf Grund von Röntgendaten ermittelte Dichte beträgt $5,5 \text{ g/cm}^3$, das mittlere

*) Erscheint gleichzeitig als „Beiträge zur Geologie der Schweiz, Kleinere Mitteilungen Nr. 56“.

***) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Sonneggstrasse 5, 8006 Zürich.

Molekulargewicht 354 g/mol. Der optische Charakter ist zweiachsig positiv mit $2 V_\gamma \cong 80^\circ$. Die Brechungsindizes sind $n_\alpha = 2,280$, $n_\beta = 2,305$, $n_\gamma = 2,34$, Dispersion $r \ll v$.

Die aus Elektronenmikrosonde-Analysen berechnete Idealformel ergibt $(Y, Ln, Th, U, Ca, Fe)_1 (Ti, Nb, Ta, W)_2 O_6$, wobei Ln = Lanthaniden. Mikrosonde-Profile zeigen eine chemische Inhomogenität der Kristalle, die gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen lässt.

Die chemischen und röntgenographischen Eigenschaften sowie die Genese des Minerals werden näher diskutiert.

1. EINLEITUNG

Im Sommer 1970 fand Herr J. Gloor¹⁾ in einer Zerrkluft im Fibbiagneis ein ihm unbekanntes Mineral. Er stellte den Fund freundlicherweise den Autoren für eine nähere Untersuchung zur Verfügung. Dabei stellte sich heraus, dass es sich um einen in der Schweiz noch nicht beschriebenen Aeschynit (früher auch Blomstrandin oder Priorit genannt) mit hohem Gehalt an Lanthaniden und radioaktiven Elementen handelt.

Im folgenden sollen die wichtigsten physikalischen, chemischen und röntgenographischen Daten dieses Minerals vorgelegt und diskutiert werden.

2. FUNDORT UND PARAGENESE

Der Fund stammt aus einer manngrossen, grösstenteils verschütteten Klufft, die offensichtlich schon vor etlichen Jahren entdeckt wurde. Diese liegt im granitähnlichen Fibbiagneis nahe dem Kontakt zum Rotondogranit, vgl. HAFNER (1958), zwischen Passo di Lucendro und Piz Lucendro (Koord.: 683.2/154.7).

Die uns überlassene Stufe ist vermutlich ein Einzelstück (J. Gloor und J. Sommerauer versuchten erfolglos im Sommer 1971 weitere Proben mit Aeschynit ausfindig zu machen). Sie besteht aus einem nach dem Baveno-Gesetz verzwilligten Adular von ca. $6 \times 3 \times 3$ cm Grösse, einer typischen Ausbildung im Fibbiagneis (Fig. 1). Vornehmlich auf den (010)-Flächen des verzwilligten Adulars sind eine Vielzahl dunkel- bis rötlichbrauner Aeschynit-Kriställchen von 0,1–0,5 mm, selten bis 2 mm Länge, aufgewachsen. Ausserdem finden sich auf dem Adular noch Hämatit (Eisenrosen) und Chlorit. Zusammen mit Rauchquarz und Hämatit, aber ohne Aeschynit, konnten noch weitere Adularzwillinge gefunden werden.

Die Verwachsungsart der koexistierenden Mineralien führt zur paragenetischen Abfolge: Rauchquarz-Adular-Hämatit und Aeschynit-Chlorit.

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Dipl. sc. nat. Jean Gloor, Dept. de Chimie Organique, 30, quai de l'école de médecine, 1200 Genève.

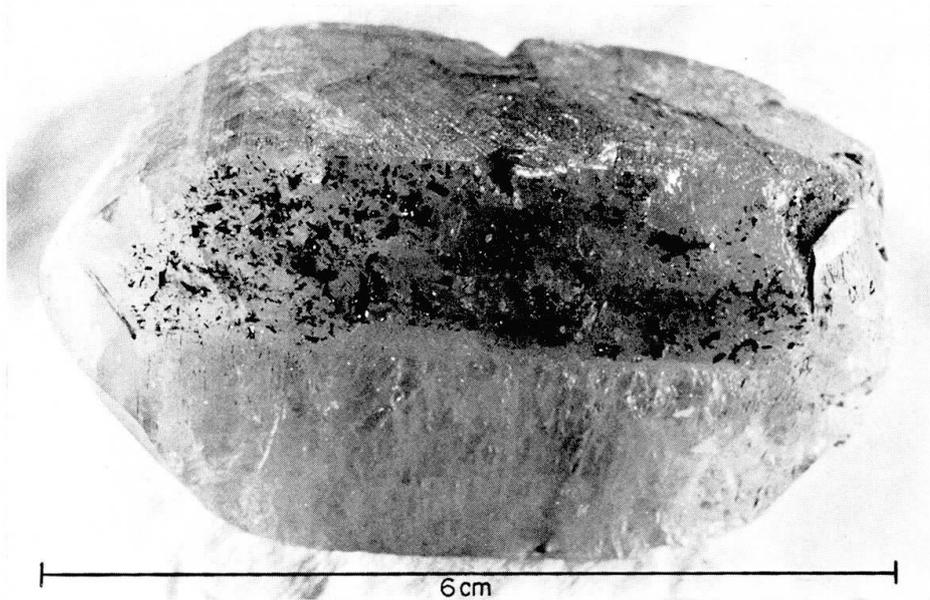


Fig. 1. Nach dem Baveno-Gesetz verzwilligter Adular, auf dessen (010)-Flächen die Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er)-Kristalle neben Hämatit und Chlorit aufgewachsen sind.

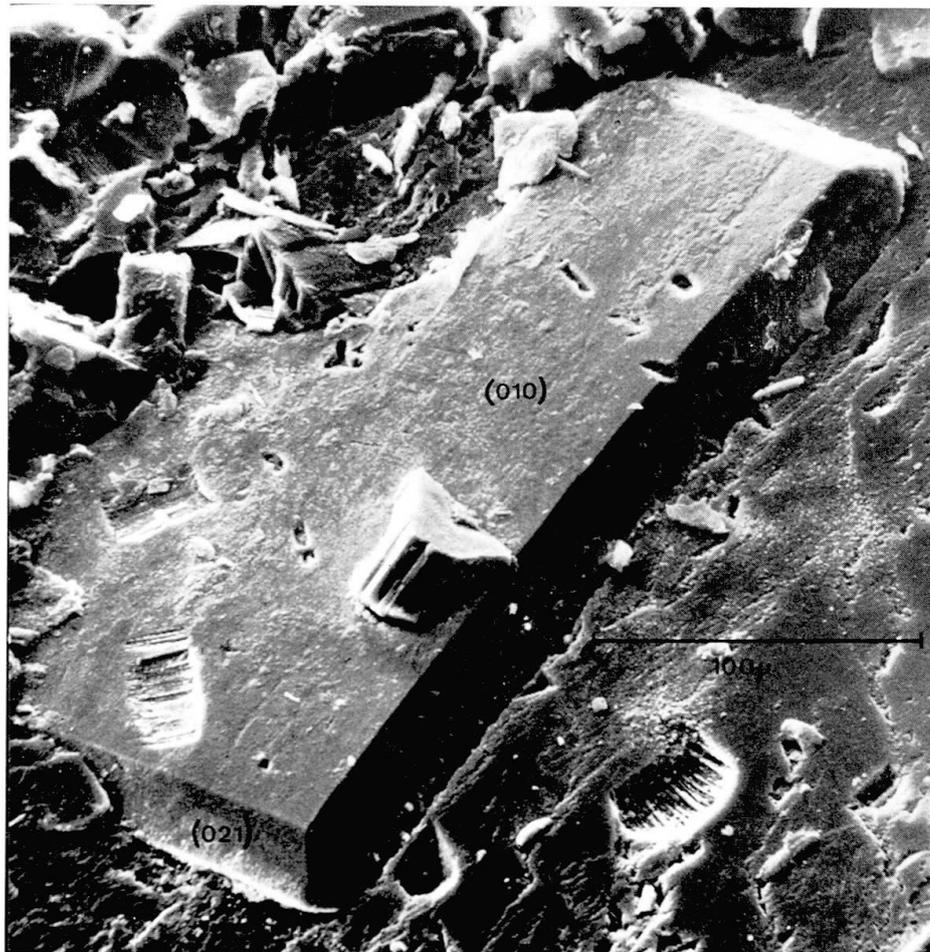


Fig. 2a.



Fig. 2b.

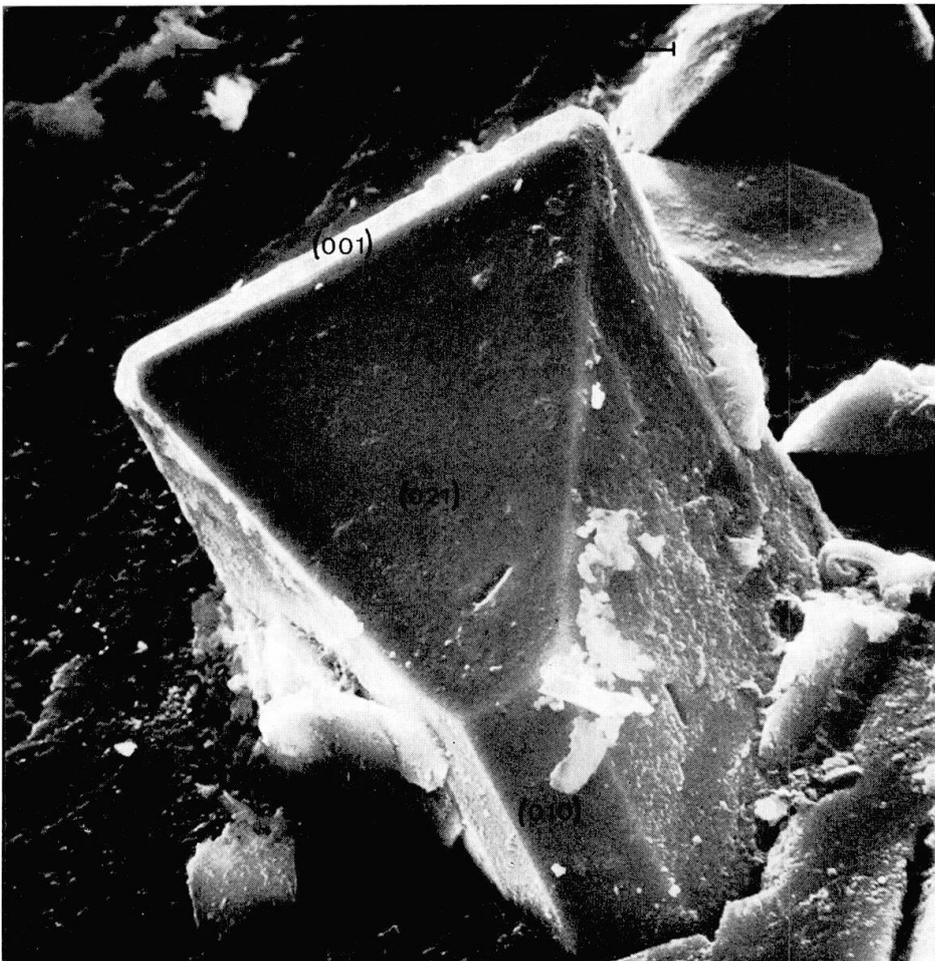


Fig. 2c.

3. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

a) Morphologie

Die Kristalle sind orthorhombisch (D_{2h} -mmm) und zeigen nach (010) tafeligen (Fig. 2a) oder nach [001] prismatischen Habitus (Fig. 2b). Dazu kommt, dass die (021)-Fläche oft stark ausgebildet ist (Fig. 2c).

Fig. 3 zeigt ein idealisiertes Kopfbild mit den folgenden Formen: die Pina-koide $\{010\}$ und $\{001\}$, sowie die Prismen $\{110\}$, $\{210\}$, $\{021\}$ und die rhombische Dipyramide $\{111\}$.

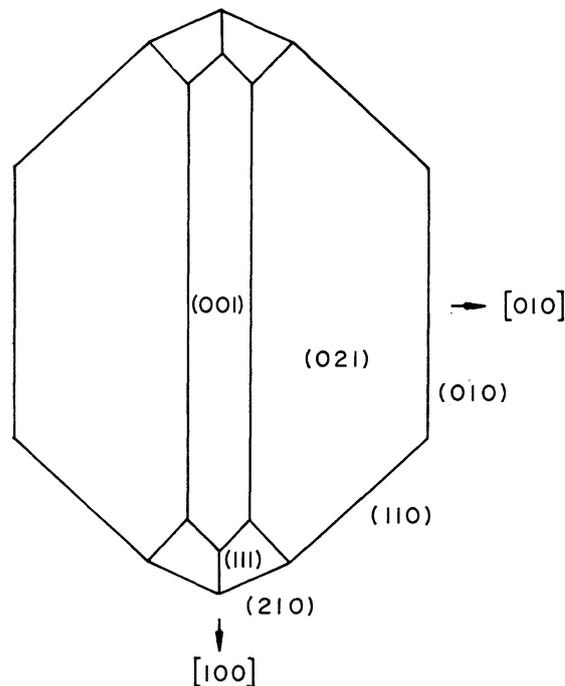


Fig. 3. Idealisiertes Kopfbild des Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er).

Tab. 1. Normalenwinkel zwischen den morphologisch auftretenden Flächen (röntgenographisch gemessen, $\pm 10'$)

(010) \wedge (110)	=	46° 45'
(110) \wedge (210)	=	18° 05'
(210) \wedge (210)	=	50° 20'
(001) \wedge (021)	=	53° 45'
(010) \wedge (021)	=	36° 15'
(111) \wedge (001)	=	51° 00' ($\pm 30'$)
(111) \wedge (021)	=	43° 30' ($\pm 30'$)

Fig. 2. Scanning-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (Cambridge MK II A) typischer Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er)-Ausbildungen:

- a) nach (010) tafeliger Habitus;
- b) nach [001] prismatischer Habitus;
- c) oft beobachtete Ausbildung, bei der die (021)-Fläche stark hervor tritt.

Die Winkel zwischen den einzelnen Flächen sind in Tab. 1 gegeben. Sie wurden durch Ausmessen von röntgenographischen Präzessions-Aufnahmen bestimmt und anhand orientierter Scanning-Elektronenmikroskop-Aufnahmen \perp [100] und \perp [001] verifiziert.

Gute Spaltbarkeiten wurden nicht beobachtet. Scanning-Elektronenmikroskop-Bilder zeigen auf dem muscheligen Bruch \parallel (001) dazu senkrechte Stufen, die eine unvollkommene Spaltbarkeit \parallel (010) vermuten lassen.

Auffallend ist eine deutliche Streifung \parallel [001] auf den (hk0)-Prismenflächen.

b) Optische und physikalische Daten

Die optische Bestimmung stiess wegen des teilweise metamikten Zustandes der Kristalle sowie ihrer hohen Lichtbrechung auf Schwierigkeiten, jedoch konnten die wesentlichsten Daten ermittelt werden.

Unter dem Mikroskop sind die Kristalle durchscheinend und zeigen rot- bis gelblichbraune Färbung. Der optische Charakter ist zweiachsig positiv mit $2V_\gamma \cong 80^\circ (\pm 5^\circ)$, die optischen Achsen zeigen starke Dispersion $r \ll v$.

Die Lage der Indikatrix zur Morphologie ist gegeben durch:

$$\begin{array}{l} n_\alpha \parallel [100] \\ n_\beta \parallel [001] \\ n_\gamma \parallel [010] \end{array}$$

Die Brechungsindizes wurden nach der λ -Variationsmethode mittels Einbettung in Se-S-Schmelzen ($\text{Se}_{65}\text{S}_{35}$ und $\text{Se}_{80}\text{S}_{40}$) bestimmt:

$$\begin{array}{l} n_\alpha = 2,280 \pm 0,005 \\ n_\beta = 2,305 \pm 0,005 \\ n_\gamma = 2,34 \pm 0,01 \quad (\text{berechnet auf Grund } n_\alpha, n_\beta \text{ und } 2V_\gamma) \\ \Delta \cong 0,06 \end{array}$$

Die aus dem mittleren Molekulargewicht $MG = 354 \pm 8$ (vgl. Kap. c) und der Zahl der Formeleinheiten $Z = 4$ (vgl. Kap. d) berechnete Dichte ergibt $5,5 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$. Die Mohssche Härte liegt bei ca. 5.

c) Chemische Analyse und Formelbestimmung

Methode

Mangels grösserer Probenmenge wurden die chemischen Daten ausschliesslich auf Grund von Analysen mit der Elektronenmikrosonde erhalten. Gearbeitet wurde mit einem Instrument der ARL, Modell EMX; bei einer Beschleunigungsspannung von 25 KV, einem Probenstrom von ca. $0,06 \mu\text{A}$ und bei einem Strahldurchmesser von ca. 1μ .

Zur Bestimmung der Lanthaniden wurde ein LiF-Monochromator benützt.

Standards zur Gehaltsbestimmung dieser Elemente wurden aus Binärverbindungen von Lanthaniden mit Antimon oder Tellur hergestellt. Die Verbindungen wurden uns von Dr. F. Hulliger (Inst. für Festkörperphysik, ETH-Zürich) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Allerdings waren Standards mit Sm, Pr, Yb und Lu nicht erhältlich. Sm wurde daher mit dem Eu-Standard verglichen unter der Annahme, dass der Massenunterschied dieser beiden Elemente ca. 1% beträgt. Analog wurde Yb gegen einen Tm-Standard gemessen (angenommener Fehler ca. 3%). Pr und Lu wurden nicht nachgewiesen. Die Verwendbarkeit der obenerwähnten Verbindungen als Standards für die Lanthaniden wurde durch Homogenitätsmessungen und Prüfung auf Reinheit verifiziert.

Drei Kristalle von je 0,5 mm Korngrösse wurden untersucht. Aus Fig. 4 kann die inhomogene Verteilung sämtlicher im Mineral bestimmter Elemente entnommen werden. Die für jeden Kristall gewonnenen Messdaten (15–20 Daten pro Element und Kristall) wurden gemittelt und nach den Computerprogrammen EMX und EMX-2 (FRAZER et al., 1966) für Totzeit, Drift, Untergrund, Ordnungszahleffekt, Absorption und Fluoreszenz korrigiert. Bei mehr als 3000 Impulsen für Gehalte $\geq 0,1$ Gew.-% konnte ein statistischer Fehler $< 2\%$ einer Einzelmessung erreicht werden. Auf Grund der inhomogenen Verteilung der Elemente ist ein mittlerer Streuwert der einzelnen Elemente abgeschätzt worden, vgl. in Tab. 2.

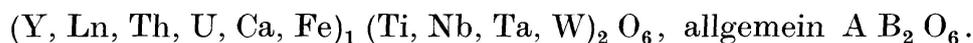
Resultate

Die gemittelten und korrigierten Analysendaten, ferner der zur Absättigung der Kationen notwendige Sauerstoffgehalt sind in der Tab. 2 eingetragen. Die dafür benötigten Wertigkeiten der Kationen wurden durch Vergleich der Ionenradien gewonnen.

Die aus den Analysenwerten resultierende Formel, bezogen auf sechs Sauerstoffe (vgl. Tab. 2), ergibt für die drei Kristalle (Ln = Lanthaniden):

- 1 (Y, Ln, Th, U, Ca, Fe)_{1,01} (Ti, Nb, Ta, W)_{2,07} O₆
- 2 (Y, Ln, Th, U, Ca, Fe)_{1,03} (Ti, Nb, Ta, W)_{2,04} O₆
- 3 (Y, Ln, Th, U, Ca, Fe)_{1,01} (Ti, Nb, Ta, W)_{2,10} O₆

Daraus lässt sich die Idealformel ableiten:



Auf Grund der Molanteile (Tab. 2) lässt sich ein mittleres Molekulargewicht MG errechnen von $MG = 354 \pm 8$ g/mol.

d) Röntgenographische Daten

Röntgenaufnahmen eines Einkristalls mittels der Buerger-Präzessions-Kamera, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, wurden angefertigt mit [100], [010], [001] und

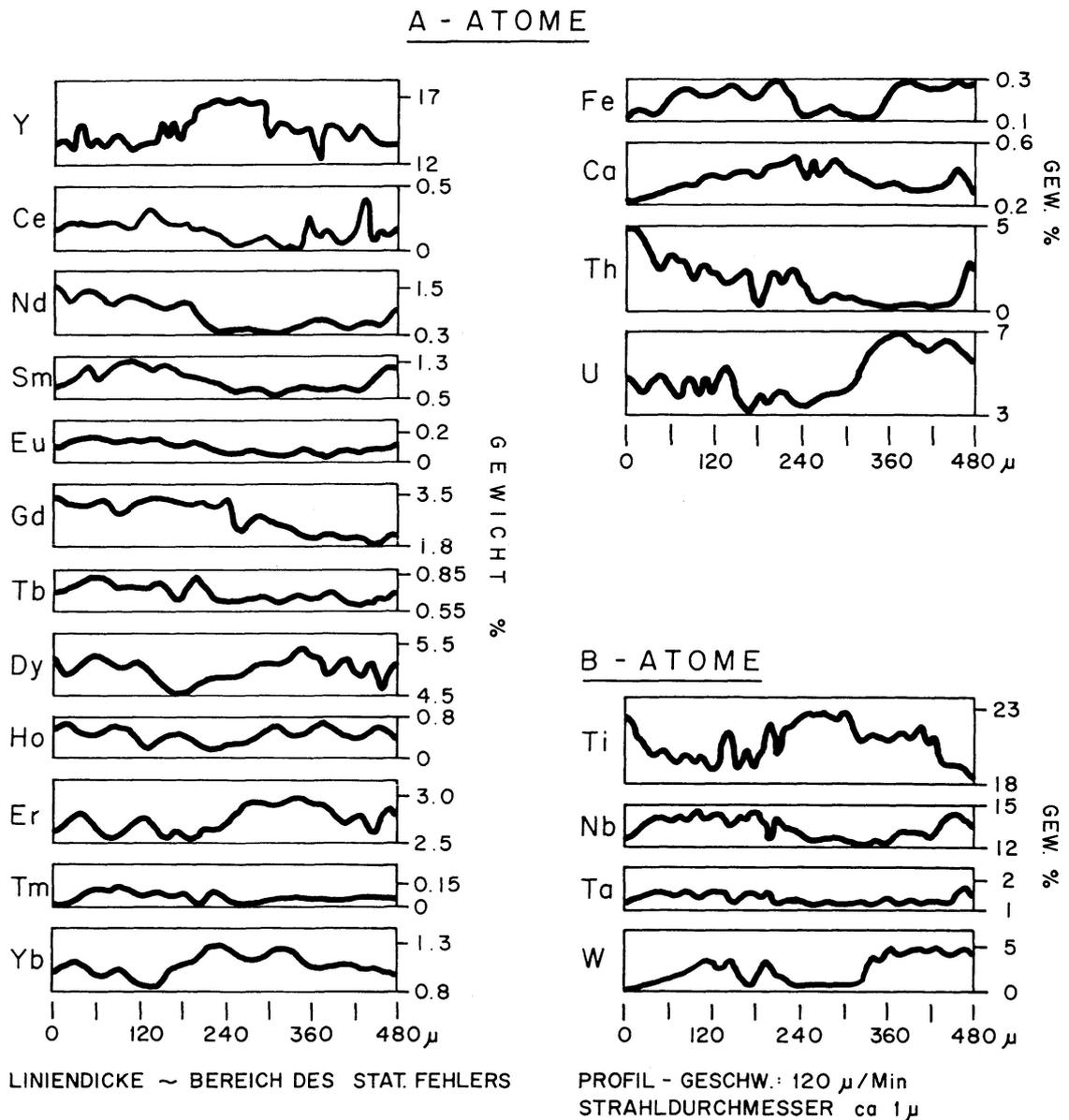


Fig. 4. Elektronenmikroskopie-Profilen durch einen Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er)-Kristall (Nr. 1 in Tab. 2). Deutlich ist die gegenseitige Vertretbarkeit der B-Atome. Daneben zeigt sich die Tendenz der Lanthaniden zu einer Trennung in Bereiche mit vorwiegend leichten und schweren Elementen.

$[01\bar{1}]$ als Präzessions-Achsen. Dabei ergaben sich folgende Daten: Raumgruppe $D_{2h}^{16}-P_{bmn}$, mit den Gitterkonstanten

$$a_0 = 5,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 11,04 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,44 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Das Achsenverhältnis beträgt 0,469 : 1 : 0,674.

Unter der Annahme, dass die Sauerstoffatome praktisch eine dichteste Kugelpackung bilden, ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $Z = 4$, in Übereinstimmung mit anderen Autoren (ALEKSANDROV, 1962).

Tab. 2. *Chemische Daten des Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er) aus Elektronenmikrosonde-Analysen dreier Kristalle.* Die mittleren Gehalte wurden aus je 15–20 Messwerten errechnet. Auf Grund der Variabilität der Messdaten der einzelnen Elemente wurde je ein mittlerer Streuwert abgeschätzt

Element	Wertigkeit	1				2				3			
		Gew.-%		Mole $\frac{\text{Mole}}{6 \text{ „O“}}$	Atom.-% $\sum [\text{Ln}=100]$	Gew.-%		Mole $\frac{\text{Mole}}{6 \text{ „O“}}$	Atom.-% $\sum [\text{Ln}=100]$	Gew.-%		Mole $\frac{\text{Mole}}{6 \text{ „O“}}$	Atom.-% $\sum [\text{Ln}=100]$
		mittlerer Gehalt	±			mittlerer Gehalt	±			mittlerer Gehalt	±		
Y	3+	14,4	0,4	0,561	1,67	13,1	0,4	0,529	0,99	14,2	0,4	0,566	1,63
Ce	3+	0,21	0,02	0,005		0,12	0,02	0,003		0,22	0,02	0,006	
Pr	3+	*)				*)				*)			
Nd	3+	0,85	0,04	0,020	6,55	0,61	0,04	0,015	4,87	0,94	0,05	0,023	6,78
Sm	3+	0,84	0,05	0,019	6,21	0,59	0,03	0,014	4,52	0,99	0,05	0,023	6,85
Eu	3+	0,12	0,01	0,003	0,88	0,08	0,01	0,002	0,60	0,13	0,01	0,003	0,89
Gd	3+	2,4	0,1	0,054	17,17	2,0	0,1	0,045	14,35	2,7	0,1	0,060	17,65
Tb	3+	0,71	0,04	0,016	4,96	0,66	0,04	0,015	4,78	0,74	0,04	0,016	4,84
Dy	3+	5,0	0,2	0,107	34,33	5,1	0,2	0,113	36,42	5,2	0,2	0,114	33,53
Ho	3+	0,49	0,03	0,010	3,30	0,67	0,04	0,014	4,68	0,50	0,03	0,011	3,15
Er	3+	2,6	0,1	0,054	17,34	2,8	0,1	0,059	19,07	2,7	0,1	0,058	17,03
Tm	3+	0,08	0,01	0,002	0,53	0,15	0,01	0,003	1,01	0,09	0,01	0,002	0,55
Yb	3+	1,10	0,05	0,022	7,06	1,3	0,05	0,027	8,72	1,2	0,05	0,024	7,09
Lu	3+	*)				*)				*)			
Th	4+	2,2	0,1	0,033		2,7	0,1	0,042		1,6	0,08	0,025	
U	4+	4,3	0,4	0,063		7,3	0,07	0,109		3,6	0,3	0,054	
Ca	2+	0,29	0,02	0,025		0,26	0,02	0,023		0,16	0,01	0,014	
Fe	3+	0,23	0,02	0,014		0,28	0,02	0,018		0,16	0,01	0,010	
Ti	4+	20,5	0,5	1,481		19,8	0,5	1,475		21,8	0,5	1,617	
Nb	5+	14,0	0,4	0,524		12,3	0,4	0,477		11,6	0,4	0,445	
Ta	5+	1,5	0,08	0,029		2,5	0,1	0,049		1,3	0,08	0,025	
W	6+	2,2	0,1	0,042		2,3	0,1	0,044		0,79	0,04	0,015	
O	2-	27,7	**)	6,000		26,8	**)	6,000		27,1	**)	6,000	
Σ		101,7 ₂		9,083	100	101,4 ₂		9,076	100	97,7 ₂		9,111	100

*) Nicht gemessen, geschätzte Gehalte < 0,1 Gew.-%. **) Berechnet.

Pulveraufnahmen (De-Wolff-Kamera, $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung; Debye-Scherrer-Kamera, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung) zeigen einige diffus verbreiterte Linien. Die entsprechenden d-Werte der Reflexe wurden bestimmt und durch Vergleich mit Daten von ZHABIN et al. (1962) indiziert (Tab. 3).

Tab. 3. Gemessene d-Werte des Aeschynits-(Y, Gd, Dy, Er), Indizierung nach ZHABIN et al. (1962). (x.. = drei stärkste Intensitäten)

d-Wert	Intens.	(hkl)
5,60		020
4,50		021
3,12	X	022
3,02	XX	130
2,95	XXX	112
2,80		131
2,61		200

4. DISKUSSION

a) Zur Nomenklatur

Die chemische Analyse ergab, dass die Summenformel dem Typus $\text{A B}_2 \text{O}_6$ entspricht, wobei $\text{A} = (\text{Y, Ln, U, Th, Ca, Fe})$, $\text{B} = (\text{Ti, Nb, Ta, W})$ ist. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, dass sich bei einer Achsenwahl, wie sie oben angegeben wurde, ein Achsenverhältnis ergibt, welches nach STRUNZ (1970) Aeschynit/Priorit entspricht. Originalarbeiten über Mineralien der Aeschynit- und Euxenitreihe zeigen, dass die Nomenklatur nicht einheitlich ist.

Das Diagramm der Fig. 5 zeigt die Nomenklatur, wie sie in russischen Arbeiten (nach KOMKOV, 1959) benutzt wird und die im wesentlichen mit der von SEIFERT und BECK (1965) übereinstimmt.

Es gibt demnach eine Aeschynitreihe und eine Euxenitreihe, die zueinander im Polymorphieverhältnis stehen. Die Aeschynitreihe mit der Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{16}\text{-P}_{bnm}$ und dem Achsenverhältnis von ca. $0,382 : 1 : 0,676$ umfasst die „Tiefemperaturmodifikationen“. Die Mitglieder der Euxenitreihe mit der Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{14}\text{-P}_{bcn}$ und dem Achsenverhältnis von ca. $0,382 : 1 : 0,385$ können aus denen der Aeschynitreihe durch Tempern oberhalb 800°C gewonnen werden und bilden somit die „Hochtemperaturmodifikationen“. Allerdings ist der Übergang Euxenit-Aeschynit bisher nicht beobachtet worden („Pseudomonotropie“ nach SEIFERT und BECK, 1965). Weiterhin unterscheidet KOMKOVs Nomenklatur zwischen Ti-reichen und (Nb, Ta)-reichen Gliedern.

In den USA hat LEVINSON (1966) vorgeschlagen, nur noch die übergeordneten Begriffe wie Aeschynit zu benutzen und die Hauptelemente der A-Atome anzugeben. Nach LEVINSON kann das von uns untersuchte Mineral als Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er) bezeichnet werden. Damit entfällt eine gesonderte Nomenklatur bezüglich wechselnder Ti-(Nb, Ta)-Verhältnisse innerhalb der B-Atome.

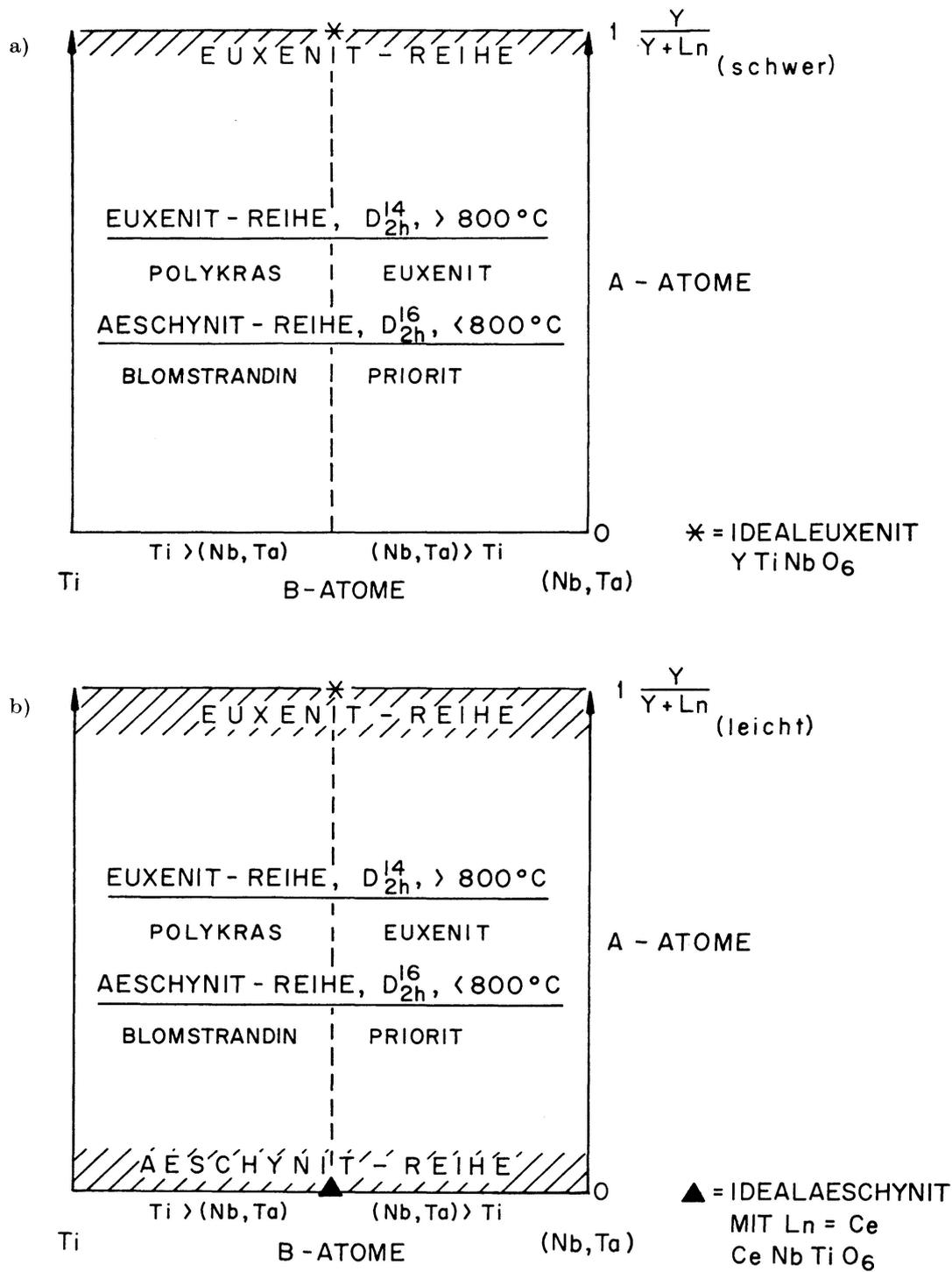


Fig. 5. Nomenklatur-Diagramme der Aeschynit-Euxenit-Beziehungen, $A B_2 O_6$.

- a) $[Y + Ln_{(schwer)}] [Ti, Nb]_2 O_6$, wobei $Ln_{(schwer)} = Pm$ bis Lu .
 b) $[Y + Ln_{(leicht)}] [Ti, Nb]_2 O_6$, wobei $Ln_{(leicht)} = Ce, Pr, Nd$.

b) Zur röntgenographischen Charakterisierung

KOMKOV et al. (1962) synthetisierten die Aeschynitreihe (Lanthaniden als A-Kation), also Verbindungen vom Typ LnTiNbO_6 , unter Hydrothermalbedingungen ($300^\circ\text{C}/87,6 \text{ kg/cm}^2 \text{ p}_{\text{H}_2\text{O}}$) aus den Metallhydroxiden und bestimmten die Gitterkonstanten.

SEIFERT und BECK (1965) synthetisierten die Glieder der Euxenitreihe aus den Metalloxiden durch Festkörperreaktionen bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ und aus abgeschreckten Schmelzen der Oxide. Auch hier wurden die Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Ln-Element bestimmt. In Fig. 6 sind alle Gitterkonstanten aufgezeichnet.

Der hier beschriebene Aeschynit hat als B-Atome ausser Ti, Nb, Ta auch einen geringen Anteil Wolfram im Gegensatz zu bisher publizierten Aeschynitanalysen. Wie SEIFERT und BECK (1965) gezeigt hatten, können sich Nb und Ta gegenseitig vollständig ersetzen, ohne dass sich die Gitterkonstanten ändern. Es kann erwartet werden, dass auch das W^{6+} mit seinem etwas kleineren Ionenradius keinen merklichen Einfluss ausübt.

Die Gitterkonstanten unseres Aeschynits fallen in den Bereich des synthetischen DyTiNbO_6 (Fig. 6). Da Y^{3+} und Dy^{3+} ähnliche Ionenradien haben, ist dieses Ergebnis nicht unerwartet und bestätigt unsere chemischen und röntgenographischen Daten. Die Gitterkonstante b_0 ist mit $11,04 \text{ \AA}$ etwas grösser als die der synthetischen Aeschynite mit $b_0 \leq 10,98 \text{ \AA}$. Ob U- oder Th-Gehalte diesen Effekt bewirken, kann nicht entschieden werden. Daten von ZHABIN et al. (1962) für „natürliche, nichtmetamikte“ Aeschynite zeigen ebenfalls $b_0 \geq 11,00 \text{ \AA}$.

Die Röntgenaufnahmen deuten darauf hin, dass die Einkristalle nicht ideal ausgebildet sind. Vielmehr zeigen die Reflexe leicht diffuse „Höfe“ und solche höherer Indizes fehlen z. T. in nicht-systematischer Weise oder liegen zwischen den Normalreflexen. Dies führt zur Annahme, dass der Kristall teilweise metamikt ist. Die Pulveraufnahmen zeigen den teilmetamikten Zustand noch empfindlicher, indem die Linien diffus und verbreitert sind.

Beim Vergleich der Pulverdaten mit denen von ZHABIN et al. (1962) von getemperten und ungetemperten Aeschyniten aus dem Ural fällt auf, dass bei deren unbehandelten Proben die Reflexe mit niedrigen (hkl)-Indizes nicht erscheinen, sondern nur bei getemperten. Hingegen treten bei dem von uns beschriebenen Aeschynit gerade die niedrigindizierten Reflexe auf.

Wir verzichteten bei der Untersuchung unseres Aeschynits auf Temperversuche, da einerseits die notwendigen röntgenographischen Daten auch mit einem ungetemperten Kristall gewonnen wurden, andererseits die Frage nach der beim Tempern entstehenden Kristallstruktur eines metamikten Minerals nicht allgemein lösbar ist, sondern von Fall zu Fall untersucht werden muss. So führte bereits KOMKOV (1959) Temperversuche mit natürlichen Aeschyniten

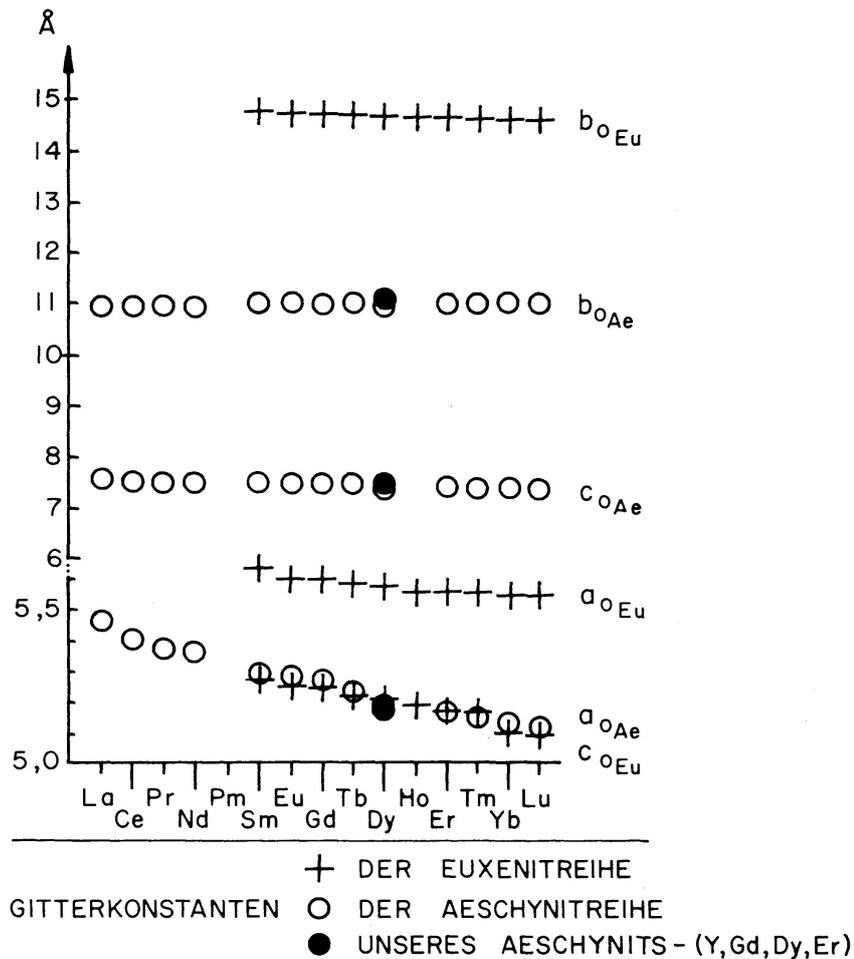


Fig. 6. Gitterkonstanten synthetischer Aeschnyts und Euxenite mit verschiedenen Lanthaniden (nach Seifert u. Beck, 1965). Der Aeschnyt-(Y, Gd, Dy, Er) hat Gitterkonstanten, die vergleichbar sind mit denen des Syntheseproduktes von Aeschnyt-(Dy).

durch und interpretiert seine experimentellen Ergebnisse, indem er als vollkommene Metamiktisierung die Segregation des ursprünglichen Aeschnyt-kristalls in Bereiche der einzelnen Oxide auffasst. Wenn ein Kristall in diesem Zustand bei 400–500°C getempert wird, so erscheint die kubische Struktur eines Oxidgemisches. Ist die Metamiktisierung nur partiell, so erhält er beim Tempern unterhalb von 800°C die Aeschnyt-, oberhalb von 800°C die Euxenitstruktur.

c) Chemische Variabilität

Fig. 4 veranschaulicht den stark inhomogenen Charakter bezüglich der im Mineral enthaltenen Elemente. Zonarbau kann nicht beobachtet werden. Man erkennt aber eine Gesetzmässigkeit, die auf der isomorphen Vertretbarkeit innerhalb der B-Atome und zum Teil der A-Atome beruht.

Trotz des inhomogenen Aufbaus der einzelnen Kristalle liefern die drei

gewonnenen Analysen vergleichbare Durchschnittswerte. Die relative Häufigkeit der Lanthaniden (Fig. 7, Tab. 2) zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit der Oddo-Harkins-Regel, welche besagt, dass die Häufigkeit der Lanthaniden mit gerader Ordnungszahl grösser ist als die derjenigen mit ungerader Ordnungszahl (vgl. HERRMANN, 1970 und HASKIN und SCHMITT, 1967). Abgesehen von dieser Verteilungsart fällt auf, dass die Häufigkeitsverteilung der Lanthaniden in unserem Mineral ein deutliches Maximum beim Dysprosium aufweist. Fig. 7 vermittelt den Eindruck, dass die schweren Lanthaniden (Pm-Lu) gegenüber den leichten (Ce, Pr, Nd) angereichert sind. Es handelt sich damit um ein selektives Y-Mineral im Sinne von SEMENOV (1958), SEMENOV und BARINSKII (1958).

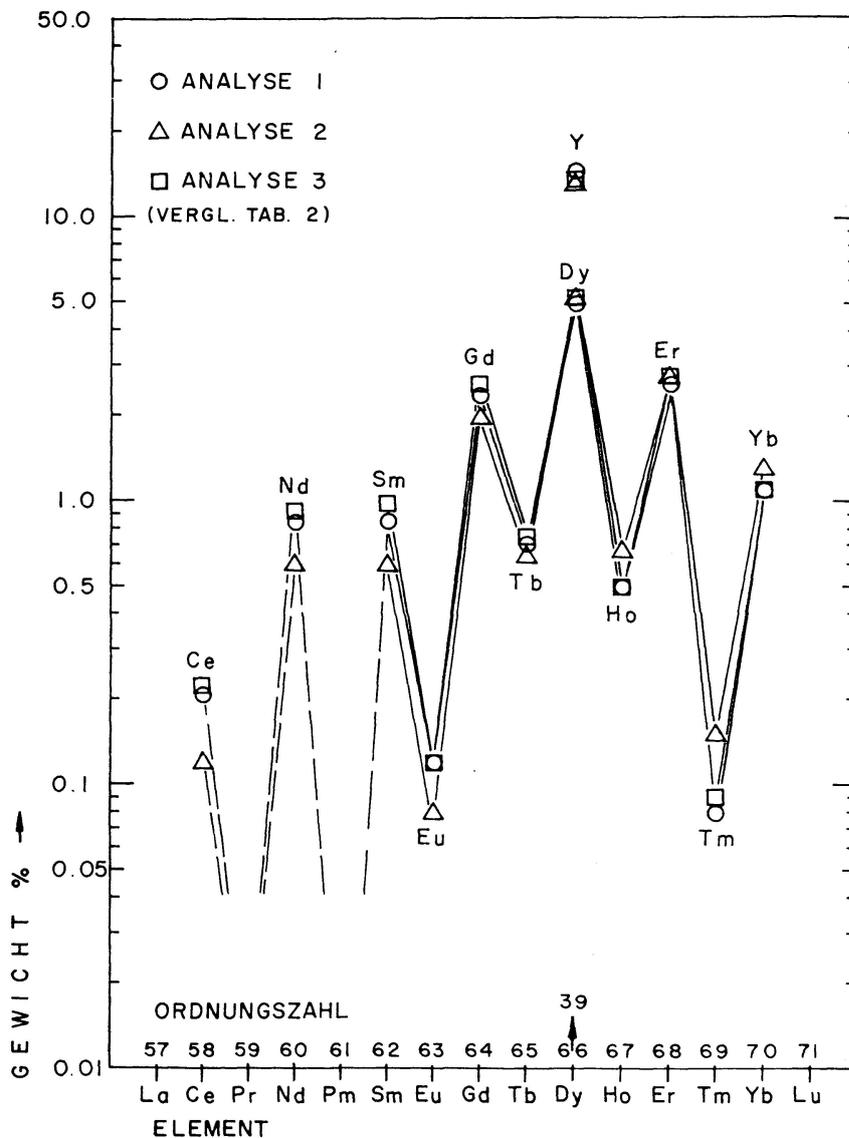


Fig. 7. Häufigkeitsverteilung der Lanthaniden im Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er). Neben der Übereinstimmung mit der Oddo-Harkins-Regel ist die Anreicherung der schweren Lanthaniden im Bereich von Dy auffallend.

d) Genetische Betrachtungen

Es stellt sich die Frage, inwiefern eine derartige Selektion durch die geologische und paragenetische Umgebung einerseits und durch geochemische und kristallchemische Prozesse andererseits beeinflusst werden kann.

LYAKHOVICH (1962, 1967), LYAKHOVICH und BARINSKII (1961) konnten an Akzessorien zeigen, dass in der magmatischen Abfolge von Graniten zu hydrothermalen Gängen die Lanthaniden und das Y signifikanten Veränderungen in Gehalt und Verteilung unterliegen. FLEISCHER (1965) vermutet im Laufe der magmatischen Differentiation mehr oder weniger ausgeprägte Übergänge von leichten zu schweren Lanthaniden. SEMENOV (1958), SEMENOV und BARINSKII (1958) führen die Variation der relativen Lanthanidgehalte auf kristallchemische Faktoren zurück; demgegenüber deutet BORODIN (1960) eine Lanthanidenselektion durch die Abfolge koexistierender Mineralien. Wie KOSTERIN (1959) und KALITA (1959) aus ihren Beobachtungen schliessen, dürfte fraktionierte Mobilisation in hydrothermalen Lösungen zur selektiven Mineralisation beitragen. Danach sind spätgebildete Mineralien an Y und schweren Lanthaniden angereichert, da diese chemische Komplexe bilden, welche in alkalischen Lösungen eine erhöhte Mobilität haben.

Zusammengestellte Analysendaten von Aeschynit, Priorit und Lyndochit verschiedener Lokalitäten (FLEISCHER, 1966; HORN und BUTLER, 1965) bringen eine generelle Tendenz zum Ausdruck, wonach Minerale aus Alkaligraniten leichte, solche von Pegmatiten schwere Lanthaniden angereichert haben. Der einzige nicht-metamikte Aeschynit aus dem Ural (ZHABIN et al., 1962) mit leichten Lanthaniden gehört einer hydrothermalen Quarz-Calcit-Ader in permisschen Alkaligesteinen an.

Verteilungsbilder von relativen Lanthanidgehalten aus verschiedenen Graniten und Granitgneisen (HASKIN und GEHL, 1963; HERRMANN, 1970; CORYELL et al., 1963) veranschaulichen im wesentlichen eine übereinstimmende Anreicherung leichter Lanthaniden in diesen Gesteinen.

Im folgenden sollen diese Betrachtungen im Hinblick auf den hier beschriebenen Aeschynit-(Y, Gd, Dy, Er) diskutiert werden:

Die Ausscheidungsfolge innerhalb der Zerrkluft-Paragenese deutet darauf hin, dass das Mineral als relativ späte Bildung angesehen werden muss. Dies findet seine Bestätigung einerseits in den hydrothermalen Synthesebedingungen für Aeschynit (KOMKOV et al., 1962; vgl. Kap. 4b), und andererseits in der Tatsache, dass der Übergang von der Hochtemperaturmodifikation (Euxenit) in die Tieftemperaturmodifikation (Aeschynit) bisher nicht beobachtet wurde (vgl. Kap. 4b). Unter der Voraussetzung, dass die Paragenese ein Absatzprodukt hydrothermalen Lösungen ist, stimmt obige Aussage mit der Anreicherung von Y und den schweren Lanthaniden in unserem Aeschynit überein. Auslaugungsprozesse im Nebengestein (Fibbiagneis) können nur dann

zu einer derartigen Fraktionierung führen, wenn man annimmt, dass die schweren Lanthaniden mobilisiert und dann ausgefällt wurden. In beiden Fällen müsste das Vorhandensein alkalischer hydrothormaler Lösungen postuliert werden, die entweder durch Differentiation oder durch selektive Mobilisation im Fibbiagneis zur Anreicherung von Y und schweren Lanthaniden geführt haben, die bei Änderung der Alkalinität (Ausscheidung des Adulars) zur Bildung des Aeschnit-(Y, Gd, Dy, Er) beigetragen haben.

Zur Klärung solcher Fragen müssten Konzentration und Verteilung der Lanthaniden im Fibbiagneis und in der Kluftparagenese näher untersucht werden. Leider ist zur Zeit diesbezüglich noch kein geochemisches Datenmaterial des Gotthardmassivs zugänglich.

Verdankungen

Wir danken den Herren Proff. F. Laves und M. Grünenfelder für ihr Interesse bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit. Ferner danken wir Herrn R. Wessicken für die Herstellung der Scanning-Elektronenmikroskop-Aufnahmen, den Herren Drs. F. Hulliger und L. Rybach für ihre Hilfe bei der Beschaffung von Ln-Standards für die Elektronenmikrosonde, Herrn E. Schärli für die Herstellung von Mikrosonden- und Dünnschliff-Präparaten und insbesondere Herrn Dr. R. Schmid für seine Hilfe bei den optischen Bestimmungen. Herrn J. Gloor möchten wir für die Überlassung der Proben gebührend danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- ALEKSANDROV, V. B. (1962): The crystal structure of aeschnite. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 142, 181–184.
- BORODIN, L. S. (1960): Correlations among rare-earth elements and some characteristics of their fractionation under endogenic conditions. Geochemistry (USSR), Engl. Transl., 604–616.
- CORYELL, CH. D. et al. (1963): A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. J. Geophys. Res. 68, 559–566.
- FLEISCHER, M. (1965): Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 755–772.
- (1966): Rare earths in the aeschnite-priorite series. The status of lyndochite. Mineral. Mag. 35, 801–809.
- FRAZER, J. Z. et al. (1966): Computer programs EMX and EMX-2 for electron microprobe data processing. Unpublished report, SIO-Reference 66–14, June 20, University of California, San Diego.
- HAFNER, ST. (1958): Petrographie des südwestlichen Gotthardmassivs. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 38, 255–362.
- HASKIN, L. A. and GEHL, M. A. (1963): The rare-earth contents of standard rocks G-1 and W-1 and their comparison with other rare-earth distribution patterns. J. Geophys. Res. 68, 2037–2043.
- HASKIN, L. A. and SCHMITT, R. A. (1967): Rare-earth distribution. In: Researches in Geochemistry. Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- HERRMANN, A. G. (1970): Yttrium and Lanthanides 39, 57–71. In: Handbook of Geochemistry, Vol. II/2, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.

- HORN, J. E. T. and BUTLER, J. R. (1965): A second occurrence of lyndochite. *Mineral. Mag.* 34, 237–248.
- KALITA, A. P. (1959): Distribution of rare earths in the pegmatite minerals of northwestern and southwestern Karelia. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 171–177.
- KOMKOV, A. I. (1959): Minerals in the Euxenite-Polyrase and Priorite-Blomstrandine Series. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 126, 641–644.
- KOMKOV, A. I. et al. (1962): Hydrothermal synthesis and x-ray study of compounds of TRNbTiO₆ type. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 147, 687–688.
- KOSTERIN, A. V. (1959): The possible modes of transport of the rare earths by hydrothermal solutions. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 381–387.
- LEVINSON, A. A. (1966): A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Mineral.* 51, 152–158.
- LYAKHOVICH, V. V. (1962): Rare earth elements in the accessory minerals of granitoids. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 39–55.
- (1967): Distributions of rare earths among the accessory minerals of granites. *Geochemistry Intern.* 4, 691–696.
- LYAKHOVICH, V. V. and BARINSKII, R. L. (1961): Characteristics of the rare earth assemblages in the accessory minerals of granitoids. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 495–509.
- SEMENOV, E. I. (1958): Relationship between composition of rare earths and composition and structures of minerals. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 574–586.
- SEMENOV, E. I. and BARINSKII, R. L. (1958): The composition characteristics of the rare earths in minerals. *Geochemistry (USSR)*, Engl. Transl., 398–419.
- SEIFERT, H. und BECK, B. (1965): Zur Kristallchemie und Geochemie der metamikten Minerale der Euxenit-Aeschynit-Gruppe, I. *N. Jb. Mineral. Abh.* 103, 1–20.
- STRUNZ, H. (1970): *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- ZHABIN, A. G. et al. (1962): The first specimen of nonmetamict aeschynite, from the Vishnev Hills, Ural. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 143, No. 3, 686–689.

Manuskript eingegangen am 28. Dezember 1971.