

II. Über zwei Varietäten von Kalkvolborthit (?) von Ost-Utah.

Von

W. F. Hillebrand und H. E. Merwin in Washington.

Übersetzt von W. Brendler.

Vor etwa neun oder zehn Jahren brachte Herr J. M. Boutwell der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten Mineralproben, welche aus einem Schurf bei Richardson im Cañon des Grand River im südöstlichen Utah stammten. Eine derselben, von gelbgrüner Farbe, war nach den von dem einen von uns (Hillebrand) im Laboratorium der Landesanstalt vorgenommenen quantitativen Bestimmungen ein wasserhaltiges Kupfervanadat, die andere, grünlichgelb gefärbte, ein wasserhaltiges Arsenovanadat von Kupfer und Calcium. Im Bulletin 260 des U. S. Geological Survey, S. 205—206, ist von Herrn Boutwell über diese Mineralien berichtet worden, jedoch wurden die Analysen nicht veröffentlicht, weil zu hoffen war, daß für die Untersuchungen weiterhin noch mehr Material verfügbar werden würde. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, und der größte Teil der Proben wurde später bei einem Brande zerstört.

Bald nach dem oben erwähnten ersten Bekanntwerden dieser Mineralien sah der eine von uns (H.) auf der Weltausstellung zu St. Louis im Jahre 1904 in der Abteilung von Utah prachtvolle Mineralstufen, welche aus dem einen oder beiden der fraglichen Mineralien zu bestehen schienen; über ihre Herkunft konnte jedoch keinerlei bestimmter Aufschluß erhalten werden, noch ist uns bekannt, was schließlich aus ihnen geworden ist.

Ein »grünes krustenförmiges Mineral«, als »Volborthit« bezeichnet, ist in der Vierteljahrsschrift der Colorado School of Mines 1909, 3, Nr. 3, erwähnt, und soll danach in einem jetzt verlassenen Schurfloch in oder bei Garos (Garos?), Park County, Colorado, gefunden worden sein, und es wurde angegeben, daß schöne Stufen davon auf der Weltausstellung zu St. Louis ausgestellt worden seien. Nach der unvollständigen Beschreibung

zu urteilen, möchte es scheinen, als ob dieses Vorkommen mit einem der beiden Mineralien von Utah verwandt oder gar identisch sein könne.

Innerhalb der letzten zwei Jahre haben wir von der Foote Mineral Company zu Philadelphia ein auf Sandstein aus dem Paradox Valley, Montrose County, Colorado, vorkommendes Mineral erhalten, das zweifellos mit dem einen der beiden von Herrn Boutwell mitgebrachten Mineralien identisch ist, wie ein neuerlicher Vergleich unter dem Mikroskop ergab.

Es dürfte deshalb an der Zeit sein, unsere bisher betreffs dieser Mineralien gemachten Feststellungen zu veröffentlichen, obschon die von dem einen von uns (H.) vor langer Zeit ausgeführten Analysen zu keinem klaren Formelbild geführt haben. Es sei daran erinnert, daß nur das von Herrn Boutwell stammende Material analysiert worden ist. Die Analysen des gelbgrünen Minerals wurden an Portionen von nur 0,2 bzw. 0,16 bzw. 0,13 Gramm der von dem Sandstein, auf welchem das Mineral vorkam, abgekratzten Teilchen ausgeführt. Von dem grünlichgelben Mineral standen zwei Portionen von je einem halben Gramm zur Verfügung, welche je etwa 0,4 Gramm lösliche Bestandteile ergaben; jedoch bestand bei keinem der beiden Mineralien die lösliche Substanz ausschließlich aus dem zu untersuchenden Mineral. Es waren kleine Mengen von Carbonaten und wahrscheinlich Kupfersilikat eingeschlossen und außerdem Eisen- und andere den Vanadaten nicht zugehörige Oxyde, welche die Analyse verwickelt machten und die Schlußfolgerungen beeinträchtigten.

Beide Mineralien kommen — bisweilen auf ein- und demselben Handstück — in Rosetten und Flecken von winzigen netzförmigen Schüppchen auf der Oberfläche des Sandsteines, oft innig vergesellschaftet mit Krusten und Flecken anderer Kupfermineralien — Carbonate und möglicherweise Chrysokoll — vor, was es unmöglich machte, für die Analyse Material von höchster Reinheit zu erlangen. Herr Boutwell erwähnt gelegentlich »Carnotit und kleine gelbe Kryställchen, die etwas dunkler als dieser Carnotit sind«, und die »mit den grünen Krystallen innig vergesellschaftet« sind; wir haben jedoch an keinem der uns zur Verfügung stehenden Stücke etwas derartiges bemerken können. Die oben erwähnten rosettenförmigen Bildungen sind oft einzeln verteilt, aber öfter noch zu Gruppen vereinigt und durcheinander gewachsen; sie besitzen dann, besonders wenn sie aus dem gelbgrünen Mineral bestehen, ein sehr hübsches Aussehen.

Gelbgrüne Varietät.

Rosetten und Flecken von netzförmigen Schüppchen. Die Aggregate zeigen eine dunkelgelbgrüne Färbung (YG) Nuance 4 der Bradley'schen Farbenskala¹⁾. Die Farbe des Pulvers und diejenige der Schüppchen ist,

1) Diese Farbenskala ist in Mulliken's »Identification of Pure Organic Compounds« zu finden. Verlag von Wiley & Sons, New York.

durch das Mikroskop betrachtet, ein leuchtendes Grüngelb (*GY*). Bezüglich der Krystallform konnten an dem Material vom Paradox Valley, Colorado, nur wenig festgestellt werden, dagegen lieferte dasjenige von Richardson, Utah, einige wenige dreieckige hexagonale und längliche Schüppchen, welche innerhalb der Fehlergrenzen (3°) hexagonale Symmetrie erkennen ließen. Wie die optische Untersuchung zeigte, ist das Mineral jedoch nicht hexagonal, sondern wahrscheinlich monoklin. In Anbetracht der Aggregatnatur des Materials läßt sich bezüglich Härte und Spaltbarkeit des Minerals nichts Bestimmtes sagen, obschon die dünnsten Schüppchen Spaltblättchen zu sein scheinen. Mangels Material von genügender Reinheit mußte die Bestimmung des spec. Gewichtes unterbleiben.

Eine optische Axe und die Bisectrix γ sind unter einem Winkel von ungefähr 50° (in Luft gemessen) nach entgegengesetzten Seiten der Normalen zur Ebene der Schüppchen geneigt. Die optischen Axen zeigen starke Dispersion mit einem roten Saum auf der convexen Seite der Hyperbel. Messungen des Winkels der optischen Axen, $2V$, ergaben aus einer Anzahl von Werten, welche für verschiedene Schnitte um 5° variierten, folgende Mittelwerte: für *Li*-Licht 68° ; für *Na*-Licht 83° ; für *Tl*-Licht 89° . Das Mineral ist für Rot optisch positiv und für Violett optisch negativ. Die Messungen zeigen Dispersion der Bisectrices. Die Bestimmung der Auslöschungsrichtung an Blättchen ergab für Licht verschiedener Farbe in der Hauptsache Übereinstimmung der Axenebenen für alle Farben, obschon die meisten Schnitte in weißem Licht keine vollkommene Auslöschung zeigen. Die Dispersion ist also geneigt und das Mineral wahrscheinlich monoklin. Die Brechungsindices α und β betragen für Natriumlicht, nach der Immersionsmethode in hochbrechenden Flüssigkeiten gemessen, 2,04 und 2,05; γ (berechnet) = 2,10.

Die ungewöhnlich starke, geneigte Dispersion verdient hervorgehoben zu werden. Zwischen den optischen Axen für *Li*- und *Tl*-Licht liegen Winkel von 28° und 7° . Das im Gesichtsfeld sichtbare Axenbild zeigt eine Dispersion von 7° , die Bisectrices zeigen eine solche von 18° . Die Ebene der optischen Axen halbiert den Winkel der dreieckigen Blättchen. Diese Erscheinung und die geneigte Dispersion sprechen sehr für monokline Symmetrie. Die Absorption des Lichtes durch die Kryställchen wurde nach der gewöhnlichen Methode der Beobachtung in Licht von verschiedener Wellenlänge studiert. Es ließen sich keine scharfen Absorptionsbanden wahrnehmen und im leuchtenden Teile des Spectrums findet wenig Absorption statt, nur jenseits $530 \mu\mu$ und $630 \mu\mu$ zeigt die Absorption in allen drei Hauptrichtungen ein beständiges und deutlich gleichmäßiges Ansteigen, mit Ausnahme, daß jenseits $470 \mu\mu$ Unterschiede wahrnehmbar sind.

Grünlichgelbe, stark arsenhaltige Varietät.

Die arsenhaltige Varietät des Minerals zeigt dieselben netzartigen Formen wie die soeben beschriebene. Seine Farbe ist ein stumpfes Grün (G, Nuancen 1 und 2) und ist bisweilen nur ein dünner Überzug, der die Krystalle des gelbgrünen Minerals überdeckt. Da diese Tatsache noch nicht bekannt war, als die Analysen gemacht wurden, ist es möglich, daß die gefundene Zusammensetzung diejenige eines Mineralgemenges darstellt. Unter dem Mikroskop betrachtet, scheinen die grünen Krusten aus sehr kleinen, doppelbrechenden Krystallen zu bestehen, deren Brechungsindex etwa 1,92 beträgt. Sie zeigen an den Enden des Spectrums Absorption, besonders jenseits 500 $\mu\mu$ und 660 $\mu\mu$. Es stellt dieses Mineral eine Pseudomorphose nach der gelbgrünen Varietät dar.

Analysen und Diskussion.

Im nachstehenden sind die Analysenresultate, nach Abzug von 30,6% von in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslicher Substanz bei dem gelbgrünen Mineral, und 13,5% im zweiten Falle; und nach Umrechnung auf 100% angeführt. Die ursprünglichen Analysensummen waren 99,5 bzw. 101%.

	Gelbgrünes Mineral:		Grünlichgelbes Mineral:	
	Prozent:	Molekular-Verhältnis:	Prozent:	Molekular-Verhältnis:
V_2O_5	30,6 ¹⁾	175	16,0 ¹⁾	168
As_2O_5	1,1		17,2 ¹⁾	
P_2O_5	0,3		0,8	
CuO	48,4 ¹⁾	713	37,4 ¹⁾	769
CaO	3,9 ¹⁾		15,3	
BaO	2,7		2,3	
MgO	0,3		0,5	
K_2O	0,7		0,2	
Na_2O				
H_2O , bis 105°	1,8	400	1,0	55
H_2O , üb. 105°	6,4	355	4,3	239
CO_2	2,4	60	0,9	32
SiO_2	0,6		0,7	
Fe_2O_3	0,8		0,5	
Mn_3O_4	}		3,2	
Co_3O_4				} 2)
Al_2O_3				
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0	

1) Mittel aus zwei nahezu übereinstimmenden Werten.

2) Nach gemeinsamer Fällung gewogen. Ursprünglicher Oxydations- bzw. Verbindungszustand unbekannt.

Wenn man CO_2 und SiO_2 als Bestandteile normaler Carbonate bzw. Metasilikate annimmt, eine Voraussetzung, die mit den Tatsachen nicht völlig im Einklang stehen dürfte, aber immerhin noch die annehmbarste ist, so gestalten sich die Molekularverhältnisse folgendermaßen:

	$V_2O_5 : RO$:	Gesamt- H_2O	:	H_2O (über 4050).
Gelbgrünes Mineral	1 : 3,73 :		2,6	:	2,03
Grünlichgelbes Mineral	1 : 4,37 :		1,75	:	1,42

Unter Berücksichtigung der Beschaffenheit des analysierten Materials und des bezüglich der Homogenität der einen der beiden Proben oben ausgesprochenen Zweifels gestatten die vorstehenden Molekularverhältnisse uns nicht, darüber zu entscheiden, ob den beiden Mineralien tatsächlich verschiedene Formeln zukommen. Am auffälligsten ist der Unterschied im Wassergehalt, aber unter den vorliegenden Umständen dürfte derselbe doch nicht geeignet sein, eine Entscheidung herbeizuführen, zumal wir einmal nichts darüber wissen, welche Rolle das Wasser spielt — ob es wirklich Krystallwasser oder ob seine Menge lediglich eine Funktion der atmosphärischen Feuchtigkeit und der Temperatur ist —, noch, zweitens, darüber, welcher Betrag davon den verunreinigenden Mineralien zukommt. Solange nicht besseres Material und bessere Analysen zu erlangen sind, ziehen wir es vor, die beiden Mineralien als miteinander verwandt zu betrachten und auf die gleiche Formel zurückzuführen, in der Weise, daß sich das grüne Mineral von dem gelben durch teilweisen Ersatz von V_2O_5 durch As_2O_5 und von CuO durch CaO herleitet. Das Verhältnis dieser beiden Mineralien zu anderen bereits bekannten festzustellen, bereitet ebenfalls Schwierigkeiten. Das nächste bekannte vergleichbare Mineral ist unfraglich Kalkvolborthit, welchem Dana auf Grund stark abweichender Analysen die Formel $4(Cu, Ca)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ gibt.

Angaben über die optischen Eigenschaften des Kalkvolborthits fehlen vollständig. Wir halten uns nicht für berechtigt, aus den im Vorstehenden beschriebenen Mineralien neue Species zu machen, sondern ziehen es vor, beide zunächst zum Kalkvolborthit zu rechnen, indem wir diesen Namen der gelbgrünen Varietät beilegen und die grünlichgelbe Abart als »arsenhaltigen Kalkvolborthit« bezeichnen.

Die ursprüngliche Meinung des einen von uns (H.), daß, wie von Herrn Boutwell veröffentlicht, die arsenhaltige Varietät eine neue Mineralspecies sei, die von der anderen verschieden ist, möchten wir zunächst noch nicht weiter aufrecht erhalten, obschon es sich vielleicht noch herausstellen dürfte, daß dem so ist.

Bezüglich des Namens »Kalkvolborthit« ist es schwer darüber Klarheit zu erlangen, wie er zu seiner ursprünglichen Anwendung von seiten

Rammelsberg's¹⁾ gekommen ist, da das von diesem so benannte Mineral vom Volborthit grundsätzlich abweicht, obschon der letztere auch ein Kupfervanadat darstellt. Es ist sehr zu bedauern, daß ein solch ungeeigneter und irreführender Name gewählt worden ist.

Im Jahre 1908 gab J. Antipoff²⁾ in russischer Sprache eine sehr unvollständige Beschreibung eines neuen Vorkommens von Uran- und Vanadinmineralien zu Tuya Mayun, einem Hügel in den Alai-Bergen in der Provinz Ferghana in Russisch-Turkestan.

Eines der dort erwähnten Mineralien wird als dem Volborthit verwandt angesehen und »Turkestan-Volborthit« benannt, obwohl es in seiner Zusammensetzung dem Kalkvolborthit weit näher steht, wie nachstehende Analysenresultate erkennen lassen:

	Prozent:
V_2O_5	44,03
MoO_3	0,23
CuO	29,45
CaO	20,40
Fe_2O_3	} 2,80
Al_2O_3	
SiO_2	1,10
H_2O	4,55
	<hr/> 99,56

Die vom Autor dafür aufgestellte Formel ist:



Später, im Jahre 1909, beschrieb K. Nenadkewitsch³⁾ als an dem gleichen Fundorte vorherrschendes Vanadinmineral ein anderes Vanadat unter dem Namen »Turanit« und gab für dasselbe die Formel $5CuO \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$ an. Es soll in dichten oder radialfaserigen, olivgrünen, kugeligen Concretionen und nierenförmigen Krusten in Hohlräumen von Malachit und erzführendem Kalkstein vorkommen.

Bureau of Standards and Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution, Washington, D. C., Februar 1913.

1) Der Name »Kalkvolborthit« wurde von Credner, der das Mineral als erster beschrieb, nicht benutzt.

2) Gornii Journal 1908, 4, 255—267; Ref. Neues Jahrb. f. Min. 1909, 2, 37.

3) Bull. Acad. des Sciences, St. Petersburg 1909, 185—186; Ausz. diese Zeitschr. 51, 91.