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

Band: 28 (1948)

Heft: 1: Festschrift P. Niggli zu seinem 60. Geburtstag den 26. Juni 1948

Artikel: Über ein seltenes Ca-Mn-Arsenat aus dem Oberhalbstein (Graubünden)

Autor: Geiger, Th.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-23055

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über ein seltenes Ca-Mn-Arsenat aus dem Oberhalbstein (Graubünden)

Von *Th. Geiger*, Zürich

I. Allgemeines

Im Anschluss an eine Untersuchung von Manganerzvorkommen in Graubünden wurde in der Lagerstätte Falotta (bei Roffna im Oberhalbstein) ein seltenes Manganmineral gefunden, das sich in der Folge als identisch mit dem Mineral Brandtit erwies. Die in Lit. (2) näher beschriebene Lagerstätte Falotta besteht aus linsenartigen Brauniterzkörpern, die konkordant in jurassische Radiolarite eingelagert sind. Tektonische Beanspruchungen im Verlaufe der alpinen Dislokationsmetamorphose haben zur Bildung von Zerrklüften geführt, in denen durch Lösungsumsatz mit dem angrenzenden Erz und Nebengestein interessante Mineralparagenesen zur Ausscheidung gelangten. Neben den seltenen Mangansilikaten Parsettensit, Sursassit und Tinzenit sind in den Klüften auch Quarz, Rhodonit, Manganokalzit, Piemontit und Albit von Bedeutung. Die in den Klüften zirkulierenden Lösungen besassen hydrothermalen Charakter. Die Manganerze sind syngenetisch mit den Radiolariten auf sedimentärem Weg abgelagert worden. Die Erzlösungen sind wahrscheinlich magmatischer Herkunft und gelangten in Form von Exhalationen ins Meer (submarin-exhalativer und zugleich sedimentärer Lagerstättentypus). Als Erzlieferanten werden die hochpenninischen Ophiolithmagmen angesehen, deren Erstarrungsprodukte vielfach mit den erzführenden Radiolariten im Zusammenhang stehen. Das im folgenden näher beschriebene Mineral fand sich in einer Zerrkluft im Brauniterz, zusammen mit feinkristallinem Manganokalzit und etwas Parsettensit.

II. Makroskopische Beschreibung

Es handelt sich um ein kompaktes Aggregat von weissen bis farblosen, stengeligen Kristallen, die zu subparallelen Gruppen vereinigt sind (Fig. 1). Zwischen den max. 2 cm langen und ca. 1—3 mm

dicken Stengeln liegen Kristalle von körnig-tafeliger Beschaffenheit. Freigewachsene Individuen konnten nicht beobachtet werden, das vorhandene Material war daher für eine kristallographische Untersuchung nicht geeignet. Parallel zur Längsrichtung der Kristalle lässt sich eine vollkommene pinakoidale Spaltbarkeit feststellen. Quer zur Längsrichtung ist eine unvollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Die Spaltflächen zeigen Perlmutterglanz, natürliche Flächen sind glas- bis fettglänzend.

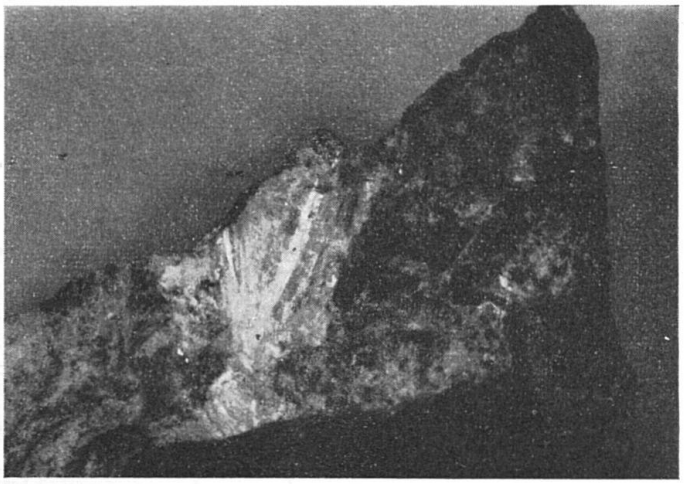

Fig. 1. Linealartige Kristalle von Brandtit bilden ein strahliges Aggregat in einer Zerrkluft im Brauniterz (schwarz). $^4/_5$ nat. Grösse

An dem Mineral ist die beachtliche Härte von 5—5½ und die ausserordentliche Sprödigkeit auffallend. Die Kristalle sind farblos bis weiss, das Pulver ist schwach rosarot gefärbt. Bemerkenswert ist die leichte Verwitterbarkeit des Mn-Minerals in braunschwarzes, erdiges Mn-Oxyd.

III. Mikroskopische Untersuchung

Das Mineral ist zweiachsig positiv. Auf den Spaltblättchen (vollk. pinak. Spaltbarkeit parallel der Längsrichtung) steht die optische Normale senkrecht. Die Spaltblättchen weisen gegenüber der Längskante eine Auslöschungsschiefe von 7—8° auf. Das Mineral ist monoklin mit $n_\beta = b$. Die optische Achsenebene liegt in der durch die vollkommene Spaltbarkeit ausgezeichneten Fläche. n_α liegt in der Längsrichtung der Kristalle. Licht- und Doppelbrechung: in den Spaltblättchen wurden mit Hilfe der Immersionsmethode die Haupt-

brechungsindizes n_γ und n_α bestimmt, wobei sich für Na-Licht die folgenden Werte ergaben:

$$n_\gamma = 1{,}725 \qquad n_\gamma - n_\alpha = 0{,}016$$
$$n_\alpha = 1{,}709$$

Eine Achsendispersion ist nicht erkennbar. Der Achsenwinkel wurde an einem beliebigen Schnitt mit dem Universaldrehtisch gemessen: $2V = 32^0$. Unter dem Mikroskop ist besonders eine häufig auftretende, plagioklasähnliche polysynthetische Verzwillingung auffallend. Die Zwillingsindividuen haben n_β gemeinsam und zeigen in Schnitten parallel (010) annähernd symmetrische Auslöschung (siehe Fig. 2).

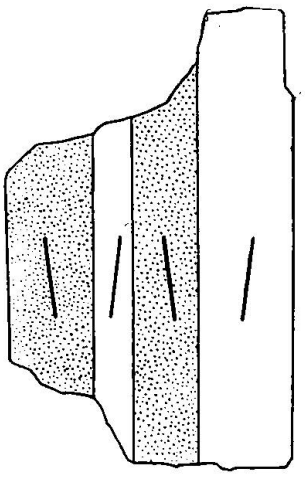

Fig. 2. Polysynthetische Verzwillingung von Brandtit. Schnitt senkrecht zur Zwillingsebene. Die eine Auslöschungsrichtung ist eingezeichnet

IV. Chemische Untersuchungen

Eine Spektralanalyse des Minerals wurde in verdankenswerter Weise von Dr. C. Preis ausgeführt und ergab folgendes Resultat: in grössern Mengen sind die Elemente Ca, Mn und As vorhanden, in geringer Menge Mg und in Spuren die Elemente Sr, Ti, Fe, K, Si, Bi, Al, Ag.

Eine chemische Analyse des Minerals verdanke ich Prof. J. Jakob:

	Gew. %	Gew. %	Mol. Z.		
As_2O_5	46,97	49,92	21,71	21,71	(= 0,92 × 23,69)
CaO	26,48	24,67	44,00		
MnO	12,77	13,57	19,12	71,07	(= 3 × 23,69)
MgO	2,99	3,18	7,95		
+ H_2O	8,14	8,66	48,10	48,10	(= 2,03 × 23,69)
− H_2O	0,00				
CO_2	2,56				

Wie schon die Spektralanalyse zeigte, handelt es sich im wesentlichen um ein Ca-Mn-Arsenat. Locker gebundenes Kristallwasser ist nicht vorhanden. Das Mineral ist in verdünnten Säuren leicht löslich. Bei der Auswertung der Analyse wurde zuerst aus dem vorhandenen CO_2 mit entsprechend CaO Kalziumkarbonat gebildet und dieses als Verunreinigung betrachtet, da die mikroskopische Untersuchung eindeutig zeigt, dass Kalzit als sehr feine Einschlüsse vorhanden ist. Einschlussfreie Kriställchen zeigen unter dem Mikroskop bei der Behandlung mit stark verdünnter HCl keine CO_2-Entwicklung, während Kristalle mit Kalziteinschlüssen sofort aufbrausen.

Vereinigt man die Molekularwerte von CaO, MnO und MgO, so ergeben sich für die Oxyde folgende Verhältniszahlen:

As_2O_5 :	$(Ca, Mn, Mg)O$:	H_2O
0,92 :	3 :	2,03

Die Abweichungen von der idealen Formel

$$\underline{3(Ca, Mn, Mg)O \quad As_2O_5 \quad 2H_2O}$$

sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass für die Analyse nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand.

Ein Vergleich mit bekannten Ca-Mn-Arsenaten zeigt, dass chemisch eine Ähnlichkeit mit dem Mineral Brandtit besteht. Brandtit wurde erstmals von A. E. NORDENSKIÖLD (5) aus der Grube von Harstigen in Värmland (Schweden) erwähnt, und nach dem schwedischen Chemiker BRANDT benannt. Die Idealformel von Brandtit lautet:

$$\underline{Ca_2Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O}$$

Das Mineral von Falotta lässt sich ähnlich formulieren, wobei allerdings das Verhältnis von Ca:Mn nicht genau 2:1 beträgt, ausserdem ist noch etwas Mg vorhanden:

$$Ca_{1,86}Mn_{0,81}Mg_{0,33}(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$$

Da sich Ca, Mn, Mg z. T. isomorph vertreten können, wird die Formel unseres Minerals am besten wie folgt geschrieben:

$$\underline{(Ca, Mn, Mg)_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O}$$

Brandit aus Harstigen ist kristallographisch und optisch von G. AMINOFF (1) untersucht worden. Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften, wie sie an Material von Harstigen und Falotta beobachtet wurden, vermittelt die nachstehende Tabelle.

	Falotta	Harstigen (Lit. 1, 3, 4)	
Opt. Charakter	+	+	
N (D)	$n_\gamma = 1{,}725$ $n_\alpha = 1{,}709$	$n_\gamma = 1{,}729$ $n_\alpha = 1{,}707$	$n_\gamma = 1{,}724$ $n_\alpha = 1{,}709$
$n_\gamma - n_\alpha$	0,016	0,020	0,015
2 V	32°		23°
Auslöschungsschiefe auf (010) gegenüber c-Achse	7—8°	8°	
Spaltbarkeit	vollk. ‖ (010)	vollk. ‖ (010)	
Zwillingsbildung	sehr häufig Zwillingsebene (100)	ziemlich häufig Zwillingsebene (100)	
Habitus	langprismatisch	langprismatisch	
Farbe	farblos - weiss	farblos - weiss	
Härte	5 — 5 1/2	5 — 5 1/2	
Dichte	3,65	3,671	
Chem. Verhalten	leicht lösl. in HCl	leicht lösl. in HCl	

Vergleicht man die Angaben für die beiden Mineralien verschiedener Herkunft, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass es sich um die gleiche Mineralart handelt. Gewisse Ähnlichkeiten lassen sich auch in bezug auf Paragenese und Entstehung feststellen. In beiden Fällen handelt es sich um hydrothermale Ausscheidungen in Klüften von Erzlagern. Teilweise sind auch ähnliche Begleitmineralien vorhanden (Mangansilikate und Karbonate).

V. Röntgenographische Untersuchung

Da bis heute keine röntgenographische Untersuchung von Brandtit vorliegt, wurde zuerst ein Pulverdiagramm mit Fe-K-Strahlung aufgenommen. Die erhaltenen Interferenzen sind mit ihren Intensitäten und R-Werten in der folgenden Tabelle angeführt.

Intensität	R	Intensität	R	Intensität	R
s	5,08	ms	2,325	ss	1,706
sss	4,89	ms	2,256	s	1,622
s	3,74	m	2,106	ss	1,578
ss	3,40	sss	2,058	ss	1,560
ms	3,33	sss	2,005	sss	1,538
ms	3,21	sss	1,890	s	1,500
s	3,13	sss	1,865	sss	1,448
mst	2,98	sss	1,835	s	1,398
mst	2,785	m	1,813	ss	1,377
m	2,606	m	1,730	m	1,208

Ein ca. 3 mm langes und 1 mm dickes Kristallbruchstück eignete sich für eine Drehkristallaufnahme. Der Kristall wurde um die Längsachse (c) gedreht, wobei sich in dieser Richtung ein Translationsabstand von 5,7 Å ergab. Die genaue Ermittlung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe von zwei Goniometeraufnahmen, wobei der Kristall um die c-Achse, bzw. b-Achse gedreht wurde. Die Auswertung der Goniometeraufnahmen ergab folgende Abmessungen für die Elementarzelle:

$$a = 6{,}26 \text{ Å}$$
$$b = 5{,}40 \text{ Å} \quad \beta = 92^0$$
$$c = 5{,}69 \text{ Å}$$

Die Zahl der Formeleinheiten ($Ca_{1,86}\ Mn_{0,81}\ Mg_{0,33}\ (AsO_4)_2\ 2H_2O$) in der Elementarzelle wird auf Grund der Dichte von 3,65 (bestimmt nach der Schwebemethode mit Clerici-Lösung), dem Formelgewicht von 446,5 und dem Elementarvolumen von 192 Å^3:

$$z = \frac{192 \cdot 10^{-24} \cdot 3{,}65}{446{,}5 \cdot 1{,}65 \quad 10^{-24}} = 0{,}95 \sim 1$$

In der Elementarzelle ist somit die Formeleinheit von Brandtit $(Ca, Mn, Mg)_3\ (AsO_4)_2\ 2H_2O$ einmal enthalten. Die Abweichung des experimentell gefundenen Wertes ist auf den Umstand zurückzuführen, dass der verwendete Kristall einen etwas gestörten Gitterbau aufwies und daher die Gitterkonstanten nicht mit der gewünschten Genauigkeit bestimmen liess.

Dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. Nils Zenzen in Stockholm verdanke ich die Zusendung einer Brandtitprobe von dem Originalfundort Harstigen aus dem Naturhistorischen Reichsmuseum Stockholm. Von diesem Material wurde ein Pulverdiagramm aufgenommen und festgestellt, dass mit der Röntgenaufnahme des Brandtits von Falotta eine praktisch vollkommene Übereinstimmung besteht.

Literatur

1. Aminoff, G., Kristallographische Untersuchung von Brandtit. Geol. Fören. Förh. 41 (1919) 161—174.
2. Geiger, Th., Manganerze in den Radiolariten Graubündens. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie, 27. Lieferung, 1948.
3. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie, I. Band, 4. Abt., 2. Hälfte (1933) 1213—1215.
4. Larsen, E. S., Berman, H., The microscopic determination of the nonopaque minerals, 1934.
5. Nordenskiöld, A. E., Öfversicht Vet. Ak. Handl. Stockholm 45 (1888) 418.

Eingegangen: 2. Februar 1948.