

Die Manganmineralien vom Gonzen und ihre Paragenese

Autor(en): **Epprecht, W.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **26 (1946)**

Heft 1

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-21662>

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.

Die Manganmineralien vom Gonzen und ihre Paragenese

Von *W. Epprecht*, Zürich

Allgemeines über die Lagerstätte

Kürzlich ist eine eingehende petrographische Untersuchung der Eisen- und Manganerze des Gonzens (St. Galler Rheintal bei Sargans) erschienen (3). In dieser Arbeit sind einige sehr seltene Manganmineralien näher beschrieben worden, deren Paragenese und Eigenschaften hier kurz zusammengefasst werden sollen.

Die Gonzenlagerstätte besteht aus mindestens drei 1—2 m mächtigen schichtförmigen Einlagerungen im Quintnerkalk (oberer Malm, Kimmeridgien) des südlichen Helvetikums. Der wichtigste Erzkörper ist etwa zwei Meter mächtig, 200 m breit und mehr als zwei Kilometer lang. Die Erzsichten gehen seitlich in Kalk über und sind syngenetisch mit demselben entstanden. Es handelt sich um eine submarin-exhalativ-sedimentäre Lagerstätte, welche kurz nach der Erzsedimentation noch hydrothermal durchadert und dabei vor allem pyritisiert, stellenweise auch chloritisiert wurde. Die unten eingehender beschriebenen Mineralien stammen alle aus den hydrothermalen Adern oder deren unmittelbaren Nachbarschaft. Während der alpinen Faltungphase entstanden ferner Zerrklüfte im Erzkörper, die weitere interessante Mineralparagenesen enthalten.

Die *Eisenerze* bestehen zum grössten Teil aus Hämatit, der stets mikrokristallin und zwar feinschuppig oder tafelig entwickelt ist. Selten treten auch nadelförmige Pseudomorphosen nach (?) Nadeleisenerz auf. Magnetit, das nächstwichtigste Eisenerzmineral, verdrängt den Hämatit oft vom Rande der Täfelchen her teilweise oder ganz. Die Magnetitisierung ist deutlich von der Einwirkung reduzierender Lösungen abhängig, die zur Zeit der Erzsedimentation oder auch während der hydrothermalen Pyritisierungsphase wirksam waren. Nur selten, vor allem im kalkigen Eisenerz, trifft man auch kleine idiomorphe Magnetitkriställchen. Die hochwertigen Roteisensteine enthalten häufig Quarz, welcher infolge der immer vorhandenen Schrumpfungstexturen als aus Kieselsäuregel entstanden betrachtet werden muss. Die minderwertigen Eisen-

erze bestehen zur Hauptsache aus einem wenige Prozente Eisen enthaltenden Ferrocacit, in welchem sehr feinschuppiger Hämatit dispergiert ist. Strukturell und mineralogisch gleichen die Roteisensteine vom Gonzen sehr den Erzen der Lahn-Dill-Lagerstätten.

Die *Manganerze* sind in Form unregelmässiger, langgestreckter Körper in die Eisenerzschichten eingelagert, und von diesen stets scharf durch manganhaltige Karbonaterze mit Hämatitdispersion abgegrenzt. Innerhalb dieser Trennerze folgt als erstes reines Manganerz stets ein graues Mangankarbonat, das aus einem kryptokristallinen, ankeritischen Rhodochrosit besteht. Stellenweise ist dieses Erz rekristallisiert, wobei entweder kleine scharf begrenzte, krummflächige Rhodochrositporphyroblasten in der kryptokristallinen Grundmasse auftreten, oder aber grössere, u. d. M. bei x-Nicols gleich auslöschende Bezirke erscheinen. Im Zentrum derartiger Mangankarbonatmassen finden sich mehrere Meter grosse Hausmannit-Knollen, die aus einem grobkörnigen Aggregat intensiv zwillingslamellierter Kristalle bestehen. Häufig treten schriftgranitartige Interpositionen zwischen Hausmannit und Mangankarbonat auf. Hausmannitkörner, welche isoliert im Karbonat liegen, sind häufig randlich oder vollständig durch Psilomelan verdrängt.

Unter der Erzschiebt folgt scharf gegen diese abgegrenzt ein sehr reiner, massiger Kalk, und über ihr liegt ein fast ebenso reiner Kalk, welcher jedoch durch feine Tonhäutchen in kaum 10 cm mächtige Bänke aufgeteilt ist.

Die *hydrothermalen Klüfte* lassen eine Sukzession verschiedener Paragenesen erkennen. Im Erzkörper führen dieselben zunächst Eisenoxyde und Quarz, darauffolgend Pyrit und Fe"-reichen Stilpnomelan. Schliesslich folgen als etwas jüngere Bildungen Ripidolith-Calcit-(Fluorit)-Klüfte. In den Manganerzen treten ferner die seltenen Mineralien Wiserit und Pyrochroit (siehe unten) sowie Rhodochrosit, Baryt und ein weiterer Chlorit (wahrscheinlich Mn-haltig) auf, in deren Nähe Hausmannit oft in Psilomelan umgewandelt ist. Im Mangankarbonaterz tritt in der Nähe der hydrothermalen Adern Manganosit (siehe unten) auf, wogegen die Eisenerze meistens intensiv pyritisiert sind und eine starke Magnetisierung aufweisen. In den Nebengesteinen, vor allem im liegenden Kalk, bestehen die Adern vorwiegend aus Ankerit, stellenweise enthalten sie auch Pyrit, Quarz und selten Oligoklas-Albit. Kupferkies und selten auch Zinkblende sind in solchen Adern Begleiter von Pyrit.

In den alpinen *Zerrklüften* treten vor allem Quarz, Calcit, Siderit und Rhodochrosit in Erscheinung, spärlicher auch Stilpnomelan. Die Paragenesen sind deutlich von der Zusammensetzung der angrenzenden Erze oder der Nebengesteine abhängig.

Als jüngste Bildungen sind Gipskristalle in Verwitterungszonen von Pyriterzen und alten Abbaufeldern zu erwähnen, ferner fand sich in einer mit Lehm gefüllten Kluft auf limonitisiertem, pyritartigem Erz eine faserige, ca. 8 mm dicke Melanterit-Kruste.

Von den genannten Mineralien seien im folgenden nur die seltenen Manganverbindungen und Stilpnomelan näher charakterisiert. Weitere Einzelheiten über diese Mineralien und die nicht speziell angeführten Arten finden sich in der eingangs erwähnten Arbeit (3).

Die seltenen Einzelmineralien

Manganosit. MnO

Der kubische, smaragdgrün gefärbte Manganosit wird relativ häufig in der Erzwäscherei und Sortieranlage unseres Bergwerkes gefunden; dagegen trifft man ihn nur selten anstehend in der Grube, da er an der Luft, besonders an der feuchten Grubenluft, oxydiert wird und dabei schnell schwarz anläuft. Die immer nur in der Nähe von hydrothermalen Adern vorkommenden, bis 2 cm grossen, derben Manganositmassen sind in der Regel in Mangankarbonat eingelagert. Meistens bestehen die Manganositknollen aus feinsten rundlichen Körnchen mit nur wenigen μ Durchmesser; diese sind zu derben Massen aggregiert, welche von einem feinen, netzartigen Riss-System durchzogen sind. Die Risschen sind entweder leer oder mit Karbonat erfüllt. Diese Struktur deutet darauf hin, dass der Manganosit im vorliegenden Falle durch Dissoziation aus Mangankarbonat hervorgegangen ist, wie dies auch für den Manganosit von Långban (6) angenommen wird. Die Manganositbildung könnte also durch thermische Einwirkungen während der hydrothermalen Durchaderung entstanden sein. Diese Annahme wird jedoch durch das Vorkommen idiomorpher, 0,1 bis 0,3 mm grosser, würfeligter Manganositkristalle (event. treten auch die Formen $\langle 111 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ auf) fraglich gemacht. Diese enthalten meistens eine unregelmässige Karbonatzone in ihrem Innern. Ferner sind auch die erwähnten knolligen Manganositgebilde öfters von einer schmalen, unregelmässigen Karbonathülle umgeben, die etwa gleich breit ist wie diejenige in den Manganositkristallen, und an welche ein schmaler, gegen aussen polygonal idiomorph begrenzter Manganositrand anschliesst. Die ge-

nannten Erscheinungen könnten dafür sprechen, dass einer anfänglichen MnO-Bildung (Entstehung der netzartig durchaderten Knollen sowie der Kerne der Manganositkristalle) eine Karbonatausscheidung folgte (Karbonatzonenbildung), die ihrerseits wiederum durch eine Manganositbildungsphase abgelöst wurde (Ausscheidung der idiomorphen Säume um die Knollen und der idiomorph begrenzten Aussenpartien der Kristalle). Die Verkittung der einzelnen Manganositkristalle deutet schlussendlich auf eine erneute und abschliessende Karbonatausscheidung hin. Es hätte somit ein steter Wechsel zwischen Manganosit- und Karbonatausscheidung stattgefunden, wobei besonders die Entstehung der idiomorphen Säume und Kristallränder auf eine direkte Ausscheidung von MnO aus Lösungen hinweisen könnte.

Der frische Manganosit weist eine Elementarkantenlänge von 4,44 Å auf, was zeigt, dass es sich um praktisch reines MnO handelt, da dessen Elementarkantenlänge zu 4,45 Å angegeben wird. Eine neun Monate dauernde Lufteinwirkung auf eine Manganositprobe hatte eine Vergrösserung von a_0 auf 4,46 Å zur Folge, was nach M. BLANC und G. WEHNER (2) mit einer gleichzeitigen Oxydation zur Zusammensetzung $MnO_{1.2}$ verbunden sein soll. Ausser dieser Gitterausweitung und Oxydation des Manganosites treten nach neun Monaten Lufteinwirkung bereits die stärksten Hausmannitlinien im Pulverdiagramm auf. Reiner, frischer Manganosit vom Gonzen ist isotrop, durchscheinend und besitzt unter dem Erzmikroskop nur ein sehr geringes Reflexionsvermögen. Die Innenreflexe sind intensiv smaragdgrün. Schon nach wenigen Tagen ist der Manganosit braun geworden, seine erzmikroskopischen Eigenschaften haben sich jedoch nicht geändert. Sehr bald tritt völlige Schwarzfärbung ein, wobei nun u. d. M. rötliche Innenreflexe auftreten, die trotz des Fehlens von Hausmannitlinien im Pulverdiagramm von derartigem Manganosit als Beweis für die Neubildung von sehr wenig und fein verteiltem Hausmannit gelten kann. Der erzmikroskopische Nachweis ist also hier empfindlicher als der röntgenographische. Mit der Zeit werden die roten Innenreflexe intensiver, wobei sukzessive auch die Hausmannitlinien in den Röntgendiagrammen erscheinen.

Pyrochroit, $Mn(OH)_2$

Dort, wo die hydrothermalen Klüfte Hausmanniterze durchsetzen, findet man nicht selten blätterige, muskowitzartige Pyrochroitmassen, deren Einzelblättchen parallel zur Aderwandung gelagert

sind. Die bis 1,5 cm grossen und gegen 2 mm dicken Kristalle sind unregelmässig begrenzt, sodass die trigonale Symmetrie nicht in Erscheinung tritt. Im frischen Zustande farblos, werden die Blätter an der Luft sehr schnell schwarz, indem sie sich mit einer Oxydschicht überziehen. Es kann auf röntgenometrischem Wege gezeigt werden, dass das entstehende Oxyd Hausmannit ist, der von der Oberfläche und von Basis-Spaltflächen aus den Pyrochroit langsam verdrängt. Anfänglich kann der Hausmannit röntgenometrisch nicht nachgewiesen werden; hingegen ist eine deutliche Gitterausweitung des Pyrochroites bemerkbar (wahrscheinlich infolge einer Sauerstoffaufnahme). Frischer, farbloser Pyrochroit vom Gonzen hat die Elementarkantenlängen $a = 3,28 \text{ \AA}$ und $c = 4,65 \text{ \AA}$; nach neun Monaten betragen am gleichen Material die entsprechenden Werte 3,30 und 4,72 \AA . Der neugebildete Hausmannit ist nach neun Monaten Oxydationszeit (an Luft) röntgenographisch erstmals nachweisbar. Er lässt den Pyrochroit schwarz werden, macht ihn opak und bedingt rote Innenreflexe in dem sonst anfänglich erzmikroskopisch unveränderten Pyrochroit. Diese Verhältnisse beweisen, dass es sich nicht um eine oberflächliche Hausmannitfilmbildung auf dem Pyrochroit handelt, sondern um eine Ausbildung von feinen Hausmannitkörnchen in einer dickeren Pyrochroitschicht. Die anfänglich nur als Keime vorhandenen Hausmannitpartikelchen werden langsam grösser, wobei ihre Vergrößerung anhand der Hausmannitlinien in den Pulverdiagrammen deutlich verfolgt werden kann, sind doch die zuerst auftretenden Linien noch relativ breit, und werden bei länger dauernder Oxydation immer schärfer. Die von AMINOFF (1) vermutete Manganitbildung aus Pyrochroit, welche die Ursache der Schwärzung darstellen soll, konnte an unserem Material nicht bestätigt werden.

Beim Erhitzen an Luft entsteht bei sukzessive gesteigerter Temperatur zunächst fehlgeordneter Hausmannit, der dann in $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ übergeht. Bei 500° ist die Wasserabgabe vollendet; zwischen 500 und 600° geht hernach das $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ in Hausmannit über. Die Oxydation des Pyrochroites zu Hausmannit konnte nur als rezenter Vorgang nachgewiesen werden; dagegen sind keinerlei Struktureigentümlichkeiten vorhanden, die auf eine Bildung des Erz-Hausmannites aus Pyrochroit oder Manganosit deuten würden.

Eine Analyse von frischem Pyrochroit ist auf der untenstehenden Tabelle angeführt (Analyse Nr. 1).

Wiserit

Das nach D. F. WISER benannte, faserige Manganmineral findet

sich in den hydrothermalen Klüften nicht allzuseiten innerhalb der Mangankörper, und zwar sowohl innerhalb der Hausmanniterze wie auch vor allem in den Karbonaterzen. Es handelt sich um ein asbestartig faseriges Mineral von rötlicher oder bräunlicher Farbe mit seidenartigem Glanz. Zuweilen baut es bis 2 cm dicke Massen auf; häufiger bildet es jedoch dünne, oft etwas knitterige Häutchen, die zwischen Mangankarbonat eingelagert sind. Die Härte des

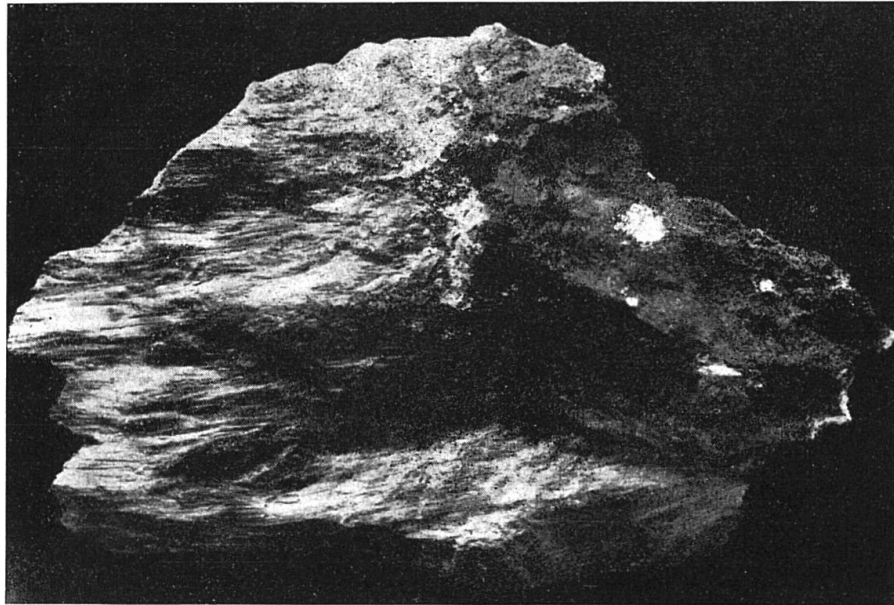


Fig. 1. Wiserit auf Hausmannit (rechts oben, schwarz) aufgewachsen. $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse

Sammlung E.T.H. Zürich

Photo W. Epprecht

Wiserites konnte infolge des Faserbaues nicht genau ermittelt werden; seine Aggregathärte liegt bei ca. 2,5. Die Fasern sind dünn und elastisch biegsam, doch werden sie zum Teil nach einigen Jahren brüchig und schwarz; andere erhalten sich auch über viele Jahrzehnte frisch, wie die vor 100 Jahren von WISER gesammelten Exemplare zeigen. Nicht selten sind die Fasern mit Pyrochroit vergesellschaftet und dann stets parallel zur Basis dieses blätterigen Minerals gelagert. Die Fasern sind optisch einachsig, negativ und weisen einen schwachen Pleochroismus auf: ϵ = hellgelborange 1,66—1,67; ω = farblos, um 1,74. Die Licht- und Doppelbrechung variiert etwas mit der Fundstelle.

Die chemische Zusammensetzung des Wiserites geht aus der untenstehenden Analyse Nr. 2 hervor. Dabei ist zu berücksichtigen, dass alles Mangan in zweiwertiger Form bestimmt wurde und der

Gehalt an dreiwertigem Mn nur durch das Analysenmanko ermittelt werden konnte. (Näheres siehe Lit. 3.). Eine Mineralformel mit eindeutigem stöchiometrischem Verhältnis konnte aus der vorliegenden Analyse (Nr. 2) nicht erhalten werden; sie kann näherungsweise mit $10 \text{ MnO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ angegeben werden, falls man annimmt, dass das Mangan vorzugsweise als Mn^{II} zugegen ist, was ebenso fraglich ist, wie der errechnete Wert von Mn_2O_3 in Analyse Nr. 2. Mittels Röntgenanalyse kann gezeigt werden, dass es sich beim Wiserit nicht um Pyrochroit handelt, ebensowenig um Rhodochrosit, ein Manganoxyd oder ein Gemisch einiger der genannten Verbindungen. Die Linien des Pulverdiagrammes stimmen in keiner Weise mit denjenigen der genannten Verbindungen überein. Es liegt vielmehr entweder ein Gemisch mehrerer unbekannter Manganmineralien vor, oder dann eine selbständige Spezies mit etwas variabler Zusammensetzung und variablem Bau. Dies kann daraus geschlossen werden, dass die Pulver- und Drehkristallaufnahmen zwar sehr charakteristische Interferenzlinien aufweisen, letztere jedoch etwas variable Lagen und Intensitäten besitzen. Die Faseraufnahmen bei ruhender Faser- und Goniometeraufnahmen ergaben, dass es sich um einfache Fasern mit vielkristallinem Bau handelt, deren Einzelkriställchen submikroskopische Abmessungen haben. Die Faserdiagramme lassen stets einen Identitätsabstand von $3,3 \text{ \AA}$ in der Faserachsenrichtung erkennen. Die übrigen Elementarkantenlängen konnten nicht ermittelt werden, da die Indizierung der Röntgenogramme nicht gelang. Die Drehkristallaufnahmen zeigen anhand der peripheren Interferenzverbreiterung, dass die Regelung der Einzelkriställchen nicht in allen Fasern gleich gut ist. Möglicherweise bedingen diese Regulationsunterschiede zusammen mit der chemischen Variabilität des Wiserites die schwankenden Brechungsindices dieses Minerals.

Die obigen Angaben über den Wiserit rechtfertigen es, dieses Mineral als selbständige Art anzusehen. Sie wurde bekanntlich ca. 1842 von D. F. WISER (9) am Gonzen gefunden und später zu Ehren dieses Mineraliensammlers Wiserit getauft. W. HAIDINGER (4) betrachtete ihn als selbständige Art, doch zweifelte A. KENNKOTT (5) diese Art an und schrieb 1866, dass es sich um Pyrochroit handle, der etwas Kohlensäure enthalte. Seither ist diese Ansicht nie mehr angefochten worden, nicht zuletzt wohl deswegen, weil nur sehr wenige Exemplare unseres Minerals in die Sammlungen gelangten.

Von den übrigen Mineralien verdient das folgende an dieser Stelle noch eine besondere Erwähnung:

Stilpnomelan

Es treten zwei verschiedene Varietäten auf: eine intensiv grün gefärbte und eine mehr olivbraungrüne. Die erstgenannte kommt in den das Eisenerz durchsetzenden Adern vor, und zwar als bis 1 cm grosse Blätter, die senkrecht zur Kluftwandung stehen. Dieser Stilpnomelan ist spröde und makroskopisch grünschwartz gefärbt. U. d. M. ist ein starker Pleochroismus erkennbar: n_α = farblos bis gelblich (1,561), $n_\beta = n_\gamma$ = dunkelgrün (1,599), $n_\gamma - n_\alpha = 0,038$. Er ist optisch einachsig bis zweiachsig negativ mit sehr kleinem Achsenwinkel. Die beigegebene Analyse Nr. 3 zeigt, dass es sich um einen Fe"-reichen Stilpnomelan handelt, die ja in der Regel eine tiefgrüne Farbe aufweisen. Mittels Röntgenaufnahmen konnte ein $d_{(001)}$ von 12.17 Å ermittelt werden.

Analysen von Gonzenmineralien

	1.	2.	3.
	Pyrochroit	Wiserit	Grüner Stilpnomelan
SiO ₂	—	—	41,70
TiO ₂	—	—	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	4,47
Fe ₂ O ₃	—	0,13	8,48
FeO	0,49	—	29,59
MnO	78,49	9,38	0,02
Mn ₂ O ₃	—	64,23	—
MgO	1,87	3,09	1,73
CaO	0,93	0,00	0,00
Na ₂ O	—	0,00	1,46
K ₂ O	—	0,00	1,07
H ₂ O (+)	18,14	16,17	8,64
H ₂ O (—)	0,59	1,10	2,62
CO ₂	—	5,26	0,00
Cl	—	0,00	—
SO ₃	—	0,00	—
Unlösliches	—	0,11	—
	100,51	100,00	100,05
Analytiker:	W. EPPRECHT	J. JAKOB	J. JAKOB

Der braungrüne bis olivgrüne Stilpnomelan tritt in der Nähe von hydrothermalen Adern im kalkigen Nebengestein auf. Seine optischen Daten lauten: einachsig bis zweiachsig negativ, mit sehr kleinem Achsenwinkel; $n_\alpha = 1,581$ (farblos-gelblich), $n_\beta = n_\gamma = 1,648$ (dunkelolivgrün-schwarz). Diese Varietät scheint etwas reicher an Fe''' zu sein als die erstgenannte.

Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Literaturverzeichnis

1. AMINOFF, G.: Lauediagramme von Pyrochroit. Geol. Förenin. Förhandl. 41 (1919) 407—430.
2. LE BLANC, M. und WEHNER, G.: Beitrag zur Kenntnis der Manganoxyde. Z. phys. Chemie 168 A (1934) 59—78.
3. EPPRECHT, W.: Die Eisen- und Manganerze am Gonzen. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie, 24. Lieferung, 1946.
4. HAIDINGER, W.: Handbuch der bestimmenden Mineralogie. Wien 1845.
5. KENNGOTT, A.: Die Minerale der Schweiz. Leipzig 1866.
— Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen in den Jahren 1862—1865. 1868.
6. MASON, B.: Mineralogical aspects of the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$. Geol. Förenin. Förhandl. 65 (1943) 97—180.
7. ORCEL, J. und PAVLOVITCH, St.: Les caractères microscopiques des oxydes de manganèse et des manganites naturels. Bull. soc. Mineral. de la France. 54 (1931) 108—197.
8. THIEL, G. A.: The manganese minerals, their identification and paragenesis. Econ. Geol. 19 (1924) 107—145.
9. WISER, D. F. (Beschreibung von Wiserit und anderen Mineralien). N. Jb. Min. etc. 1842.

Eingegangen: 12. April 1946.