

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

Autor(en): **Geiger, Th.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **28 (1948)**

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

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-23055>

## **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.

# **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 Brauniterkörpern, 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 Zerrklüft 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.

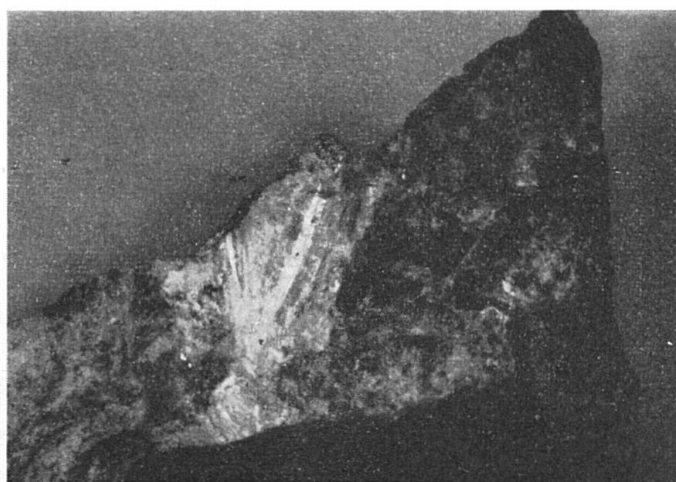


Fig. 1. Linealartige Kristalle von Brandtit bilden ein strahliges Aggregat in einer Zerrkluft im Brauniterz (schwarz).  $\frac{4}{5}$  nat. Grösse

An dem Mineral ist die beachtliche Härte von  $5-5\frac{1}{2}$  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  $7-8^\circ$  auf. Das Mineral ist monoklin mit  $n_\beta = b$ . Die optische Achsenebene liegt in der durch die vollkommene Spaltbarkeit ausgezeichneten Fläche.  $n_\alpha$  liegt in der Längsrichtung der Kristalle. Licht- und Doppelbrechung: in den Spaltblättchen wurden mit Hilfe der Immersionsmethode die Haupt-

brechungsindizes  $n_\gamma$  und  $n_\alpha$  bestimmt, wobei sich für Na-Licht die folgenden Werte ergaben:

$$\begin{array}{l} n_\gamma = 1,725 \\ n_\alpha = 1,709 \end{array} \quad n_\gamma - n_\alpha = 0,016$$

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

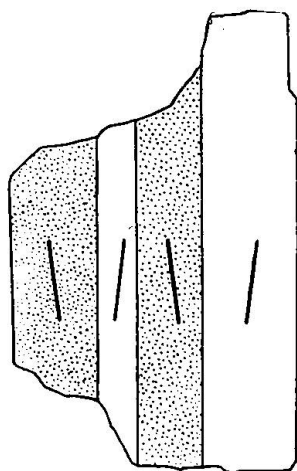


Fig. 2. Polysynthetische Verzwillingung von Brandtit. Schnitt senkrecht zur Zwillingssebene. Die eine Auslöschungsrichtung ist eingezeichnet

#### 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 46,97  | 49,92  | 21,71   | 21,71 | (= 0,92 × 23,69) |
| CaO                            | 26,48  | 24,67  | 44,00   | 71,07 | (= 3 × 23,69)    |
| MnO                            | 12,77  | 13,57  | 19,12   |       |                  |
| MgO                            | 2,99   | 3,18   | 7,95    |       |                  |
| + H <sub>2</sub> O             | 8,14   | 8,66   | 48,10   | 48,10 | (= 2,03 × 23,69) |
| – H <sub>2</sub> O             | 0,00   |        |         |       |                  |
| CO <sub>2</sub>                | 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, während Kristalle mit Kalziteinschlüssen sofort aufbrausen.

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

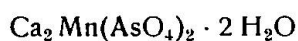
$$\begin{array}{rcccl} \text{As}_2\text{O}_5 & : & (\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O} & : & \text{H}_2\text{O} \\ 0,92 & : & 3 & : & 2,03 \end{array}$$

Die Abweichungen von der idealen Formel

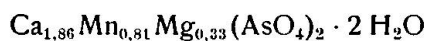


sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass für die Analyse nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand.

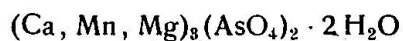
Ein Vergleich mit bekannten Ca-Mn-Arsenaten zeigt, dass chemisch eine Ähnlichkeit mit dem Mineral Brandtit besteht. Brandtit wurde erstmals von A. E. NORDENSKIÖLD (5) aus der Grube von Harstigen in Värmland (Schweden) erwähnt, und nach dem schwedischen Chemiker BRANDT benannt. Die Idealformel von Brandtit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



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:



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



Brandtit 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<br>(Lit. 1, 3, 4)                                                        |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Opt. Charakter                                     | +                                        | +                                                                                  |
| N (D)                                              | $n_\gamma = 1,725$<br>$n_\alpha = 1,709$ | $n_\gamma = 1,729$   $n_\gamma = 1,724$<br>$n_\alpha = 1,707$   $n_\alpha = 1,709$ |
| $n_\gamma - n_\alpha$                              | 0,016                                    | 0,020   0,015                                                                      |
| 2 V                                                | 32°                                      | 23°                                                                                |
| Auslöschungsschiefe auf<br>(010) gegenüber c-Achse | 7–8°                                     | 8°                                                                                 |
| Spaltbarkeit                                       | vollk.    (010)                          | vollk.    (010)                                                                    |
| Zwillingsbildung                                   | sehr häufig<br>Zwillingsene (100)        | ziemlich häufig<br>Zwillingsene (100)                                              |
| Habitus                                            | langprismatisch                          | langprismatisch                                                                    |
| Farbe                                              | farblos - weiss                          | farblos - weiss                                                                    |
| Härte                                              | 5 – 5½                                   | 5 – 5½                                                                             |
| 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 Begleitminerale 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:

$$a = 6,26 \text{ Å}$$

$$b = 5,40 \text{ Å} \quad \beta = 92^\circ$$

$$c = 5,69 \text{ Å}$$

Die Zahl der Formeleinheiten ( $\text{Ca}_{1,86} \text{Mn}_{0,81} \text{Mg}_{0,33} (\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $192 \text{ Å}^3$ :

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

In der Elementarzelle ist somit die Formeleinheit von Brandtit ( $\text{Ca, Mn, Mg}_3 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 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.