GEOLOGISCHE
LANDESAUFNAHME

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ
GEOTECHNISCHE SERIE
KLEINERE MITTEILUNGEN
Nr. 2

Die Manganerzlagerstätten zwischen Val d'Err und Roffna (Oberhalbstein), ihre Begleitminerale und ihre Genesis

von

J. JAKOB

BUCHDRUCKEREI A.G. GEBR. LEEMANN & CO. ZÜRICH 2
1933

Sonderdruck aus „Schweiz. Min. Petr. Mitt.“, Band XIII. 1933

Die Manganerzlagerstätten zwischen Val d'Err und Roffna (Oberhalbstein), ihre Begleitminerale und ihre Genesis.

Von *J. Jakob* in Zürich [1])

Diese Lagerstätten sind in dieser Zeitschrift dadurch bekannt geworden, daß in ihnen eigenartige Mangansilikate gefunden wurden, die bisher noch von keinem Manganerzvorkommen bekannt geworden sind. Die Ursache für das Auftreten dieser eigenartigen Minerale wird wohl in der einzigartigen Genesis dieser Lagerstätten zu suchen sein. Eine eingehendere Betrachtung dieses Lagerstättentypus, soweit dies heute noch möglich ist, dürfte deshalb ganz besonderes Interesse beanspruchen. Auf die Geologie dieser Gegend wollen wir uns hier nicht einlassen; sie ist von anderer Seite genügend bearbeitet worden (Lit. 1). Hier sollen nur die petrochemischen und mineralogischen Resultate zusammenfassend mitgeteilt werden. Es soll auch versucht werden, anhand dieser Resultate eine Vorstellung über die Art der Genesis dieser Lagerstätten zu gewinnen.

Die Schürfstellen auf Manganerze sind in dem Gebiete zwischen Val d'Err und Roffna recht zahlreich, doch eignen sich bloss drei für erfolgreiche mineralogische Untersuchungen, es sind das die Lagerstätten auf der Alp Parsettens, auf Falotta und auf der Alp digl Plaz. Ergiebige Fundstellen sind eben immer nur da, wo grössere Abbaustellen und deshalb auch grössere Schutthalden vorhanden sind.

Eine Überprüfung sämtlicher Schürfstellen hat ergeben, dass es sich in diesem Gebiet überall um denselben Lagerstättentypus handelt, alle liegen im Radiolarienhornstein, auch sind die sonderbaren Begleitminerale überall dieselben. Es empfiehlt sich daher, diese Lagerstätten ihrem Wesen nach summarisch zu behandeln. Zu diesem Zwecke soll erst der Radiolarit etwas eingehend betrachtet werden. Daran anschliessend werden die einzelnen Mangansilikate, die für diesen Lagerstättentypus so charakteristisch sind, beschrieben.

[1]) Veröffentlicht mit Bewilligung der Geotechnischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft als „Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechnische Serie, kleinere Mitteilungen, Nr. 2".

Dann folgt, soweit das einigermassen möglich ist, eine Beschreibung der einzelnen Schürfstellen. Am Schlusse ergibt sich zusammenfassend eine genetische Erklärung dieser eigenartigen Lagerstätten.

1. DER RADIOLARIT, DAS MUTTERGESTEIN DIESER MANGANERZE.

Diese Manganerzlagerstätten befinden sich sämtliche im Radiolarienhornstein, der zu dem Komplex des jurassischen Aptychenkalkes gehört. Dieser Radiolarit zeigt eine äusserst intensive Bänderung, sehr quarzreiche Lagen von 1—3 cm Mächtigkeit wechseln mit zum Teil wesentlich mächtigeren, meist tief roten Tonschiefern. Die quarzreichen Schichten grenzen gegen die roten Tonschiefer sehr scharf ab, der Übergang vollzieht sich zum mindesten innerhalb einer Schichtmächtigkeit von 1/10 mm. Diese quarzreichen Schichten haben sich unter dem Mikroskop als beinahe nur aus Radiolarien bestehend erwiesen. Meistens sind es rundliche Nester sehr kleiner Quarzkörner, die von amorphem limonit- bis hämatitartigem Eisenerz umrandet sind. Diese Quarznester sind als aus Radiolarien hervorgegangen zu betrachten. An gewissen Stellen, die wohl weniger tektonisch beansprucht worden sind, kann die Radiolariennatur dieser Quarznester noch gut erkannt werden. Die zwischen diese Radiolarienschichten zwischengelagerten roten Tonschiefer führen, wenn überhaupt, sehr spärlich Radiolarien. Irgendwelche Quarznester oder Quarzkörner sind selten, es gibt Partien, die überhaupt quarzfrei sind. Diese roten Tonschiefer geben sich unter dem Mikroskop als vollständig amorphe Masse zu erkennen, die an einigen Stellen der Lagerstätten beginnende Chloritbildung zeigen. An einigen Stellen, so an der eigentlichen Abbaustelle auf der Alp Parsettens, gehen diese roten Tonschiefer unvermittelt in hellgrüne Schiefer über. Diese grünen Schiefer zeigen unter dem Mikroskop bereits eine sehr starke Chloritbildung, das vorhandene amorphe Eisenerz ist zur Hauptsache in die Chlorite eingegangen. Vielleicht ist eine lokal stärkere tektonische Beanspruchung für diese Chloritisierung und damit für die Grünfärbung dieser Schiefer verantwortlich zu machen, jedenfalls sind diese grünen Schiefer mikroskopisch sehr stark gefältelt. Die an diesen Tonschiefern an verschiedenen Stellen einsetzende Grünfärbung scheint nach allen Beobachtungen nicht durch eine stattgehabte Reduktion verursacht zu sein, sie dürfte einzig das Resultat chemischer Umsetzungen und vollzogener Kristallisation sein.

In gleicher Weise und in derselben Mächtigkeit, wie die radiolarienreichen Schichten, können ab und zu auch Lagen von oxydischem Manganerz mit radiolarienfreien Schichten wechsellagern, auch in diesem Falle ist der Übergang kein kontinuierlicher, sondern ein unvermittelter und plötzlicher. Diese Erzschichten können lokal eine Mächtigkeit von 1 bis 2 dm erreichen, in der Regel übersteigt die Mächtigkeit selten einige cm.

Um über die Art der Genesis dieser Manganerzlager Aufschluss zu bekommen, wurden von dem roten Radiolarit vier chemische Analysen ausgeführt, zwei von oben genannten radiolarienreichen Schichten und zwei von zwischengelagerten roten Tonschiefern. Die Proben für alle vier Analysen entstammen der Abbaustelle auf der Alp Parsettens (Lit. 3).

Nr. 1: Hellroter Tonschiefer, radiolarienarme Schicht.
Nr. 2: Sehr radiolarienreiche Schicht, vom gleichen Handstück.
Nr. 3: Dunkelroter Tonschiefer, radiolarienarme Schicht.
Nr. 4: Sehr radiolarienreiche Schicht eines andern Handstückes.

Das Material, das zu diesen Analysen diente, war vollständig frei von irgendwelchen Erzadern oder den in diesem Gebiet so häufigen Injektionsadern. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
SiO_2	76,54	96,05	65,08	95,77
TiO_2	0,57	0,08	0,71	0,11
P_2O_5	0,13	0,08	0,18	0,00
Al_2O_3	10,65	0,90	14,19	1,61
Fe_2O_3	4,02	1,50	8,70	1,47
MnO	0,61	0,11	1,14	0,02
MgO	0,79	0,36	1,00	0,11
CaO	0,48	0,00	0,14	0,00
Na_2O	4,40	0,48	8,53	0,70
K_2O	1,03	0,20	0,00	0,08
H_2O (+110°)	0,70	0,22	0,39	0,21
H_2O (-110°)	0,00	0,04	0,00	0,08
	99,92	99,94	100,06	100,16
Spez. Gew.:	2,73		2,82	

Bei den Analysen Nr. 1 und Nr. 3 wurde ausserdem noch auf das Vorhandensein von BaO, CO_2 und V_2O_5 geprüft, jedoch mit negativem Erfolg.

Aus diesen analytischen Daten geht hervor, daß die Sedimentgesteine selbst in unmittelbarer Nähe der Erze doch sehr arm an Mangan sind. Mengen, wie 0,61 und 1,14 Gew. Prozente, können gerade so gut durch nachträgliche Infiltration zugeführt worden sein.

Das Einsetzen der Manganerzsedimentation muss plötzlich erfolgt sein, ein langsames kontinuierlich sich steigerndes Ausflocken erscheint schon durch die oben erwähnten makroskopischen Feststellungen ausgeschlossen.

2. DAS MINERAL TINZENIT.

Unter dem Namen „Tinzenit" wurde vom Verfasser ein in diesen Lagerstätten vorkommendes Al-, Mn-, Ca-Silikat beschrieben (Lit. 2 und 4). Der Name stammt von der politischen Gemeinde Tinzen im Oberhalbstein des Kantons Graubünden, in deren Gebiet diese Erzlagerstätten liegen. Es ist dies dasselbe Material, das von F. P. MÜLLER (Lit. 7 und 8) und P. ARBENZ und CH. TARNUZZER (Lit. 1, Seite 260) fälschlicherweise als Zoisit beschrieben wurde. Die Farbe dieses Minerals wurde von den Autoren verschieden angegeben, tatsächlich variiert die Farbe des Tinzenit in weiten Grenzen, von grünstichig zitronengelb über orangegelb und orangerot bis sogar zu rosarot, und das alles innerhalb der gleichen Abbaustelle auf der Alp Parsettens. Es war deshalb auch nötig, Proben der verschiedensten Nüancen chemisch zu untersuchen. Die folgenden fünf Analysen verteilen sich auf die verschiedenen Nüancen und Lagerstätten wie folgt:

Nr. 1. Zitronengelber Tinzenit von der Lagerstätte bei Falotta.
Nr. 2. Zitronengelber Tinzenit von der Alp Parsettens.
Nr. 3. Orangegelber Tinzenit von Parsettens.
Nr. 4. Orangeroter Tinzenit von Parsettens.
Nr. 5. Rosaroter Tinzenit von Parsettens.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Analytiker:	J. JAKOB	J. JAKOB	P. ESENWEIN	P. ESENWEIN	J. JAKOB
SiO_2	42,55	41,75	41,22	41,08	40,65
TiO_2	—	—	0,11	Spur	0,00
Al_2O_3	18,83	16,10	17,41	16,55	18,31
Fe_2O_3	2,25	2,91	1,69	2,32	0,03
Mn_2O_3	20,65	22,40	22,18	22,50	24,87
MgO	0,07	0,10	0,69	0,66	0,00
CaO	13,82	14,67	14,19	15,01	13,50
Na_2O	0,71	0,20	0,48	0,12	0,58
K_2O	0,43	0,36	0,42	0,66	0,48
H_2O (+110°)	1,25	1,22	1,33	1,07	1,47
H_2O (−110°)	0,00	0,00	0,08	0,06	0,10
	100,56	99,71	99,80	100,03	99,99

Die Analysen Nr. 1 bis 4 sind früheren Arbeiten (Lit. 2 und 4) entnommen, die Analyse Nr. 5 ist dagegen neu. Zu den Analysen

Nr. 1 und 2 ist noch Folgendes zu bemerken. Zu jenen ersten Untersuchungen hat so wenig Material zur Verfügung gestanden, daß es nicht möglich war, die Untersuchungen mit der Genauigkeit durchzuführen, die man eigentlich verlangen sollte. Aus diesem Grunde weichen die Summen etwas erheblich von 100 ab. Immerhin sind alle fünf oben genannten Analysen an absolut reinem Material durchgeführt worden, so dass wenigstens die Analysen Nr. 3 bis 5 absolut zuverlässig sind.

Schon ein Vergleich dieser analytischen Daten zeigt, dass sich diese verschieden gefärbten Varietäten nicht wesentlich voneinander unterscheiden können. FeO ist nicht vorhanden und von MnO wenigstens nicht wesentliche Mengen. Eine analytisch einwandfreie Methode, um in Silikaten zweiwertiges Mangan in geringen Mengen neben viel dreiwertigem Mangan zu bestimmen, haben wir leider noch nicht. Der Vergleich dürfte noch ein wenig leichter sein, wenn die Molekularzahlen einander gegenüber gestellt werden. Wir berechnen zu diesem Zwecke die 100-fachen Molekularquotienten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
SiO_2	70,84	69,53	68,63	68,40	67,68
TiO_2	—	—	0,14	—	—
Al_2O_3	18,47	15,79	17,08	16,23	17,96
Fe_2O_3	1,41	1,82	1,06	1,45	0,02
Mn_2O_3	13,08	14,19	14,05	14,25	15,75
MgO	0,17	0,25	1,71	1,64	0,00
CaO	24,64	26,16	25,31	26,77	24,08
Na_2O	1,15	0,32	0,77	0,20	0,94
K_2O	0,46	0,38	0,45	0,70	0,51
H_2O	6,94	6,77	7,38	5,94	8,16

Vereinigen wir die Sesquioxyde, schlagen wir ferner die Alkalien, das MgO und das Wasser zu CaO, so erhalten wir folgende Zahlen:

SiO_2	70,84	69,53	68,63	68,40	67,68
R_2O_3	32,96	31,80	32,19	31,93	33,73
RO	33,36	33,88	35,62	35,25	33,69

Die Oxyde verhalten sich demnach nahezu wie

$$2\ SiO_2 : 1\ R_2O_3 : 1\ RO.$$

Berücksichtigt man ferner, daß sich Al_2O_3 zu der Summe $(Fe_2O_3 + Mn_2O_3)$ nahezu verhält wie 1:1, so wird man die stöchiometrische Formel vielleicht besser folgendermassen schreiben:

$$4\ SiO_2\ 1\ Al_2O_3\ 1\ Mn_2O_3\ 2\ CaO.$$

Dieses Mineral Tinzenit bildet strahlig-blättrige Spaltenausfüllungen, es ist vorwiegend von zitronengelber Farbe, doch kann die Farbe, wie bereits erwähnt, bis gegen rosafarbig hin variieren. Die Ursache für diesen Farbenwechsel haben wir sehr wahrscheinlich in dem Auftreten geringer Mengen von zweiwertigem Mangan zu suchen, ist nur dreiwertiges Mangan vorhanden, so wird die Farbe zitronengelb sein. Das spezifische Gewicht beträgt 3,286. Das Mineral ist derart feinkristallin, dass es nicht möglich war, messbare Kristalle zu isolieren. An mikroskopischen Spaltungsstücken konnte aber gerade und schiefe Auslöschung festgestellt werden, was auf monoklines System schliessen lässt mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach (100). Die optische Achsenebene liegt parallel (010) mit n_γ in der c-Richtung. Die folgenden optischen Daten wurden an Material der Analyse Nr. 1 gewonnen. Die Brechungsindizes wurden nach der Immersionsmethode bestimmt, die Doppelbrechung unabhängig davon mit dem BABINET'schen Kompensator.

$n_\alpha = 1{,}693$ Doppelbrechung: $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0101$.
$n_\beta = 1{,}701 \pm 0{,}0004$ $2\,V = 62^0\ 43'$ optisch negativ.
$n_\gamma = 1{,}704$ $2\,E = 124^0\ 30'$
Pleochroismus: parallel n_γ farblos
„ n_β schwach grünlich
„ n_α schwach gelblich grün.

3. DAS MINERAL SURSASSIT.

P. ARBENZ erwähnt in seiner Arbeit (Lit. 1, Seite 260) über das Erzlager auf Parsettens das Auftreten eines „rotbraunen, faserig-strahligen Epidot". Derselbe „Epidot" wurde bereits von F. P. MÜLLER (Lit. 7, Seite 224) erwähnt und (Lit. 8, Seite 458) näher beschrieben. In denselben Publikationen erwähnt F. P. MÜLLER auch einen Piemontit (Manganepidot), den er als kleine, frische, aber schlecht umrandete Individuen unmittelbar an der Erzmasse der Erze von der Alp digl Plaz festgestellt hat. In diesen Mineralen handelt es sich offensichtlich um dasselbe Mineral, das hier unter dem Namen Sursassit beschrieben wird.

Dieses Mineral wurde in der Folge vom Verfasser einer genauen chemischen Analyse unterworfen (Lit. 5) und dabei festgestellt, dass es sich in diesem Mineral weder um einen Epidot noch um einen Piemontit, im Sinne desjenigen von Saint-Marcel, handelt. Es wurde vielmehr festgestellt, dass es sich hier um einen neuen Mineraltypus handelt, der vielleicht mit dem Typus der Manganepidote verwandt, aber doch von ihm wesentlich verschieden ist. Dieser neue Mineral-

typus wurde Sursassit genannt, nach der rhätoromanischen Bezeichnung Sursass für Oberhalbstein.

Es wurde immerhin grosse Sorgfalt darauf verwendet, den von F. P. MÜLLER gefundenen Piemontit auf der Alp digl Plaz wieder aufzufinden, jedoch dieses Bemühen war umsonst. Meines Erachtens ist es auch ganz ausgeschlossen, dass sich Piemontit in diesen Lagerstätten vorfinden kann, zumal es sich hier nicht um metamorphe, sondern, wie wir noch sehen werden, um hydrothermale Silikatbildungen handelt. Irgendwelche Mangansilikate, die bloss in Spuren auftreten, wurden bei meinen mehrmaligen Besuchen dieser Lagerstätten nicht gefunden, alle bekannt gewordenen silikatischen Manganminerale treten häufig und in grossen Mengen auf. Allerdings treten einige dieser Minerale in der einen Lagerstätte mehr zurück, während sie an anderer Stelle wieder vorherrschen.

Vom Sursassit wurden zwei chemische Analysen durchgeführt und zwar an absolut reinem Material, das auch unter dem Mikroskop keine Quarzkörner mehr enthielt. Das Material zu beiden Analysen entstammt der Abbaustelle auf Parsettens.

Analyse Nr. 1. Analytiker: J. JAKOB

	Gew.%	Molekularzahlen		Quotienten
SiO_2	34,91	58,12	58,12	5,252
TiO_2	0,10	0,12	22,13	2,000
Al_2O_3	22,50	22,07		
FeO	1,36	1,89	42,31	4,961
MnO	28,67	40,42		
MgO	2,80	6,94	12,59	
CaO	3,17	5,65		
Na_2O	0,43	0,69	32,99	2,981
K_2O	0,15	0,16		
H_2O (+110°)	5,79	32,14		
H_2O (−110°)	0,00			
	99,88			

In der Berechnung der Molekularzahlen wurde hier TiO_2 zu Al_2O_3 geschlagen, da es sich aber um Sesquioxyde handelt, wurde bloss der halbe Wert für TiO_2 zu der Tonerde addiert. Die Quotienten wurden in der folgenden Weise erhalten, der Wert für die Sesquioxyde (22,13) wurde gleich 2,000 gesetzt, also gleich der doppelten Einheit. Es resultiert auf diese Art für SiO_2 ein Quotient 5,252, der zeigt, dass alle diese Quotienten offenbar mit 4 zu multiplizieren sind. Es ergibt sich somit die Formel:

$$21\ SiO_2 \cdot 8\ Al_2O_3 \cdot 20\ MnO \cdot 12\ H_2O.$$

Die Formel ist mindestens von dieser Grösse, denn der Überschuss an SiO_2 ist wirklich ernst zu nehmen und ist nicht etwa als

blosse Verunreinigung, bedingt durch mechanisch beigemengten Quarz, aufzufassen.

Analyse Nr. 2. Analytiker: F. DE QUERVAIN

	Gew. %	Molekularzahlen		Quotienten
SiO_2	34,70	57,77	57,77	5,276
TiO_2	0,14	0,17	22,54	2,059
Al_2O_3	22,90	22,46		
FeO	1,67	2,32	43,80	4,000
MnO	29,42	41,48		
MgO	2,79	6,92	10,95	1,000
CaO	2,26	4,03		
Na_2O	0,12	0,20	32,69	2,985
K_2O	0,23	0,24		
H_2O (+110°)	5,81	32,25		
H_2O (-110°)	0,00			
	100,04			

Hier wurde als Basis der Berechnung die Zahl 10,95 gewählt, nämlich die Summe MgO + CaO. Wir erhalten dabei für SiO_2 den Quotienten 5,276, auch dieser zeigt, dass wir die Quotienten offensichtlich mit 4 zu multiplizieren haben. Wir kommen auch hier zu der Formel:

$$21\ SiO_2 \cdot 8\ Al_2O_3 \cdot 20\ MnO \cdot 12\ H_2O.$$

Sursassit bildet sehr feine rotbraune bis kupferrote Nadeln, die in dichten, nierenförmig strahligen Aggregaten Spalten im Radiolarienhornstein ausfüllen. Spalten, in denen Sursassit neben Quarz auftritt, sind gerade so häufig, wie Spalten, in denen einzig Sursassit auftritt. Dieses Mineral dürfte der häufigste manganreiche, silikatische Begleiter der Manganerze genannter Lagerstätte sein. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde Spalten entnommen, in denen Sursassit ohne Quarz auftritt. Leider war es nicht möglich, Individuen zu finden, die kristallographisch gemessen werden könnten. Die Dichte beträgt 3,252.

Die optischen Daten des Sursassit konnte ich mangels geeigneter Einrichtungen nicht bestimmen. In liebenswürdiger Weise anerbot sich mir für diese Bestimmungen Herr Prof. ESPER S. LARSEN von der Harvard University in Cambridge, Mass. U. S. A. Er liess durch Mr. BERMAN in seinem Institut diese Bestimmungen ausführen und stellte mir die erhaltenen Resultate in verdankenswerter Weise zur Verfügung. Es wurden folgende Daten erhalten:

$\alpha = 1{,}736$
$\beta = 1{,}755$ $2\ V$ = mittelgroß, optisch negativ.
$\gamma = 1{,}766$ $\varrho > v$ leicht erkennbar.

Das Mineral ist wahrscheinlich monoklin. Die Absorption in der Richtung von β ist tief braunrot, in den Richtungen von α und γ jedoch beinahe farblos. β liegt in der Längsrichtung. Der Winkel zwischen der Richtung der Spaltrisse und der Richtung von α ist 55°. (Lit. 6, Seite 180.)

4. DAS MINERAL PARSETTENSIT.

In der bereits erwähnten Arbeit (Lit. 7, Seite 224) beschreibt F. P. MÜLLER ein wasserhaltiges Mangansilikat, das er in seiner anderen Arbeit (Lit. 8) näher beschreibt und auch eine chemische Analyse davon gibt. Der Analytiker wird zwar nicht angegeben, doch geht aus einem früheren Manuskript von F. P. MÜLLER (Lit. 9) hervor, dass es Dr. F. HINDEN ist. Die Daten sind folgende:

SiO_2	47,15
Al_2O_3	5,09
Fe_2O_3	0,36
MnO	36,89
CaO	Spur
MgO	2,99
CuO	Spur
Na_2O	0,07
K_2O	1,21
H_2O	6,24
Total	100,00

Auf Veranlassung von Prof. Dr. P. ARBENZ wurde dann vom Verfasser eine Kontrollanalyse ausgeführt, und zwar wurde das Material hiezu demselben Handstück entnommen. Diese Analyse wurde dann Lit. 1, Seite 260 veröffentlicht. Dem Verfasser wurden in der Folge durch Prof. ARBENZ eine Anzahl weiterer Proben von diesem wasserhaltigen Mangansilikat zur Bearbeitung überlassen, von welchen zwei weitere Analysen ausgeführt wurden. Sämtliche drei Analysen wurden sodann in einer kleinen Publikation veröffentlicht (Lit. 2, Seite 228, 232 und 233), sie sollen hier nochmals aufgeführt werden. Das Material aller drei Analysen entstammt der Abbaustelle Parsettens.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
SiO_2	42,90	41,20	38,60
Al_2O_3	4,35	4,44	3,57
Fe_2O_3	0,35	0,12	1,01
MnO	34,43	35,83	30,88
MgO	2,70	2,05	3,37
CaO	Spur	1,20	0,00
Na_2O	0,20	0,14	0,00

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
K_2O	0,94	1,23	1,10
H_2O (+110°)	9,66	8,25	8,28
H_2O (−110°)	3,15	4,65	3,65
HCl	0,02	0,00	0,00
CO_2	0,25	—	—
V_2O_5	0,32	0,00	0,00
P_2O_5	0,00	0,56	0,00
BaO	—	—	5,95
SO_3	—	—	3,11
	99,27	99,67	99,52

Ausserdem wurde geprüft, jedoch mit negativem Erfolg, bei Analyse Nr. 1 auf CuO, S_2, SO_3, F_2, As_2O_5, bei Analyse Nr. 2 auf As_2O_5 und bei Nr. 3 ebenfalls auf As_2O_5. Die Analysen wurden mit der grösstmöglichen Genauigkeit durchgeführt, und dennoch war die Summe der Komponenten nicht auf die Zahl 100 zu bringen, das Manko kann aber nichts anderes sein als Sauerstoff, infolge höher oxydiertem Mangan.

Wie besonders die Analysen Nr. 2 und 3 zeigen, ist das zur Verfügung stehende Material ziemlich unrein, auch der mikroskopische Befund hat das gezeigt. Besonders sind darin auch kleine Einschlüsse von Erz gefunden worden. In der erwähnten Publikation wurde nun der Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 als durch die Verunreinigungen bedingt aufgefasst und demzufolge mit V_2O_5, P_2O_5 und $BaSO_4$ eliminiert. In gleicher Weise wurde auch eine bestimmte Menge MnO als Mn_2O_3, entsprechend dem Analysenmanko, das als Sauerstoff betrachtet wurde, in Abzug gebracht. Auf diese Weise wurden für die obigen Analysen die folgenden stöchiometrischen Verhältnisse gefunden:

Nr. 1. $4\,SiO_2\ 3\,MnO\ 3\,H_2O\ 1\,H_2O$

Nr. 2 und Nr. 3. $8\,SiO_2\ 7\,MnO\ 5\,H_2O\ 4\,H_2O.$

Der Verfasser glaubte damals zwei von einander verschiedene, selbständige Minerale unterscheiden zu müssen, das eine, Nr. 1 (identisch mit dem von F. P. MÜLLER bzw. Dr. F. HINDEN analysierten) wurde als Parsettensit, das andere (Nr. 2 und 3) dagegen als Errit bezeichnet. Auffallend war jedoch, dass sich diese beiden Typen optisch nicht mehr unterscheiden, als innerhalb der Fehlergrenzen der betreffenden Messungen liegen dürfte.

Seither ist der Verfasser in drei aufeinander folgenden Jahren an der Abbaustelle auf Parsettens gewesen, und es war auch möglich, bedeutend besseres Material zu sammeln. Es wurden nun in der Folge insgesamt fünf weitere Analysen des genannten Minerals

ausgeführt. Auch diese Untersuchungen wurden wieder mit der denkbar grössten Genauigkeit und nur an mikroskopisch reinem Material durchgeführt. Es wurde, des etwa auftretenden Sauerstoffmankos wegen, ganz besonders Wert darauf gelegt, dass Schwankungen in den Analysenresultaten innerhalb der zweiten Stelle nach dem Komma blieben. Diese nun folgenden Resultate haben gezeigt, dass es offenbar sehr viele Variationen in den stöchiometrischen Verhältnissen innerhalb dieses Minerals gibt. Tatsächlich gibt jede der fünf Analysen ein anderes Verhältnis. Ausserdem geht aus diesen Untersuchungen nun mit Sicherheit hervor, dass die Sesquioxyde Al_2O_3 und Fe_2O_3 nicht den Verunreinigungen angehören, sondern einen wesentlichen Bestandteil des Minerals bilden. Es ergibt sich das besonders schön aus dem Umstande, dass unter bestimmten Bedingungen sogar recht wesentliche Mengen des Mangans im dreiwertigen Zustand auftreten können und dadurch die Menge der Sesquioxyde noch bedeutend vermehren.

Diese wasserhaltigen Mangansilikate, die unter dem Namen Parsettensit zusammengefasst werden, verhalten sich etwa so wie die Minerale der Chloritreihe, die ja auch eine grosse Zahl stöchiometrischer Verhältnisse liefern, ohne dass man für jedes Verhältnis einen besonderen mineralogischen Namen hat. Es empfiehlt sich deshalb, die Bezeichnung „Errit" fallen zu lassen und für die ganze Mineralgruppe die Bezeichnung Parsettensit einzuführen. Es bedeutet das eine wesentliche Vereinfachung.

Das Material der nun folgenden Analysen Nr. 4, 5, 6 und 8 stammt von der Abbaustelle auf Parsettens, einzig dasjenige der Analyse Nr. 7 kommt von der Alp digl Plaz.

	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
SiO_2	43,22	42,63	43,20	43,96	44,40
TiO_2	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	4,38	4,02	4,16	0,66	4,16
Fe_2O_3	0,35	0,51	0,68	0,41	0,25
Mn_2O_3	—	—	—	9,97	15,78
MnO	35,27	35,32	35,85	29,69	19,63
MgO	3,06	2,36	2,53	1,59	2,37
CaO	0,00	0,71	0,00	5,97	0,00
Na_2O	0,19	0,54	0,25	0,40	0,21
K_2O	0,67	0,82	0,86	0,77	0,65
H_2O (+110°)	9,72	8,92	8,40	5,19	9,01
H_2O (−110°)	3,25	4,11	4,18	1,39	3,56
	100,01	99,98	100,11	100,00	100,02

Berechnen wir daraus die 100-fachen Molekularquotienten, dann ergeben sich folgende Zahlen:

	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
SiO_2	71,96	70,98	71,93	73,19	73,92
TiO_2	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	4,29	3,94	4,07	0,65	4,07
Fe_2O_3	0,22	0,32	0,43	0,26	0,16
Mn_2O_3	—	—	—	6,32	9,93
MnO	49,72	49,79	50,54	41,86	27,69
MgO	7,59	5,85	6,28	3,95	5,88
CaO	0,00	1,27	0,00	10,65	0,00
Na_2O	0,31	0,87	0,40	0,65	0,34
K_2O	0,71	0,87	0,91	0,82	0,69
H_2O (+110°)	53,95	49,51	46,62	28,88	50,01
H_2O (−110°)	18,04	22,81	23,20	7,71	19,76

Zu diesen analytischen Daten ist folgendes zu bemerken. Wir haben bekanntlich bis heute noch keine Methode und kein Verfahren, um in Silikaten dreiwertiges Mangan neben zweiwertigem zu bestimmen. Bei grossen Beträgen an Mn_2O_3 können wir uns aber in der Weise helfen, dass wir ein auftretendes Manko in der Analyse als Sauerstoff bewerten und so viel MnO als Mn_2O_3 in Rechnung bringen, bis dieser überschüssige Sauerstoff untergebracht ist. Voraussetzung hiefür ist jedoch, dass die Gesamtanalyse mit der grössten Genauigkeit durchgeführt worden ist, und das ist bei den in Frage kommenden Analysen ja der Fall. Bei Analysen mit jeweils grossen Mengen, sowohl an MnO als auch an Mn_2O_3, führt diese Art der Ermittlung zu sehr guten Resultaten, mehrere Arbeiten des Verfassers haben das zur Genüge erwiesen. In dieser Weise wurde auch der Oxydationsgrad für die Analysen Nr. 7 und 8 bestimmt. Etwas anders verhält es sich, wenn unter Umständen nur sehr geringe Mengen Mn_2O_3 neben viel MnO auftreten, oder umgekehrt. Das heisst, wenn der durch das Vorhandensein geringer Mengen an MnO oder Mn_2O_3 bedingte Überschuss oder ein dadurch bewirktes Manko an Sauerstoff von der gleichen Grössenordnung, oder sogar kleiner, ist, wie die notwendig zulässigen Schwankungen der Summe der Analyse selbst. In diesem letzteren Falle versagt unsere Methode völlig. Ein solcher Fall liegt offenbar bei Analyse Nr. 5 vor, dort müssen sichtlich geringe Mengen Mangan als Mn_2O_3 angenommen werden. Wir werden etwas später nochmals auf diesen Fall zurückkommen müssen.

Diskutieren wir vorerst die analytischen Daten, wie sie vorliegen. Beim flüchtigen Überblicken etwa der molekularen Werte fällt uns auf, dass eigentlich, abgesehen von den Schwankungen

im Wassergehalt, alle Analysen sehr gut übereinstimmen mit Ausnahme der Analyse Nr. 7, die aber nicht von der gleichen Lagerstätte stammt, wie die übrigen. Die Analyse Nr. 8 unterscheidet sich von denen Nr. 4, 5 und 6 einzig dadurch, dass ein wesentlicher Teil des Mangans in einer höheren Oxydationsstufe vorliegt. Alle übrigen Abweichungen sind sehr untergeordnet. Diese Tatsache ist sehr leicht verständlich, die Analysen Nr. 4, 5, 6 und 8 stammen von derselben Lagerstätte auf Parsettens und müssen daher wohl auch aus Lösungen von etwa gleicher Konzentration gebildet worden sein. Die Analyse Nr. 7 unterscheidet sich nun aber wesentlich von den übrigen schon durch den hohen Gehalt an CaO, ferner durch den sehr niedrigen Gehalt an Al_2O_3 und nicht zuletzt durch den bedeutend niedrigeren Wassergehalt. Es müssen in der Lagerstätte, der dieses Material primär entstammt, Lösungen mit ganz anderen Konzentrationsverhältnissen aufgetreten sein.

Für die Auswertung der analytischen Daten wird in der folgenden Weise vorgegangen. Die molekularen Werte für die Sesquioxyde werden vereinigt, MnO, MgO, CaO und die Alkalien werden ebenfalls zusammengezogen, während die bei Nr. 5 auftretende Spur von TiO_2 vernachlässigt wird. Es ergeben sich so folgende Zahlen:

	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
SiO_2	71,96	70,98	71,93	73,19	73,92
R_2O_3	4,51	4,26	4,50	7,23	14,16
RO	58,33	58,65	58,13	57,93	34,60
H_2O (+110°)	53,95	49,51	46,62	28,88	50,01
H_2O (-110°)	18,04	22,81	23,20	7,71	19,76

Wählen wir nun den jeweiligen Wert für R_2O_3 als gemeinsamen Faktor (bei Nr. 8 jedoch bloss den halben Wert), so ergeben sich als einfachste Verhältnisse die folgenden Zahlen:

	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
SiO_2	15,96	16,66	15,98	10,12	10,44
R_2O_3	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00
RO	12,93	13,75	12,92	8,01	4,89
H_2O (+110°)	11,96	11,62	10,36	3,99	7,06
H_2O (-110°)	4,00	5,35	5,15	1,07	2,79

Von ganzzahligen Verhältnissen weicht weitaus am meisten ab die Analyse Nr. 5, von der wir oben schon erwähnten, dass offenbar geringe Mengen Mangan als Mn_2O_3 vorhanden sein müssen. Tatsächlich erscheint der molekulare Wert 4,26 für R_2O_3 im Vergleich zu den Nr. 4 und 6 etwas zu niedrig. Wählen wir nun, von der Annahme ausgehend, dass etwas Mangan als Mn_2O_3 enthalten sei, für

die Sesquioxyde den molekularen Wert 4,44 statt 4,26, wobei das Mehr von 0,18 Mn_2O_3 äquivalent als 0,36 MnO von dem Wert für RO zu subtrahieren ist. Auf der Basis von 4,44 für R_2O_3 als gemeinsamen Faktor ergeben sich dann als einfachstes Verhältnis die Zahlen:

Nr. 5	SiO_2	15,98
	R_2O_3	1,00
	RO	13,13
	H_2O (+)	11,15
	H_2O (–)	5,14

Bei dieser Annahme ergeben sich auch für diese Analyse Nr. 5 mit grosser Annäherung ganze Zahlen, die mit denjenigen der Analysen Nr. 4 und 6 sehr gut übereinstimmen. Allerdings ist zu sagen, dass derartige Manöver keine grosse Beweiskraft haben, die Schwierigkeit liegt eben im Mangel einer geeigneten Methode zur genauen Feststellung des Oxydationsgrades des Mangans in Silikaten.

Gemäss der gefundenen einfachsten Verhältniszahlen ergeben sich für die fünf analysierten Proben von Parsettensit folgende Formeln:

Nr. 4:	16	SiO_2	1	R_2O_3	13	MnO	12	H_2O	4 H_2O
Nr. 5:	16	„	1	„	13	„	11	„	5 „
Nr. 6:	16	„	1	„	13	„	10	„	5 „
Nr. 7:	10	„	1	„	8	„	4	„	1 „
Nr. 8:	10	„	2	„	5	„	7	„	3 „

Der Parsettensit der Nr. 4, 5 und 6 ist metallglänzend und von kupferroter Farbe. Er ist annähernd massig, aber von unvollkommener, glimmerartiger Absonderung. Die einzelnen Schuppen sind ziemlich spröde und in verbogenem Zustand. Das Mineral bildet relativ mächtige Aderausfüllungen. Die Varietät Nr. 8 ist äusserst dicht und von mehr dunkel rotbrauner Farbe, hier konnten die Schuppen erst unter dem Mikroskop erkannt werden. Die Varietät Nr. 7 ist bräunlichgelb bis hellbraun und ebenfalls äusserst dicht.

In verdünnter Salzsäure ist Parsettensit etwas löslich, in heisser konzentrierter Salzsäure dagegen vollständig unter Abscheidung einer Kieselsäuregallerte. Beim Erhitzen im Glasrohr entweicht bei etwa 100° ein Teil des Wassers, die Hauptmenge jedoch erst bei dunkler Rotglut unter gleichzeitigem Aufglimmen (Oxydation des zweiwertigen Mangans). In der Oxydationsflamme ist das Mineral unter Aufblähen schmelzbar zu braunschwarzer Kugel.

Dichte und optische Eigenschaften wurden an dem Material der Analysen Nr. 1 und 3 bestimmt. (Siehe hiefür Lit. 2, Seite 230 u. 233.)

Analyse Nr. 1. Die Dichte ergab den Wert 2,590. Das Mineral kann als optisch einachsig angesprochen werden (wohl pseudohexagonal) mit deutlichen Anzeichen von optischer Zweiachsigkeit, es ist also ein typisches Glimmermineral. Leider ist es nicht gelungen, messbare Kristalle zu isolieren. Die Brechungsindizes wurden nach der Immersionsmethode bestimmt:

$\omega = 1{,}576$ Doppelbrechung = 0,030
$\varepsilon = 1{,}546$ Optischer Charakter: negativ.
Pleochroismus: parallel c = grünlich gelb,
parallel a = hellgelb bis farblos.

In dicken Schliffen kann die Absorption, sowohl parallel c, als auch parallel a, gegen olivgrün bis braun neigen. Gerade Auslöschung parallel der c-Achse.

Analyse Nr. 3. Während die Varietät Nr. 1 von kupferroter Farbe war, besitzt diese Varietät eine mehr braune bis dunkelbraune Farbe. Die Dichte ist etwas höher, nämlich 2,681. Die Brechungsindizes wurden ebenfalls nach der Immersionsmethode bestimmt:

$\omega = 1{,}575$ Doppelbrechung = 0,028
$\varepsilon = 1{,}547$ Optischer Charakter: negativ.
Pleochroismus: parallel c = grünlich gelb,
parallel a = hellgelb bis farblos.

Gerade Auslöschung parallel der c-Achse. Auch diese Varietät zeigt deutlich Anzeichen von optischer Zweiachsigkeit.

5. DAS MINERAL RHODONIT.

In den beiden Arbeiten über diese Manganerzlagerstätten (Lit. 7 und 8) erwähnt F. P. MÜLLER unter den typischen Begleitmineralen der Erze auch den Rhodonit. Von P. ARBENZ wird (Lit. 1) dieses Mineral nicht erwähnt, hingegen überliess derselbe dem Verfasser eine Probe dieses Minerals, dessen eingehende Untersuchung Lit. 2, Seite 236 dann publiziert wurde.

Bei mehrmaliger Begehung dieser Lagerstätten konnte dann festgestellt werden, dass dieser Rhodonit einzig auf Falotta und Alp digl Plaz auftritt, aber nicht auf Parsettens. Er tritt hauptsächlich mit Parsettensit zusammen auf, aber immer ist Rhodonit die jüngere Bildung. Sehr häufig ist ein scheinbar dichter, aber äusserst feinkörniger Rhodonit, der gewöhnlich von grobkörnigerem aderartig durchsetzt ist. Auch von der grobkörnigen Varietät wurde eine Analyse ausgeführt, die Resultate beider Analysen sind die folgenden:

	Nr. 1 Dichter Rhodonit		Nr. 2 Grobkörniger Rhodonit	
	Gew. %	Mol. Werte	Gew. %	Mol. Werte
SiO_2	46,70	77,75	46,40	77,25
FeO	0,35	0,49	0,30	0,42
MnO	43,81	61,76	44,52	62,76
MgO	0,30	0,74	0,00	0,00
CaO	7,80	13,92	7,85	14,00
H_2O (+110°)	0,77	4,27	0,77	4,27
H_2O (−110°)	0,09	0,50	0,08	0,44
P_2O_5	0,22	0,15	0,00	0,00
	100,04		99,92	

Die Analyse Nr. 1, die bereits Lit. 2 publiziert wurde, konnte naturgemäss nicht an absolut reinem Material ausgeführt werden. Ausser Apatit dürfte auch etwas Quarz beigemengt sein. Die Analyse Nr. 2 ist dagegen an ganz reinem Material ausgeführt worden und ist ganz zuverlässig. Während der Untersuchung wurde ausserdem auf das Vorhandensein folgender Komponenten geprüft TiO_2, Al_2O_3, Alkalien, As_2O_5, jedoch mit negativem Erfolge. Ein Vergleich dieser beiden Analysen zeigt, dass beide Rhodonitvarietäten nur durch die Korngrösse verschieden sind, nicht aber im Chemismus.

Die Brechungsindizes wurden nur für die Probe Nr. 1 bestimmt (Lit. 2), es gelang jedoch nur die beiden extremen Indizes zu bestimmen, sie wurden mittels des BABINET'schen Kompensators ermittelt:

$n_\alpha = 1{,}721 \quad n_\gamma = 1{,}730$ Doppelbrechung $= 0{,}009$ V.

Die Dichte wurde zu 3,416 bestimmt.

6. DER MANGANOCALCIT VON PARSETTENS.

F. P. MÜLLER (Lit. 7 und 8) und P. ARBENZ (Lit. 1) erwähnen von diesen Lagerstätten auch einen Rhodochrosit. Die chemische Analyse eines solchen von der Lagerstätte auf Parsettens hat jedoch ergeben, dass derselbe sehr wenig Mangan enthält und deshalb besser als Manganocalcit zu bezeichnen ist. Die Daten sind folgende:

CaO	47,97
MgO	1,26
MnO	8,04
FeO	0,00
CO_2	42,98
	100,25

7. DIE LAGERSTÄTTE AUF DER ALP PARSETTENS.

Der rote Radiolarit, der Träger dieser Lagerstätte, dürfte oben genügend beschrieben worden sein. Als Besonderheit ist von dieser

Lagerstätte noch zu erwähnen, dass der hier untergeordnete grüne Radiolarit auf den Schichtflächen häufig Überzüge von Malachit hat. Das eigentliche Manganerz dieses Vorkommens ist meistens durch einen bedeutenden Gehalt an SiO_2 gekennzeichnet, der seine Ursache folgendem Umstande zu verdanken hat. Die Stelle des Radiolarites, in der sich die Erzlinsen auf Parsettens befinden, ist von einer intensiven quarzitischen Intrusion betroffen worden, irgendwelche Feldspatführung konnte nicht beobachtet werden. Es ist dies keineswegs etwa bloss als Sekretion zu bewerten; diese grosse Quarzzufuhr muss mindestens hydrothermal, also bei höheren Temperaturen vor sich gegangen sein; ihr verdankt die Lagerstätte die Bildung der Mangansilikate: Parsettensit, Tinzenit, Sursassit. Der Radiolarit muss tektonisch schon stark verbogen gewesen sein, als er von dieser Intrusion betroffen wurde, stark gefaltete Schichten wurden geradlinig von Quarzadern durchsetzt. Zum Teil wurden solche Quarzadern nachträglich wieder verbogen, gefaltet und hernach nochmals geradlinig von solchen Adern durchsetzt. Diese Erscheinung zeigt, dass die quarzitische Intrusion postalpin ist, dass sie also am Schlusse der Alpenfaltung, beim Ausklingen der Faltung, stattgefunden haben muss. Viele Einzelbeobachtungen zeigen das recht deutlich. Besonders auffällig ist auch die Tatsache, dass sich unter den Begleitmineralen der Erze absolut keine jener typischen Mangansilikate befinden, die für eine durchgemachte Metamorphose so charakteristisch sind. Die Quarzgänge führen oft beträchtliche Mengen Baryt, oft bis faustgrosse Kristalle, ausserdem untergeordnet auch Manganocalcit. Diese Barytführung ist ein ganz spezifisches Charakteristikum der Lagerstätte auf Parsettens.

Über die Verteilung der Mangansilikate, die in dieser Lagerstätte besonders reichlich auftreten, ist sehr schwer eine Übersicht zu gewinnen. Am eigentlich Anstehenden ist sozusagen nichts zu sehen, hauptsächlich deshalb, weil die Lagerstätte eigentlich erschöpfend abgebaut ist. Hingegen ist eine recht ausgiebige Schutthalde vorhanden, die uns an ihren grossen Blöcken manchen Aufschluss geben kann. Wir sind eigentlich einzig auf die Schutthalde angewiesen, aber hier ist ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial, aus welchem folgendes ersichtlich ist.

Parsettensit, Sursassit, Tinzenit, Manganerz ($Mn_2O_3 + MnO_2$), Quarz, Baryt und wesentlich seltener Manganocalcit treten in den verschiedensten Kombinationen auf, die

allerdings doch wieder eine gewisse Beschränkung zeigen. So weit die ganze Lagerstätte untersucht werden konnte, fehlt Rhodonit hier vollständig. Mehr als zwei Mangansilikate sind nie vergesellschaftet, und von diesen ist immer das eine jünger als das andere. Eigentliche Paragenesen zweier Mangansilikate konnten keine festgestellt werden, eine gleichzeitige Bildung zweier Silikate gibt es hier nicht. Besonders selten sind auch Kombinationen von Parsettensit mit Sursassit oder gar mit Tinzenit, es ist dann aber immer der Tinzenit jünger als der Sursassit. Tinzenitadern durchsetzen immer die Adern aus Sursassit, nie umgekehrt. Es konnte ferner festgestellt werden, dass Parsettensit weitaus vorwiegend an das Erz gebunden ist, also in den Erzblöcken auftritt, weit seltener ist er in den umgebenden Schiefern, dem Radiolarit, zu sehen. Tritt jedoch Parsettensit in diesen Schiefern auf, so bildet er eine hellbraune und äusserst dichte Masse, die erst unter dem Mikroskop als kristallin erkannt werden kann und sich oft selbst dann noch als nahezu dicht erweist. Demgegenüber erscheint der Parsettensit, der sich in Erzblöcken vorfindet, makroskopisch bereits blättrig kristallisiert.

Diese Feststellungen sind in der folgenden Weise zu interpretieren. Die tonerdereichen Mangansilikate Sursassit und Tinzenit bilden sich vorzugsweise gut in den Tonerde-führenden Schiefern, aus ganz naheliegenden Gründen. Dem gegenüber bilden sich tonerdearme Silikate, wie die verschiedenen Varietäten von Parsettensit, in einem Medium, das arm an Tonerde, aber umso reicher an Mangan ist. Die Tatsache aber, dass Tinzenit immer jünger ist als die übrigen Mangansilikate, erklärt sich aus folgender Überlegung. Die Erzmasse wird, wie wir erwähnt haben, von einer kieselsäurereichen hydrothermalen, das heisst sauren, Lösung betroffen. Das Erz führt aber, wie wir noch sehen werden, neben Mn_2O_3 immer auch MnO_2 und zwar in nicht unbeträchtlichen Mengen, das unter der Einwirkung dieser sauren Lösung Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Wasserstoffsuperoxyd reduziert aber das Mangan in saurer Lösung immer bis zur zweiwertigen Oxydationsstufe. Man denke hier einfach an den Vorgang des Titrierens mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung. So lange nun die hydrothermale Lösung Wasserstoffsuperoxyd führt, werden sich nur Silikate mit zweiwertigem Mangan bilden können, erst wenn das Wasserstoffsuperoxyd ausbleibt oder aufgebraucht ist, werden sich Silikate mit dreiwertigem Mangan bilden können. Dass sich unter Umständen, gerade im Übergangsstadium, auch Silikate mit zwei- und drei-

wertigem Mangan bilden können, zeigen die gegebenen Analysen von Parsettensit Nr. 7 und 8.

Das eigentliche Manganerz ist äusserst dicht, meistens Polianit mit Psilomelan, auch der amorphe Wad dürfte vorhanden sein. Vom Verfasser wurden neuerdings zwei vollständige Erzanalysen durchgeführt, die folgende Resultate zeitigten:

	Nr. 1	Nr. 2
SiO_2	48,22	26,30
TiO_2	0,08	0,00
Al_2O_3	1,51	0,21
Fe_2O_3	1,14	0,93
Mn_2O_3	3,64	54,66
MnO_2	42,10	14,10
MgO	1,04	0,13
CaO	0,00	0,00
Na_2O	0,20	0,16
K_2O	0,09	0,31
H_2O (+110°)	1,57	1,93
H_2O (−110°)	0,37	1,26
P_2O_5	0,01	0,01
$BaSO_4$	0,00	0,00
	99,97	100,00

Der mikroskopische Befund beider Erzproben ist folgender: Dichtes Erz, stark von Quarz durchsetzt, hie und da etwas Parsettensit.

8. DIE LAGERSTÄTTE AUF FALOTTA.

Diese Lagerstätte ist besonders deshalb interessant, weil die hier vorhandenen Schürfstellen gestatten, das Erz und seine Begleitminerale am Anstehenden zu studieren. Ausserdem liegt hier das abgebaute Erz noch in Haufen, wohl deshalb, weil der Abtransport der relativ geringen Menge zu kostspielig war. Die Verhältnisse gestatten es, die besondere Eigenart dieser Schürfstelle bald zu erfassen. Die quarzitisch-hydrothermale Intrusion ist hier sehr intensiv. Die Bildung von Mangansilikaten ist auch hier in Erscheinung getreten, ausser denselben Mineralen, die wir schon auf Parsettens vorfanden, tritt hier noch Rhodonit hinzu. Baryt fehlt in dieser Lagerstätte vollständig.

Die Verteilung der silikatischen Begleitminerale ist folgende. Von Norden nach Süden folgen sich diese Minerale in ihrem Auftreten in der Reihenfolge: Sursassit, Tinzenit, Parsettensit + Rhodonit.

Sursassit findet sich mit Quarz in feinen Adern das Erz durchsetzend. Es war nicht möglich, gute Stücke zu finden, die sich für eine chemische Analyse eignen würden. Tinzenit findet sich derart reichlich, meist mit sehr viel Quarz vergesellschaftet, dass sogar grosse Blöcke davon erhältlich sind. Eine Analyse des Tinzenit dieser Lagerstätte wurde bereits an anderer Stelle gegeben. Parsettensit findet sich hier nur ganz spärlich und zwar in der südlichsten Schürfstelle, er ist durch dünne Adern von Rhodonit (etwa 1 cm mächtig) sekundär durchsetzt. Es ist sehr wohl möglich, dass sich weiter südwärts noch reichlicher Parsettensit finden würde. Irgendwelche Berührungsstellen der ausschliesslich Sursassit führenden Partien mit solchen, die ausschliesslich Tinzenit führen, gibt es hier nicht, wenigstens können mangels hinreichender Aufschlüsse keine solchen festgestellt werden. Das gleiche gilt auch für Tinzenitführende und Parsettensit-führende Partien, auch hier gibt es keine Berührungsstellen. Demzufolge konnten hier auch keine Stellen gefunden werden, in denen Adern des einen Minerals solche des andern Minerals durchsetzen. Über die zeitliche Sukzession dieser Minerale kann inbezug auf die Lagerstätte Falotta, mangels geeigneter Aufschlüsse, somit nichts Definitives ausgesagt werden, die Verhältnisse werden aber doch wohl so liegen, wie sie schon für die Lagerstätte auf Parsettens beschrieben wurden.

Neue Verhältnisse bieten sich hier nur insoweit, dass neben Parsettensit auch Rhodonit auftritt. Da dieser Rhodonit jünger ist als der von ihm durchsetzte Parsettensit, müssen offenbar nach erfolgter Bildung von Parsettensit in einer zweiten Phase der Intrusion noch wesentlich heissere Lösungen eingedrungen sein, die dann zur Abscheidung wasserfreier Silikate führen konnten.

9. DIE LAGERSTÄTTE AUF DER ALP DIGL PLAZ.

Diese Lagerstätte bestand nur aus losen Blöcken, die von einem Bergsturz herrührten. Diese Blöcke sind abgebaut und es bleibt zum Studium der ehemaligen Lagerstätte nur noch die Schutthalde, die aber immer noch reichlich Material bietet. Man findet hier Blöcke mit Sursassit, dann solche mit nur Tinzenit, ferner findet man Stücke von Parsettensit, welch letzterer nachträglich von Rhodonitadern durchsetzt ist. Baryt findet sich hier nirgends. Auch irgendwelche andere Begleitminerale, ausser Quarz, finden sich keine. Alle erwähnten Mangansilikate zeigen genau denselben Habitus, wie diejenigen der Lagerstätte auf Falotta. Irgendwelches Zusammenauftreten zweier Mangansilikate an einem Block, ausge-

nommen Parsettensit und Rhodonit, konnte nicht festgestellt werden. Es konnten daher auch keine Anhaltspunkte für eine zeitliche Sukzession gewonnen werden.

Der Rhodonit durchsetzt auch hier, wie auf Falotta, in Adern den älteren Parsettensit. Hier steht uns aber weit mehr von Rhodonit-führenden Blöcken zur Verfügung, als auf Falotta, die Verhältnisse konnten hier deshalb auch weit besser studiert werden. An die Abscheidung von Parsettensit schliesst sich nach innen zu fast kontinuierlich ein sehr feinkörniger Rhodonit an, der zu innerst, in den jüngsten Partien der Adern, in einen ausgeprägt rosafarbenen, grobkörnigen Rhodonit übergeht, welch letzterer neben Quarz auftritt. Gänge von diesem grobkörnigen Rhodonit durchsetzen oft auch direkt den Parsettensit, ohne erst die feinkörnige Ausbildung zu liefern. Gerade die Sukzession Parsettensit, feinkörniger und dann grobkörniger Rhodonit, letzterer neben Quarz, spricht für eine Erhöhung der Temperatur im Laufe dieser hydrothermalen Intrusion. Von beiden Ausbildungsformen des Rhodonit ist je eine Analyse ausgeführt worden, die an anderer Stelle bereits erwähnt sind. Diese beiden Analysen zeigen aber deutlich, dass beide Ausbildungsformen chemisch identisch sind.

Dem Material gemäss, das die Schutthalde einem bietet, dürfte Parsettensit gegenüber Rhodonit wesentlich zurücktreten und immer nur zu Anfang der Intrusion gebildet worden sein. Das eigentliche Manganerz ist ein äusserst dichtes Gemenge von Polianit mit Psilomelan, das stark von Quarz und meistens auch von etwas Rhodonit und je nach Umständen auch von Parsettensit durchsetzt ist. Karbonate fehlen in dieser Lagerstätte völlig. Eine vom Verfasser selbst durchgeführte Analyse dieses Erzes ergab folgende Werte:

SiO_2	41,58
TiO_2	0,00
Al_2O_3	0,10
Fe_2O_3	0,33
MnO_2	40,57
MnO	16,06
MgO	0,00
CaO	0,00
Na_2O	0,10
K_2O	0,06
H_2O (+110°)	0,85
H_2O (-110°)	0,33
P_2O_5	0,02
$BaSO_4$	0,00
CO_2	0,00
	100,00

10. ÜBERSICHT ÜBER DIE GENESIS DER MANGANERZLAGERSTÄTTEN ZWISCHEN VAL D'ERR UND ROFFNA.

Diese Manganerzvorkommen sind Schichten, Lagen, Linsen im sogenannten Radiolarienhornstein. Sie sind durch kolloide Ausflockung alternierend mit roten Tonschiefern und eigentlichen Radiolariten primär aus dem Meerwasser gebildet worden. Die meisten Schürfstellen zeigen das Erz geologisch an primärer Lagerstätte, einzig das Vorkommen auf Parsettens zeigt eine kleine Rutschung oder Sackung. Das Vorkommen auf der Alp digl Plaz ist durch einen Bergsturz verfrachtet worden, das Material stammt von Falotta.

Da Manganhydrogele ein selektives Absorptionsvermögen für $BaSO_4$ bekunden, können unter gegebenen Konzentrationsbedingungen auch gleichzeitig wesentliche Mengen $BaSO_4$ niedergeschlagen werden, wie dies für die Lagerstätte Parsettens charakteristisch ist. Dass es hiezu aber ganz bestimmter Ionenkonzentrationen bedarf, zeigt gerade das vollständige Fehlen von Baryt in den übrigen Lagerstätten.

Diese Erzlager wurden postalpin von einer intensiven hydrothermalen quarzitischen Intrusion betroffen, die erstens die eigentlichen Erze mit wechselnden Mengen Quarz durchtränkte und ferner zu einer intensiven Silikatbildung Anlass gab. Hiebei haben offensichtlich nicht überall dieselben Temperaturen geherrscht. Da auf Parsettens wasserfreie Mangansilikate in Form von Rhodonit nicht auftreten, dagegen reichliche Mengen Parsettensit (also wasserhaltige Mangansilikate) vorhanden sind, muss angenommen werden, dass die hydrothermalen Lösungen auf Parsettens tiefere Temperaturen gehabt haben müssen als die der andern Lagerstätten.

Es hat sich auch gezeigt, dass Mangansilikate mit dreiwertigem Mangan stets jünger sind, als solche mit zweiwertigem Mangan. Saure Lösungen setzen aus dem Peroxyd MnO_2 Wasserstoffsuperoxyd frei, welches dann in saurer Lösung das Mangan bis zur zweiwertigen Stufe reduziert. Erst wenn dieses Wasserstoffsuperoxyd ausbleibt, nicht mehr auftritt, können sich Silikate mit dreiwertigem Mangan bilden.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. Arbenz, P., und Ch. Tarnuzzer: „Die Manganerze im Radiolarienhornstein in Mittelbünden". Die Eisen- und Manganerze der Schweiz. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, **XIII.** Lieferung, 1. Band 253—277, 1923.
2. Jakob, J.: „Vier Mangansilikate aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden)". Schweiz. Min. Petr. Mitt. **III,** 227—237, 1923.

3. JAKOB, J.: „Einige chemische Analysen von rotem Radiolarit". Schweiz. Min. Petr. Mitt. **V**, 243—244, 1925.
4. JAKOB, J.: „Die Tinzenit-Varietäten aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden)". Schweiz. Min. Petr. Mitt. **VI**, 200—202, 1926.
5. JAKOB, J.: „Sursassit, ein Mangansilikat aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden)". Schweiz. Min. Petr. Mitt. **VI**, 376—380, 1926.
6. JAKOB, J.: „Über die chemische Formel und die optischen Daten des Sursassit". Schweiz. Min. Petr. Mitt. **XI**, 178—180, 1931.
7. MÜLLER, F. P.: „Die Manganerzlagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz)". Z. prakt. Geologie, 1916, 219—228.
8. MÜLLER, F. P.: „Über einige Mineralien aus den Manganerz-Lagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz)". Centr. Min. etc., 1916, 457—459.
9. Diverse Akten, wie Gutachten, Berichte, Laboratoriumsprotokolle etc., im Archiv der Geotechnischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Eingegangen: 1. Januar 1933.