

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ
KLEINERE MITTEILUNGEN

Nr. 53

**Über das Pickeringit-Vorkommen
von Intschi bei Amsteg (Kt. Uri)**

von

J.-P. JENNI

Vorwort der Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Die Arbeit von J.-P. Jenni „Über das Pickeringit-Vorkommen von Intschi bei Amsteg (Kt. Uri)“ widmet sich einem altbekannten, aber noch nicht näher erforschten Vorkommen einer Mineralbildung auf verwitternden Serizitschiefern im Aarmassiv. Das Mineral bietet ein besonderes Interesse, weil es im 18. Jahrhundert abgebaut und in einem kleinen Werk bei Intschi auf „Alaun“ verarbeitet wurde. Eine Gouache von Caspar Wolf hält dieses Alaunwerk im Bilde fest. Herrn J.-P. Jenni sei für die interessante Studie vielmals gedankt. Sehr dankbar sind wir Herrn G. Gross, der uns auf die Darstellung von Caspar Wolf aufmerksam machte und der Leitung des Aargauer Kunsthhauses, die uns die Reproduktion erlaubte.

Für den Inhalt von Text und Figuren ist der Autor allein verantwortlich.

Zürich, Februar 1971.

Der Präsident der
Schweiz. Geotechnischen Kommission

Prof. F. DE QUERVAIN

Erschienen (ohne Tafel) in
„Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen“
Band 50, Heft 2, 1970

Über das Pickeringit-Vorkommen von Intschi bei Amsteg (Kt. Uri)

Von *Jean-Pierre Jenni* (Bern)*)

Mit 3 Figuren und 3 Tabellen im Text

Abstract

White to yellowish efflorescences of sulfates found near Amsteg (Ct. Uri, Switzerland) have been examined by optical, chemical and x-ray methods. Thermogravimetric and DTA-data completed the examination of the former so-called "Federalaun".

Strongly altered, pyrite-rich sericite-schists are coated by crusty covers or by aggregates of fine acicular crystals with a length of at most some millimeters.

The result of the examination is that the sulfates do not belong to the family of alums, but to the halotrichite-pickeringite-Group. In fact the sulfates are iron-containing pickeringite with the general formula $(\text{Mg, Fe, Mn}) \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$.

The pickeringite of Amsteg, originating from the alteration of the sulfides was exploited at the end of the 18th century. It was sold as "alum" after a chemical treatment in a little factory at the same place.

EINLEITUNG

Schweizerische Pickeringit-Vorkommen sind in der neueren Literatur bis anhin nicht beschrieben worden, wohl aber in früheren Zeiten. Allerdings hiess das betreffende Mineral damals nicht Pickeringit, sondern war unter dem Namen Federalaun, Haarsalz, Bosjemanit oder Keramohalit bekannt. Neben andern, z. T. sehr unbestimmten Fundstellen dieses Minerals wurde besonders das hier näher beschriebene Vorkommen von Intschi bei Amsteg (Kt. Uri) oft genannt. In den Reise- und geognostischen Beschreibungen des Gotthardgebietes aus dem 18. und 19. Jahrhundert wird letzteres häufig erwähnt, so zum erstenmal von JOH. R. SCHINZ (1770). Weiter wurde dieser „Alaun“ von JOH. G. SULZER (1780), F. V. SCHMID (1788), JOH. G. EBEL (1808, 1809),

*) Mineralogisch-petrographisches Institut, Sahlistr. 6, 3012 Bern.

CH. BERNOUILLI (1811), K. F. LUSSER (1829, 1834) und letztmals von A. KENNGOTT (1859, 1866) erwähnt, und zwar durchwegs im Zusammenhang mit dem damit verbundenen „Alaun“-Abbau und der „Alaun“-Fabrik. Einzig KENNGOTT lieferte eine sehr ausführliche Beschreibung des Federalauns von Intschi, der er sogar eine chemische Analyse beifügte. Trotz dieser ausgezeichneten Beschreibung schien in Anbetracht dessen, dass seither mehr als hundert Jahre verflossen sind, eine neue Untersuchung dieses Mineralvorkommens mit Hilfe moderner Methoden durchaus gerechtfertigt.

GEOLOGIE

Die Pickeringit-Ausblühungen beschränken sich nicht auf ein einziges Vorkommen, sondern finden sich überall auf einem bestimmten pyritreichen Sericit-Schiefer. Dieses auffallend gelblich bis rostbraun anwitternde, phyllo-nitische Gestein bildet einen rund 100 m mächtigen Schieferzug, der zusammen mit Biotit-Chlorit-Sericit-Schiefern und -Gneisen zur nördlichen kristallinen Schieferhülle des östlichen Aarmassivs gehört. Das Gestein lässt sich von der Gotthardstrasse südlich Intschi über die Reuss hinweg in östlicher Richtung bis zum Bristenstäfeli über eine Luftliniendistanz von mehr als 2,5 km hinweg verfolgen. Überall dort, wo das Gestein reichlich Pyrit enthält finden sich auch Pickeringit-Ausblühungen. Träger dieser Ausblühungen ist ein sehr feinkörniges, stark geschiefertes Gestein mit ausgesprochener Paralleltexur und allotriomorpher, gleichkörniger Struktur, das sich nach den mikroskopischen Untersuchungen aus Quarz (im Mittel 50 Vol.-%), Sericit (30%) und opaken Mineralien (10%, stellenweise auch wesentlich mehr) als Hauptgemengteile, sowie Chlorit, Apatit und Zirkon als Nebengemengteile zusammensetzt. An opaken Mineralien tritt vor allem Pyrit auf, im Tale zusätzlich auch noch etwas Kupferkies und Zinkblende, was darauf zurückzuführen ist, dass hier in allernächster Nähe verschiedene kleinere, hydrothermale Bleiglanz-Kupferkies-Zinkblende-Vererzungen auftreten. Die Genese des Pyrites und dessen Trägergesteins (PFLUGSHAUPT [1927]) betrachtet die Sericit-Schiefer als extrem stark zerscherte und sericitisierte Quarzporphyre) sind zur Zeit noch Gegenstand einer weitem, mit den erwähnten Vererzungen im Zusammenhang stehenden Untersuchung.

Der Pickeringit bildet an wettergeschützten Überhängen und Felsnischen lockere Ausblühungen auf dem Gestein, die sowohl aus Aggregaten feinsten weisser Kristallnadelchen oder aus zusammengebackenen gelblichweissen, im Aussehen an Kalksinter erinnernde Verkrustungen bestehen können. Wie die durchgeführten Untersuchungen ergaben, beruht die zum Teil auffallend schwefelgelbe bis bräunliche Farbe der Verkrustungen auf einer Verschmutzung der Sulfate durch feinsten Gesteinsstaub und Eisenhydroxyde.

Das untersuchte Probenmaterial stammt von folgenden Orten:

- AJ-1, vom rechten Reussufer unterhalb dem Südportal des Ried-Autobahntunnels, Koord. 179.295/690.600, 600 m ü. M.
AJ-4, vom Bristenstäfeli 100 m östl. der Alphütten, Koord. 179.450/695.075, 1550 m ü. M.
AJ-5, von der „Alaun“-Grube unterhalb ihrem Eingang, Koord. 179.125/692.150, 670 m ü. M.

UNTERSUCHUNGEN

Neben ausgesprochen reinem, schön auskristallisiertem Pickeringit und den mehr oder weniger stark verschmutzten Verkrustungen wurde stellenweise auch leuchtend blaues Kupfersulfat beobachtet. Die Vermutung, dass die Sulfatausblühungen vermutlich inhomogen zusammengesetzt sein werden, wurde im Laufe der Untersuchung bestätigt. So wurde festgestellt, dass neben den Mineralien der Halotrichit-Pickeringit-Gruppe auch Mg-Sulfate auftreten, allerdings in derart geringen Mengen, dass deren Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse (ausgenommen vielleicht bei der chemischen Analyse) vernachlässigt werden kann. Zudem wurde darauf geachtet, dass nur sorgfältig von Hand gereinigtes, homogen aussehendes und gut auskristallisiertes Material untersucht wurde.

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: optische, röntgenographische, chemische, DTA und TGA.

Optische Untersuchungen

Unter dem Mikroskop erkennt man, dass selbst die von blossen Auge als Einkristalle betrachteten Pickeringit-Nadeln meistens Bündel feinsten, haarartiger Kriställchen darstellen, deren einzelnen Nadeln im Mittel eine Dicke von nur 5–10 μ aufweisen. Die Länge der einzelnen Kristalle überschreitet selten 1 mm.

Häufig sind die einzelnen Kristalle parallel ihrer Längsrichtung miteinander verwachsen. Die dadurch entstehenden Zwillingstöcke sind unter dem Mikroskop im Aussehen solchen von Albit-Zwillingen sehr ähnlich. Die von BANDY (1938) angegebenen zahlreichen Endflächen der Pickeringit-Kristalle können wohl als Gesamterscheinung beobachtet werden, eine Identifikation der einzelnen Flächen ist indessen wegen ihrer Kleinheit nicht möglich. Ebensowenig lässt sich die in der Literatur als schwach bezeichnete $\{010\}$ -Spaltbarkeit mit Sicherheit feststellen, da in der gleichen Richtung die Verwachsungsebene der Zwillinge verläuft.

Die mikroskopische Untersuchung des Pickeringites von Intschi hat ferner

gezeigt, dass reine Kristalle sehr selten sind. Die meisten weisen einen im Durchlicht bräunlichgrauen Überzug auf, der nicht weiter identifizierbar ist. Es dürfte sich dabei wohl um Eisenhydroxyde handeln.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften des untersuchten Materials stiess wegen der geringen Grösse der einzelnen Kristalle auf Schwierigkeiten. Die wenigen mit Sicherheit bestimmbaren Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. *Optische Daten des Pickeringites von Intschi und, zum Vergleich, von reinem Pickeringit und Halotrichit*

Mineral	Auslöschungs- schiefe $Z \wedge c$	n_z	$n_z - n_x$
Halotrichit ¹⁾	+38°	1,490	0,010
AJ-1	+30°	1,484 ± 0,002	0,009
AJ-4	+30°	1,484 ± 0,002	0,009
AJ-5	+31°	1,484 ± 0,002	0,009
Pickeringit ¹⁾	+36°	1,483	0,008

¹⁾ Daten nach A. WINCHELL (1956).

Der gegenüber reinem Pickeringit zu geringe Wert der Auslöschungsschiefe ist nach MEIXNER (1937) auf den Mangangehalt der untersuchten Proben (siehe S. 283) zurückzuführen.

Neben Pickeringit wurde in geringen Mengen (weniger als 5 Vol.-%) ein Mineral beobachtet, das durch seine niedrige Lichtbrechung von 1,445 für n'_z auffällt. Die höchstens 1–2 Zehntel-mm langen prismatischen Kristalle weisen häufig gut ausgebildete Kristallflächen auf. Die ermittelten optischen, sowie die aus Pulveraufnahmen hervorgehenden röntgenographischen Daten sprechen für Hexahydrat mit der Formel $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$. Eine Bestätigung für die Anwesenheit eines solchen Minerals liefert auch die chemische Analyse des Pickeringites, die einen geringen Überschuss an Mg und Fe gegenüber den theoretischen Werten verzeichnet.

Röntgenographische Untersuchungen

Von allen drei Proben wurden mittels einem Philips-Diffraktometer Pulverröntgenaufnahmen bei Cu K_α -Strahlung (40 kV, 22 mA, Ni-Filter und drehender Probenhalter) angefertigt. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, liegen die ermittelten d-Werte zwischen jenen von reinem Pickeringit und reinem Halotrichit, wobei die Differenzen einander entsprechender d-Werte so gering sind, dass auf Grund der röntgenographischen Untersuchung allein nicht gesagt werden kann, welchem Mineral das untersuchte Material nun näher steht. Seine Zugehörigkeit zur Pickeringit-Halotrichit-Gruppe dürfte jedoch unbestritten sein. Um eine genauere Bestimmung zu erhalten ist deshalb eine chemische Analyse

unumgänglich, dies um so mehr als Halotrichit ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$) zusammen mit Pickeringit ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$) und Apjohnit ($\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$) eine Mischkristallreihe bildet.

Tabelle 2. Röntgendaten des Pickeringites von Intschi im Vergleich zu reinem Pickeringit und Halotrichit nach der „X-Ray Powder Data File, ASTM“*)

reiner Pickeringit		Probe AJ-5		Probe AJ-4		Probe AJ-1		reiner Halotrichit	
d Å	Intens. I/I ₁	d Å	Intens. I/I ₁	d Å	Intens. I/I ₁	d Å	Intens. I/I ₁	d Å	Intens. I/I ₁
10,6	5	10,5	s. schwach	—	—	10,4	s. schwach	10,4	15
9,7	18	9,6	s. schwach	9,6	s. schwach	9,5	s. schwach	9,5	13
8,0	12	7,96	s. schwach	7,92	s. schwach	7,82	s. schwach	7,82	10
7,12	4	—	—	7,16	s. schwach	—	—	—	—
6,73	4	—	—	—	—	—	—	—	—
6,08	20	6,04	schwach	6,02	schwach	6,02	schwach	6,02	30
5,87	10	5,84	schwach	5,82	schwach	—	—	—	—
5,31	14	5,27	schwach	5,27	schwach	5,24	schwach	5,24	15
4,97	20	4,96	schwach	4,95	schwach	—	—	—	—
4,82	100	4,80	s. stark	4,80	s. stark	4,77	s. stark	4,77	100
4,69	10	4,66	schwach	4,66	schwach	4,64	schwach	4,62	30
4,62	14	4,59	schwach	4,59	s. schwach	—	—	—	—
4,40	14	4,40	mittel	4,39	mittel	4,38	mittel	—	—
4,32	35	4,30	stark	4,30	stark	4,28	stark	4,29	55
4,18	20	4,16	schwach	4,16	schwach	—	—	—	—
4,12	30	4,11	stark	4,11	stark	4,09	stark	4,09	45
3,97	20	3,96	schwach	3,96	schwach	3,94	schwach	3,95	35
3,79	30	3,78	mittel	3,78	mittel	3,76	mittel	3,75	40
3,67	6	3,65	schwach	3,61	schwach	3,64	schwach	—	—
3,51	90	3,50	s. stark	3,50	s. stark	3,49	s. stark	3,48	100
3,46	12	3,45	schwach	3,45	schwach	—	—	—	—
3,44	12	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	3,33	schwach	3,33	schwach	3,32	schwach	3,30	20
3,28	12	3,28	schwach	3,27	schwach	3,27	schwach	—	—
3,18	10	3,17	schwach	3,17	schwach	3,16	schwach	3,16	15
3,05	8	3,04	s. schwach	3,04	s. schwach	3,03	schwach	3,05	15
3,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,97	10	2,96	schwach	2,96	schwach	2,95	schwach	2,96	20
2,89	20	2,89	mittel	2,89	mittel	2,88	mittel	2,86	30
2,83	14	2,82	schwach	2,82	schwach	2,82	schwach	—	—
2,78	10	—	—	—	—	—	—	—	—
2,76	10	2,76	schwach	2,76	schwach	2,76	schwach	2,76	20
2,72	8	—	—	—	—	—	—	—	—
2,68	20	2,68	mittel	2,68	mittel	2,67	mittel	2,67	25
2,61	8	2,60	s. schwach	2,60	s. schwach	2,59	s. schwach	2,61	20
2,56	10	2,55	schwach	2,55	schwach	2,55	schwach	2,55	20
2,52	6	2,51	s. schwach	2,51	s. schwach	2,51	s. schwach	—	—
2,47	8	2,47	s. schwach	2,47	s. schwach	2,44	s. schwach	2,44	10
2,40	8	2,39	s. schwach	2,39	s. schwach	2,39	s. schwach	2,39	6
2,30	10	2,30	s. schwach	2,30	s. schwach	2,29	s. schwach	—	—
2,28	14	2,27	schwach	2,27	schwach	2,27	schwach	2,27	12
—	—	—	—	—	—	—	—	2,23	6
—	—	2,01	s. schwach	2,01	s. schwach	2,01	s. schwach	2,01	15
—	—	1,87	s. schwach	1,87	s. schwach	1,87	s. schwach	1,86	20

*) Die entsprechenden Originalarbeiten stammen von BAUR und SAND (1957) für den Halotrichit sowie von BERRY für den Pickeringit.

Chemische Untersuchung

Alle drei Proben wurden in salzsaurem destilliertem Wasser aufgelöst und das Unlösliche (feinster Gesteinsstaub, Gesteinssplitter und organische Reste) abfiltriert. Die gelbliche, klare Lösung wurde nach der im Institut üblichen Vorschrift analysiert. Das Sulfat wurde gravimetrisch als BaSO_4 , das Kupfer mittels Neocuproin bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus den Analysenresultaten (die übrigens jene von E. SCHWEIZER aus dem Jahre 1859 weitgehend bestätigten) lässt sich gut eine theoretische Mineralformel errechnen, die z. B. für AJ-4 wie folgt lautet: $(\text{Mg}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$.

Dabei ist allerdings ein geringer Überschuss an Mg und H_2O zu verzeichnen, der wohl vom Hexahydrat her stammt, welcher in geringen Mengen mit dem Pickeringit zusammen auftritt. Interessant ist ferner, dass der Eisengehalt der Proben von Intschi bei dem Angebot (verwitternder Pyrit!) eigentlich sehr niedrig ist. Es scheint mir dies ein Hinweis dafür zu sein, dass bei den herrschenden natürlichen Kristallisationsbedingungen nur beschränkt Eisen und Mangan ins Kristallgitter des Pickeringits eingebaut werden kann. Es stellt sich überhaupt die Frage, ob das Eisen wirklich im Gitter eingebaut ist, oder ob es etwa nur als oberflächliche Verunreinigung der Kristalle in Form von Eisenhydroxyden auftritt. Entsprechende Beobachtungen unter dem Mikroskop lassen letzteren Schluss durchaus zu. Parallel zum steigenden Eisengehalt geht auch die Farbänderung der pulverisierten Proben. Das eisenärmste Pulver AJ-1 ist nämlich weiss, dasjenige der eisenreichsten Probe AJ-5 deutlich gelb, dabei sind die jeweils schön ausgebildeten Kristallnadeln in jedem Fall weiss. Es scheint auch dies ein Beweis dafür zu sein, dass zumindest ein Teil des Eisens nicht vom Pickeringit selbst her stammt. Leider liessen sich in den Röntgendiagrammen nirgends entsprechende Eisenverbindungen nachweisen.

Nimmt man an, dass Eisen und Mangan im Pickeringitgitter eingebaut sind, so zeigt ein Vergleich der in Tabelle 3 angeführten chemischen Analysen, dass die Proben von Intschi dem Bushmanit aus Utah wohl am ehesten entsprechen. DANA (1896) beschreibt den Bushmanit als eine Mischung von Pickeringit mit Apjohnit. Demnach wären meine untersuchten Proben als Bushmanit, oder besser als eisen- und manganhaltiger Pickeringit zu bezeichnen, da der Name Bushmanit heute nicht mehr gebräuchlich zu sein scheint.

Völlig unberechtigt für die untersuchten Magnesium-Aluminium-Sulfate ist der Name Alaun, denn unter solchen versteht man Minerale von der allgemeinen Formel $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Alaune kristallisieren ferner im Gegensatz zu den monoklinen Mineralien der Pickeringit-Halotrichit-Gruppe kubisch aus.

Tabelle 3. *Chemische Analyse des Pickeringites von Intschi im Vergleich mit jenen anderer Pickeringite*

	AJ-1	AJ-4	AJ-5	Ker. ¹⁾	Bush. ²⁾	Pick. ³⁾
Al ₂ O ₃	12,3	11,9	11,2	10,55	10,4	10,64
MgO	5,1	4,9	5,1	3,47	5,94	4,79
Fe ₂ O ₃ ⁴⁾	0,4	0,7	1,7	1,06	0,15	0,58 (FeO + MnO)
MnO	0,8	0,6	0,5	2,51	2,12	—
CaO	—	—	—	0,27	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,12	0,12	0,10	0,58	—	—
CuO	0,01	0,05	0,05	0,22	—	—
SO ₃	35,0	34,9	35,0	35,69	35,85	36,33
H ₂ O ⁵⁾	45,0	45,0	45,0	44,26	—	46,06
unlös.	1,4	1,4	1,1	—	—	—
	100,13	99,57	99,75	98,96	54,46	98,40

¹⁾ Keramohalit (= Bushmanit) vom Maderanertal (?), Analyse von E. SCHWEIZER in KENNGOTT (1859).

²⁾ Bushmanit aus Utah.

³⁾ Pickeringit aus Newport, N. S.

⁴⁾ Alle Analysen aus DANA (1896). Total Fe als Fe³⁺ ermittelt.

⁵⁾ Gesamtwasser, für die Proben AJ mittels Thermowaage bestimmt.

DTA- und thermogravimetrische Untersuchungen

Um eine zusätzliche Charakterisierung der untersuchten Sulfate zu erhalten wurden von ihnen auch noch DTA-Aufnahmen angefertigt. Das dabei erhaltene Kurvenbild ist für alle drei Proben gleich, zeigt aber deutliche Unterschiede gegenüber den DTA-Kurven von reinem Pickeringit und Halotrichit in der Arbeit von Cocco, 1952 (Fig. 1). So fallen vor allem die unterschiedlichen Reaktionsverläufe bei der Temperatur um 100° C auf. Die Proben von Intschi (und auch eine solche zu Vergleichszwecken benützte Probe aus Iquique, Chile) weisen bei dieser Temperatur zwei nahe beieinander liegende, aber verschieden verlaufende Reaktionen auf, ganz im Gegensatz zur Pickeringit-Kurve von Cocco. Dafür tritt bei ca. 800° C ein endothermer „peak“ auf, der nach Cocco beim Pickeringit fehlt, dafür beim Halotrichit auftritt. Leider gibt der zitierte Autor keine nähere Hinweis auf seine Arbeitsmethode an, so dass direkte Vergleiche der Kurven nur beschränkt möglich sind. Ich konnte nachweisen, dass bei Mischung der Probesubstanz mit Al₂O₃ der exotherme „peak“ kurz nach 100° C unterdrückt wird und fast völlig verschwindet. Das Kurvenbild entspricht dann weitgehend jenem des Pickeringites von Cocco. Dass solche Mischungen der Probesubstanz mit Inertsubstanz Unterschiede im Kurvenbild hervorrufen können, wird u. a. auch von MACKENZIE (1957) erwähnt.

Die DTA-Diagramme der untersuchten Proben, für die in Fig. 2 stellvertretend jenes von AJ-1 aufgezeichnet ist, lassen sich wie folgt interpretieren: Der „peak“ kurz vor 100° C drückt den endothermen Verlauf des Verdunstens des Absorptions- und eines Teils des Kristallwassers und gleichzeitig des

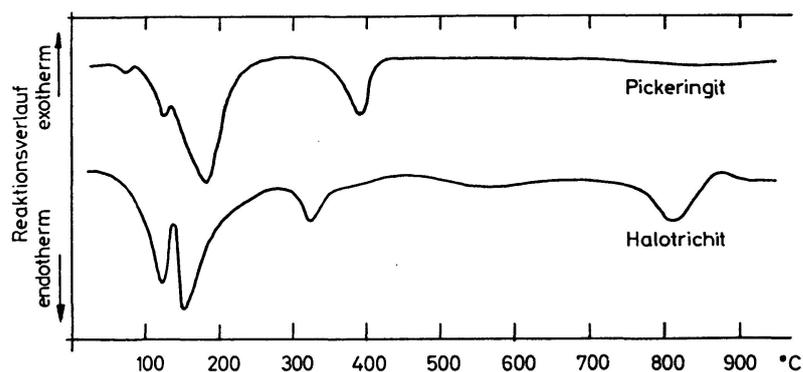


Fig. 1. DTA-Kurven für Pickeringit und Halotrichit nach G. Cocco (1952).

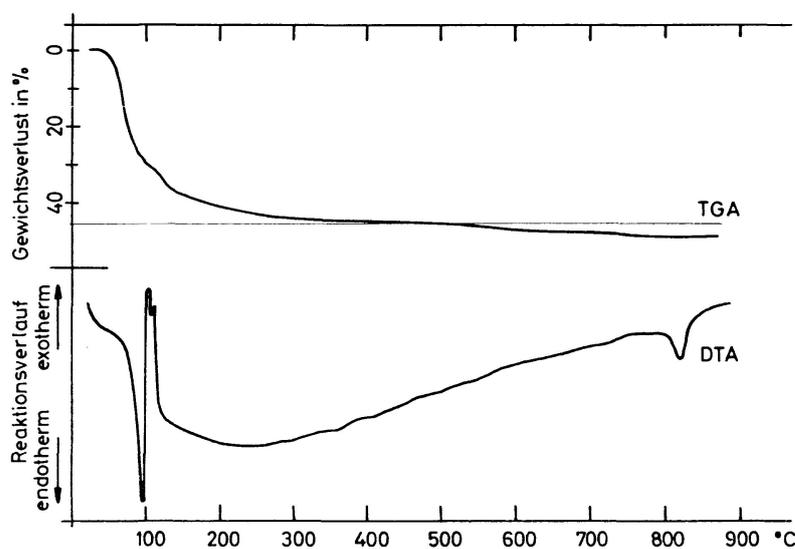


Fig. 2. Thermogravimetrische und DTA-Kurve der Probe AJ-1.

Schmelzens des Pickeringites aus. Nach MEIXNER (1937) schmilzt und löst sich der Pickeringit in seinem eigenen Kristallwasser zwischen 93° und 105° C. Mit steigender Temperatur verdampft mehr und mehr Wasser, so dass sich das Gleichgewicht verschiebt und neue Sulfate aus der übersättigten „Lösung“ ausfallen. Die dabei entstehende Kristallisationswärme ergibt den exothermen „peak“ kurz nach 100° C. Ein Teil des verbliebenen Kristallwassers wird allmählich weiter abgegeben, der Rest bleibt als OH-Wasser in den hydratisierten Sulfaten gebunden und wird erst zwischen 300° und 650° C abgegeben. Diese stufenweise Wasserabgabe konnte sehr schön mittels der Thermowaage verfolgt werden (vgl. Fig. 2). Zwischen 40° und 150° C verdampft etwa 93% des Gesamtwassers, die restlichen 7% zwischen 150° und 650° C.

Der endotherme „peak“ bei 820° C widerspiegelt die Zersetzung des Sulfates, die schwach allerdings bereits ab 650° C (eventuell schon früher) einsetzt, wie sich aus dem TGA-Diagramm ersehen lässt.

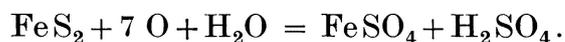
Methodisches: Als DTA-Apparatur wurde der von PETERS (1963) beschriebene Ofen und Probenhalter mit Deckel, sowie die gleichen Thermolemente verwendet. Aufgeheizt wurde mit 10° C pro Minute. Gearbeitet wurde in gewöhnlicher Laboratmosphäre, als Vergleichssubstanz diente geglühtes Al₂O₃.

Für die TGA-Aufnahme wurde die Thermowaage nach Chevenard der Firma Sadamel benutzt. Aufheizgeschwindigkeit: 2,5° C pro Minute.

GENESE

Sulfatvorkommen von der Art wie sie in Intschi auftreten sind seit langem bekannt als Zersetzungsprodukt sulfidreicher Gesteine. Mineralien der Pickeringit-Halotrichit-Gruppe findet man deshalb häufig im Gefolge vererzter Gesteinszonen. Solche Vorkommen können beträchtliche Ausmasse erreichen und dann abbauwürdige Sulfatlagerstätten darstellen, wie etwa jene im nördlichen Chile, z. B. das heute stillgelegte Vorkommen von Alcaparrosa mit einer Produktion von 20 000 t Sulfaten während den Jahren 1917–1920.

In Intschi ist namentlich der Pyritreichtum der dortigen Schiefer für die Bildung der Pickeringit-Ausblühungen verantwortlich. Unter dem Einfluss der Atmosphärien zersetzt sich der Pyrit nach HENGLEIN (1926) nach folgendem Schema:



Die frei werdende Schwefelsäure zersetzt sehr stark das Nebengestein und setzt dadurch Alkalien, Magnesium und Aluminium frei. Je nach den herrschenden Bedingungen (Temperatur, pH, Chemismus) wandelt sich das FeSO₄ in komplizierter zusammengesetzte Doppelsalze, Sulfate und Hydroxyde um. Derart gebildete Sulfatvorkommen stellen denn auch meist ein Gemenge solcher Mineralien dar, wobei fast stets die Mineralien der Pickeringit-Halotrichit-Gruppe den Hauptanteil ausmachen.

Dies ist auch bei den Vorkommen von Intschi der Fall, wobei der eisen- und manganhaltige Pickeringit die Hauptmenge darstellt, und vergleichsweise nur in geringen Mengen zusätzlich Epsomit, bzw. Hexahydrat und Kupfersulfat auftritt.

Das Pickeringit-Vorkommen von Intschi stellt bestimmt keinen schweizerischen Sonderfall dar. Überall da, wo pyritreiche Gesteine unter ähnlichen Verhältnissen auftreten, sind solche Vorkommen zu erwarten, – sie sind nur noch aufzufinden und als solche zu erkennen, wie etwa das jüngst entdeckte und von STALDER (1969) kurz beschriebene Vorkommen in der Rhoneschlucht bei Mühlebach, Wallis.

ZUM „ALAUN“-WERK VON INTSCHI

Im Jahre 1764 wurde ca. 1 km südwestlich von Intschi ein Betrieb eröffnet, der während rund 25 Jahren die dortigen Sulfatvorkommen ausbeutete. Von der alten Anlage, durch deren Gebiet heute die Kantonsstrasse sowie die Gotthardbahn führt, ist wenig mehr zu sehen. Etwa 10 m über der Strasse (Koord. 692.125/179.125) befindet sich ein letzter begehbarer Teil des früheren Untertagebaues. Grosse Teile des Raumes sind völlig eingestürzt, zahlreiche Holzstempel, die das äusserst gebräuche Gestein abstützen sind geknickt. Die in Fig. 3 gezeichnete Grubenanlage stellt sicher nur einen kleinen Teil des alten Werkes dar. Allerdings darf sehr bezweifelt werden, dass das Bergwerk bis unter das Niveau der Reuss gereicht haben soll, wie uns SCHINZ (1770) berichtet. Wegen den äusserst schlechten geologisch-technischen Gesteinsverhältnissen ist ein ausgedehnter Untertagebau praktisch undenkbar. Viel eher kam bei den Verhältnissen wohl ein Abbau über Tage in Frage, besonders weil die Sulfatausblühungen auf die Verwitterungszone beschränkt sind, die allerdings bei diesem Schiefer sehr tief reicht. Verschiedene schürfschlitzartige Einschnitte und terrassenförmige Gebilde im ansonsten sehr steilen Hang am rechten Reussufer lassen den Schluss zu, dass auch auf dieser Flussseite der sulfathaltige Schiefer abgebaut wurde.

Interessant ist der Verarbeitungsprozess der geförderten Sulfate, über den wir dank den Tagebuchnotizen von SCHINZ (1770 und 1773) sehr gut informiert sind. Danach wurde der sulfathaltige Schiefer gebrochen und zu grossen, mit einem Holzdach vor Niederschlägen geschützten Haufen aufgeschichtet, unter denen man Feuer entfachte um die Gesteine zu rösten, und „vermitteltst dessen der in den Steinen enthaltene häufige Schwefel ausdünstet und sich in einer Crusten oben auf der Decke anlegt. Nachdeme der Schwefel sorgfältig von den Schiefen ausgezogen und diese davon rein sind, so wird durch Kengel auf die ganze grosse Masse der Schieferhaufen Wasser geleitet, welches immer darauf träuflet, die halb zerwitterten Haufen auslaugt und das Salzige davon in die Gänge hinableitet, aus welchen dann dies Salzwasser durch Teuchel in die Hütte hinab in grosse 12 schühige bleierne Kessel ohne Unterlass abgeführt wird und wie ein Brunnen in dieselbige läuft, während dass ein höllisches Feuer immerdar unter den 4 grossen Kesseln brennet und die Materie dick siedet. Aus den Kesseln wird das siedende Salzwasser in ein ander Gebäu in lange in den Boden eingegrabene Teiche geleitet, wo es dann erkaltet und in Christallen an die Wände anschiesset. Diese angeschossene Crusten wird dann nochmals mit Pottaschen zerlassen, geläutert und wieder zur Crystallisation gebracht und als dann ist die War Kaufmanns war und wird in Fässern von der Hütten abgeführt“.

Es wurde versucht diesen Arbeitsprozess, der nach FRETZ (1938) am Anfang der schweizerischen industriellen Chemieprozesse steht, im Labor nachzu-

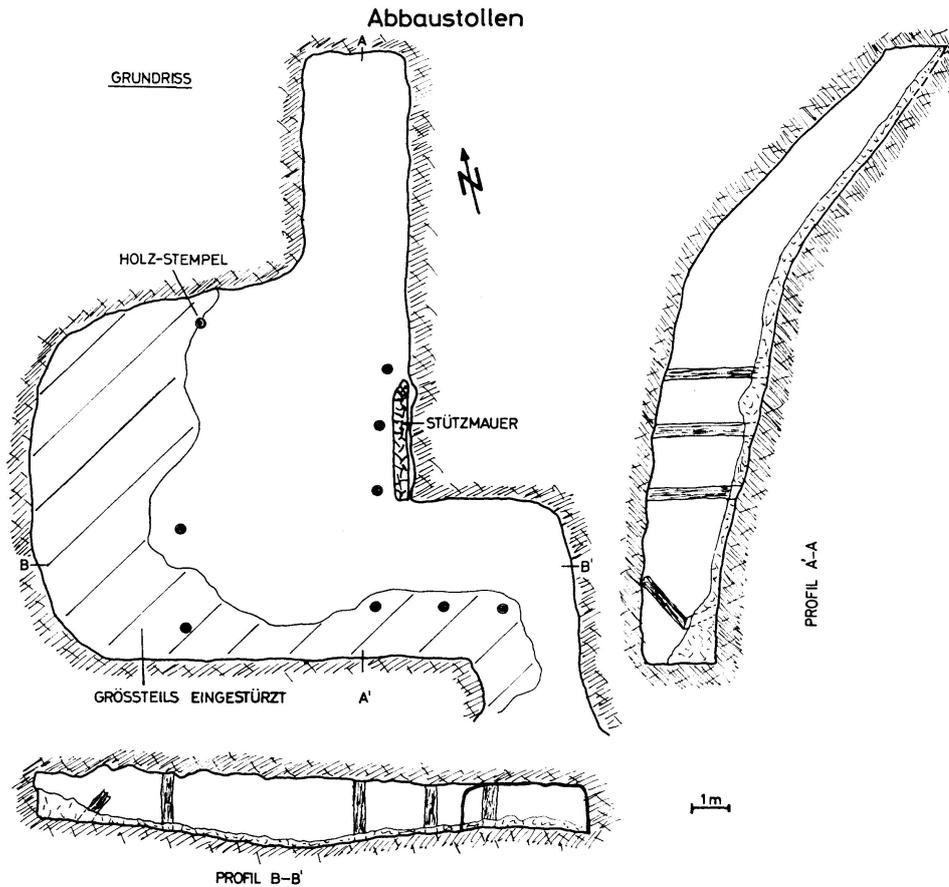


Fig. 3. Grundriss und Profile der „Alaun“-Grube bei Intschi.

ahmen. Trotz zahlreichen Versuchen ist es mir nicht gelungen nach dem genannten, einfachen Rezept Kalialaun oder Aluminiumsulfat rein herzustellen. Das jeweilige Endprodukt meiner Experimente war stets ein Gemenge verschiedener Salze, das auch mit Hilfe röntgenographischer Pulveraufnahmen nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Vereinzelt liessen sich Reflexe nachweisen, die hydratisierten Aluminium- und Magnesiumsulfaten zugeordnet werden können. Daneben treten vermutlich auch sehr komplex aufgebaute Doppelsalze und Mischkristalle auf, deren Auskristallisation stark von den chemisch-physikalischen Bedingungen des vorliegenden, 4–6 Komponenten (Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2O) umfassenden Systems abhängig ist. So entstand zum Beispiel beim Eindampfen von Pickeringit-Lösungen jeweils nicht Pickeringit, sondern ebenfalls ein Gemenge verschiedener nicht weiter identifizierter Salze.

In Anbetracht dieser Tatsachen ist es sehr fraglich, ob es den Leuten in Amsteg tatsächlich gelungen ist echten Alaun herzustellen. Zwar entsprechen die Angaben von SCHINZ genau den Fabrikationsweisen ähnlicher Betriebe in Deutschland, wie man HLAVATCH (1929) entnehmen kann. Auch dort wurden die Schiefer zuerst geröstet um die Zersetzung und Aufoxydation der Sulfide

zu fördern (das Ausziehen des Schwefels aus dem Gestein scheint eine Fehlinterpretation des von SCHINZ beschriebenen Arbeitsprozesses zu sein), anschliessend das Eisen ausgefällt und schliesslich die Lösung mit Pottasche versetzt, woraus dann der Kalialaun auskristallisierte. Möglicherweise waren die chemischen Bedingungen in jenen deutschen Alaunwerken besser, die Sulfate zum Beispiel weniger eisen- und magnesiumhaltig. In Intschi dagegen dürfte es ausgesprochen schwierig und heikel gewesen sein das Eisen vom Aluminium abzutrennen. Wohl flockt ein Teil des Eisens beim Stehenlassen der Sulfatlösungen als amorphes Hydroxyd (?) aus, der grösste Teil verbleibt jedoch in Lösung. Versetzt man dann die konzentrierte Salzlösung mit Pottasche (Kaliumcarbonat), um das fehlende K zuzuführen, so wird die ansonsten saure Lösung basisch und es besteht die Gefahr, dass Eisen- und Aluminiumhydroxyd zusammen ausfallen. Gerade wegen diesem schwer kontrollierbaren Trennungsvorgang ist man heute davon abgekommen Aluminiumsulfat aus der Umsetzung von Bauxit (stets etwas eisenhaltig) mit Schwefelsäure darzustellen.

Angesichts dieser grossen Schwierigkeiten ist es eigentlich recht verwunderlich, dass sich das Werk 25 Jahre lang halten konnte. Ohne Kenntnisse der modernen Chemie und noch stark beeinflusst vom alchemistischen Denken der vergangenen Jahrhunderte, haben es die Leute fertig gebracht, ein Produkt herzustellen, das wahrscheinlich nicht gerade chemisch-reiner Alaun, aber vielleicht doch etwas war, das dessen Aufgabe erfüllen konnte. Dazumal gebrauchte man den Kalialaun in der Textilfärberei, in der Papierindustrie und der Gerberei.

Dass das Produkt vielleicht nicht ganz die geforderten Bedingungen erfüllte lässt sich dem folgenden Satz aus SCHINZ' Beschreibung herauslesen: . . . dass es trotz den grossen Lagerstättenreserven und der gut eingerichteten Fabrik nicht zuletzt darauf ankomme, „ob und wie man die Ware zu Geld machen und verkaufen könne“.

Auf jeden Fall wurde im Jahre 1778 in Winterthur von Dr. Heinrich Ziegler, dem Mitbegründer und Mitbesitzer des Urner Werkes, eine neue, nach modernen Methoden arbeitende Vitriolöl- und Alaunfabrik gegründet, gegen deren Konkurrenz das Alaunwerk in Intschi nicht länger bestehen konnte.

Heute geht man bei der Darstellung von Alaun meist von den Rückständen bei der Al-Sulfat-Darstellung aus Bauxit, oder von Al-Sulfat selbst aus. Dies ist neben der Geringheit des Sulfatvorkommens auch der Hauptgrund, warum nicht mehr an eine Wiederbelebung der Sulfatausbeutung in Intschi gedacht werden kann.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niggli, sei der herzlichste Dank für die kritische Durchsicht meines Manuskriptes ausgesprochen. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Th. Hügi für seine Unterstützung bei den chemischen Analysen, sowie Herrn Dr. Tj. Peters für seine zahlreichen Ratschläge und Diskussionsbeiträge.

Für die Hinweise, die zur Auffindung verlorener Literaturzitate geführt haben, sei Herrn Dr. h. c. M. Oechslin in Altdorf herzlichst gedankt, ebenso Herrn Dr. H. A. Stalder, der mir eine Pickeringit-Probe aus Chile für Untersuchungen überlassen hat.

LITERATURVERZEICHNIS

SMPM = Schweiz. Min. Petr. Mitt.

- BANDY, M. C. (1938): Mineralogy of three Sulphate Deposits of Northern Chile. Amer. Min. 23, 669–760.
- BAUR, G. S. and SAND, L. B. (1957): X-ray powder data for ulexite and halotrichite. Amer. Min. 42, 676–678.
- BERNOULLI, CH. (1811): Geognostische Übersicht der Schweiz nebst einem schematischen Verzeichnisse aller in diesem Lande vorkommenden Mineralkörper und deren Fundörter.
- BERRY, L. G.: Unveröffentlichte Arbeit, Queen's University, Kingston, Ontario/Kanada. Angeführt in der ASTM-Kartei.
- COCCO, G. (1952): Analisi termica differenziale di alcuni solfati. Per. Mineral., N. 1, 103–141.
- DANA, E. S. (1896): Descriptive Mineralogy. 6th ed., Wiley, New York, 953–955.
- EBEL, JOH. G. (1808): Über den Bau der Erde in dem Alpen-Gebirge.
- (1809): Anleitung auf die nützlichste und genussvollste Art die Schweiz zu bereisen.
- FRETZ, D. (1938): Das Alaun- und Vitriolwerk im Zraggental. Neue Zürcher Ztg. Nr. 989 und Nr. 1030.
- HENGLEIN, M. (1926): Abschn. über den Pyrit im Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 1. Teil, S. 559. Herausgeber C. DOELTER und H. LEITMEIER, Steinkopff, Dresden und Leipzig.
- HLAVATSCH, C. (1929): Abschn. über die Aluminiumsulfate im Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 2. Teil, S. 468.
- KENNGOTT, A. (1859): Übersicht der mineralogischen Forschungen im Jahre 1859.
- (1866): Die Minerale der Schweiz.
- LUSSER, K. F. (1829): Geognostische Forschung und Darstellung des Alpen-Durchschnitts vom St. Gotthard bis Arth am Zugersee. Denkschriften der allg. Schweiz. Ges. für die gesamten Naturwissenschaften, Bd. 1, Abt. 1.
- (1834): Der Kanton Uri. Gemälde der Schweiz, Heft 4.
- MACKENZIE, R. C. (1957): The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineral. Soc. London, 50–52.
- MEIXNER, H. und PILLEWIZER, W. (1937): Über Minerale, die teils im Schrifttum, teils in Sammlungen als „Keramohalit“ bezeichnet werden. Zbl. Min., Geol. und Pal., Abt. A, 263–270.
- PETERS, T.J. (1963): Mineralogie und Petrographie des Totalpsersperpentins bei Davos. SMPM 43, 538–539.
- PFLUGSHAUPT, P. (1927): Beiträge zur Petrographie des östlichen Aarmassivs. SMPM 7, 346.
- SCHINZ, JOH. R. (1770): Handgeschriebene Tagebuchnotizen in einem Schreibkalender für 1770. Am 1. Sept. findet sich der Hinweis, dass das Alaunwerk besucht worden ist. Die ausführliche Beschreibung, die D. FRETZ (1938) uns überlieferte fehlt aber und befindet sich offenbar nicht wie der übrige Nachlass von SCHINZ im Besitz der Zentralbibliothek Zürich.

- (1773): Beschreibung einer Reiss durch die merkwürdigsten Gegenden der ganzen Schweytz. Handgeschriebenes Tagebuch. Zentralbibliothek Zürich.
- SCHMID, F. V. (1788): Allgemeine Geschichte des Freystaats Uri. Erster Theil.
- STALDER, H. A. (1969): Mineralfunde in der Schweiz. Aus dem Jahrbuch des Naturhistorischen Museums der Stadt Bern (1966–1968).
- SULZER, JOH. G. (1780): Beobachtungen und Anmerkungen auf einer im Jahre 1775/76 gethanen Reise aus Deutschland nach der Schweiz und Oberitalien und über den St. Gotthard zurück nach Deutschland.
- WINCHELL, A. (1956): Elements of Optical Mineralogy. 4th ed., Wiley, New York.

Manuskript eingegangen am 18. April 1970.