

Zeitschrift für praktische Geologie.

1906. Juli.

Über Manganwiesenerz und über das Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildung der Manganerzlagerstätten.

Von

Prof. J. H. L. Vogt in Kristiania.

Über Manganwiesenerz.

In den letzteren Jahren habe ich einige norwegische Vorkommnisse von Manganwiesenerz kennen gelernt, teils durch persönlichen Besuch und teils durch zugesandte Proben, Analysen u. s. w. Weil diese Erzbildungen in theoretischer Beziehung ganz interessant sind, werde ich sie kurz beschreiben und daran einige generelle genetische Bemerkungen anknüpfen.

1. Bei Glitrevand in Lier (12—15 km NNW von Drammen, oder in gerader Linie 40 km W von Kristiania).

An der Südseite des Glitrevands („Vand“ gleich See) findet sich ein ganz großes Feld von intrusivem Quarzporphyr (von Areal etwa 15 qkm), der mehrorts in Granophyr übergeht, und der intim mit dem Granitit bei Drammen und in Lier verknüpft ist. Bezüglich der Geologie des Gebiets verweise ich auf das von Th. Kjerulf veröffentlichte geologische Rektangelblatt „Kristiania“ und auf die Beschreibungen von W. C. Brögger in Zeitschr. f. Kryst., Min. XVI. 1890. Teil I, mit geologischer Übersichtskarte S. 97 ebenda, und auf „Die Eruptivgesteine des Kristianiagebiets“, II. 1895. S. 125—128. — Eine Reihe (fünf) Analysen (s. Zeitschr. f. Kryst., Min. XVI. Teil I. pag. 77) des betreffenden Granitits mit Granophyr und Quarzporphyr — der letztere freilich nicht von Glitrevand, sondern von den damit geologisch und chemisch nahestehenden Feldern zu Drammen und zu Kroftkollen — ergeben:

75,44 — 77,20	Proz. Si O ₂
0,05 — 0,24	- Ti O ₂
etwas	- Zr O ₂
11,68 — 13,71	- Al ₂ O ₃
0,55 — 1,39	- Fe ₂ O ₃ + Fe O
Spur — 0,52	- Mg O
Spur — 1,26	- Ca O
2,38 — 3,87	- Na ₂ O
4,07 — 7,13	- K ₂ O
0,36 — 1,26	- H ₂ O.

G. 1906.

In der von P. Jannasch ausgeführten Analyse des Quarzporphyrs von Drammen wurden 0,11 Proz. Mn O (und 0,49 Proz. Fe₂ O₃, 1,00 Proz. Fe O, 0,66 Proz. Fe S₂) bestimmt; in den anderen Analysen wurde die kleine Mn O-Menge nicht berücksichtigt.

Eine von meinem Assistenten (i. J. 1905) C. Bugge ausgeführte Eisen- und Mangan-Bestimmung des Quarzporphyrs von Glitrevand (in der Nähe des unten erwähnten Tagebruches von Manganwiesenerz) ergab:

0,032 Proz. Mn O, 1,34 Proz. Fe₂ O₃.

Der Quarzporphyr bei Glitrevand wird etwa 76 Proz. Si O₂ enthalten; er ist arm an dunklen Mineralien.

Der hiesige Quarzporphyr bildet ein ziemlich kuptertes, hügeliges Terrain mit einer Reihe kleiner, aber häufig ziemlich steiler Felsen, die sich bis zu einer Höhe von ca. 240 m über das Niveau des Glitrevands erheben. Der Porphyr ist sehr stark zerklüftet und längs den steilen Wänden der Felsen findet sich ein mächtiger Tallus, aus hinuntergefallenen Porphyrböcken bestehend.

Auf den überaus zahlreichen Klüften (Absonderungsklüften) des Quarzporphyres sieht man beinahe überall eine feine Haut, bald von dendritischer Dünne, bald ein klein wenig dicker, meist von Eisenoxyd, gelegentlich auch von Manganoxyd (oder Oxyden, Oxyhydraten); hierauf kommen wir unten zurück.

In einer Reihe kleiner, morastiger Täler, beinahe über das ganze Gebiet des Quarzporphyrs zerstreut — so zu Borvik-Elgskot-Langvand, zu Tretjern, Sandungen-Dypingen und, so viel ich weiß, auch an noch mehreren Lokalitäten¹⁾ — finden sich die Lager von Manganwiesenerz. An einer Stelle in dem Borvik-Tale hat man das Erzlager in ganz großer Ausdehnung durchgegraben, um das Erz abzubauen; hierdurch sind gute geologische Profile (Fig. 51—53) entblößt.

Das kleine morastige Tal ist hier nur etwa 80—90 m breit (s. Fig. 51). Unmittelbar auf der aus sandigem Ton mit Felsenböcken bestehenden Grundmoräne in der

¹⁾ Auch in dem angrenzenden „Drammen-Granit“ hat man zufolge mündlicher Mitteilung an einigen Stellen ähnliche Lager von Manganwiesenerz angetroffen.

Talsole lieg das Wiesenerzlager, und auf dieses wiederum folgt eine Torfdecke, die meist 0,2—0,5 m dick ist. Längs der steilen Porphyrwände im Osten streckt sich ein ganz mächtiger Porphyrtallus, dessen Blöcke teils in das Wiesenerzlager hineingefallen sind und teils — und zwar namentlich — das Wiesenerzlager bedecken. Nähere Erläuterung hierüber gibt Fig. 52, die im vergrößerten Maßstabe etwas von dem östlichen Teile von Fig. 51 darstellt.



Fig. 51.
Profil durch das Borvik-Tal.

Die Mächtigkeit des Erzlagere ist sehr schwankend, hinunter bis zu etwa 0,1 m und hinauf bis zu einer Stelle von $2\frac{3}{4}$ oder vielleicht 3 m; meist handelt es sich um eine Mächtigkeit von $\frac{3}{4}$ —1 m.

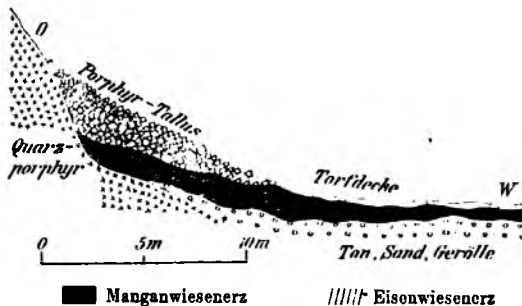


Fig. 52.
Manganerzlager im Borvik-Tal.

Das Manganwiesenerz enthält häufig vegetabilische Reste, teils, nämlich längs der Felsenwände, von hinuntergefallenen Baumstämmen und teils von kleinen Wurzeln, Ästen u. s. w. In einigen von mir mitgebrachten Proben von dem Manganwiesenerz wurde von dem Botaniker J. Holmboe bestimmt: Kiefer (*Pinus silvestris* L.), ein paar Nadeln; Espe (*Populus tremula* L.), Blattfragmente; Birke (*Betula alba* L.), 2 Kätzchenschuppen; außerdem zahlreiche Abdrücke von schwer bestimmbar Ästen verschiedener Laubbölzer, feine Wurzelfäden u. s. w.

Aus der Lagerung des Erzlagere auf der Grundmoräne folgt eine Bildung nach der Glazialzeit; die Pflanzenreste ergeben ferner, daß die Bildung einer Periode nach der Ein-

wanderung der Kiefer angehörte, oder jedenfalls, daß die Bildung noch nach der Einwanderung der Kiefer fortsetzte. Ob die Bildung noch in der Jetztzeit im kleinen fortduert, konnte ich nicht entscheiden.

Das Manganwiesenerz ist im höchsten Grade lockerig, und im frischen Zustande stark wasserhaltig. Beim Trocknen zerfällt es größtenteils zu einem Pulver. Um die ursprüngliche Wassermenge und die Lockerigkeit quantitativ zu bestimmen, schnitt ich an Ort und Stelle, und zwar mit großer Vorsichtigkeit, einen Block heraus, der zu einem Würfel zugeschnitten wurde; dieser wurde gemessen (1,590 cbm), gewogen (2,327 kg) und später nach und nach getrocknet. Berechnet auf 1 cbm des ursprünglichen Volumens betrug das Gewicht:

	Tonnen
Frisch ausgenommen	1,46
Nach 48 Stunden bei 12—20°	1,28
Nach 8 Stunden à 40° und 16 Stunden à 12°	1,24
Wiederum nach 8 Stunden à 40° und 16 Stunden à 12°	1,20
Nach 8 Stunden à 110—140° und 40 Stunden à 12°	0,91
Nach 8 Stunden à 130° und 16 Stunden à 12°	0,78
Nach 8 Stunden à 135° und 16 Stunden à 12°	0,69

Etwas von der letzteren Probe verlor beim Glühen 45 Minuten zu dunkler Rotglut 11 Proz. (Wasser); bei 5 Minuten weiter zu voller Rotglut noch 4,61 Proz. und bei 15 Minuten unter der Gebläseflamme 1,39 Proz. (der letztere Verlust dürfte aus Sauerstoff bestehen, indem MnO_2 bei starkem Glühen in Mn_3O_4 übergeht).

Es enthält also 1 cbm von frischem Erz in situ nur ca. 0,59 t wasserfreies Manganoxyd (meist MnO_2 , mit kleinen Beimischungen von SiO_2 , Fe_2O_3 u. s. w.).

In den Talsohlen besteht das Wiesenerz in der Regel beinahe ausschließlich aus einem braunschwarzen, im feuchten Zustande beinahe schwarzen, lockerigen Manganocker (Anal. Nr. 1 u. 2), dem meist nur eine ganz kleine Menge von Eisenocker beigemischt ist.

In der nächsten Nähe der Felsenwand (s. Fig. 52 und links in Fig. 51) beobachtet man dagegen eine sehr charakteristische Wechsellagerung von Manganocker und Eisenocker, der erstere braunschwarz und frei oder beinahe frei von Ton, der letztere gelb oder bräunlichgelb und oft stark tonig. Und je näher der Felsenwand, je reichlicher und dicker werden die Streifen und kleine, unregelmäßige Lager von Eisenocker (s. Fig. 53). 0—3 m von der Porphyrwand findet sich vielleicht mehr Eisenocker als Manganocker; 4 bis 10 m von der Porphyrwand noch einigermaßen viel Eisenocker, doch bei weitem nicht so viel wie Manganocker; in Entfernung von

15—20 m von der Porphyrowand sieht man aber nur ganz wenig Eisenocker in dem Lager. Auf diese Wechsellagerung kommen wir unten zurück.

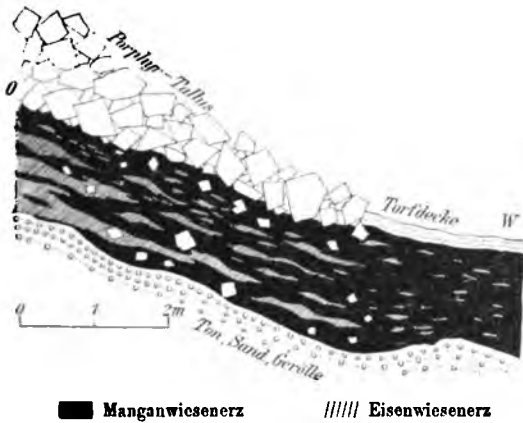


Fig. 53.
Manganerzlager im Borvik-Tal.

Die Analysen Nr. 1 u. 2 sind von dem Manganocker (in genügender Entfernung von der Felsenwand), Nr. 3 u. 4 von dem Manganocker mit etwas Eisenocker vermischt (von einer Stelle etwa 10 m von der Felsenwand entfernt).

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Mn	51,27	50,95	41,2	37,21
Fe	—	1,90	9,8	10,61
Zn	—	2,40	—	1,94
Si O ₂	—	1,08	3,00	7,39
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,90
Ca O	—	wenig	—	2,16
Mg O	—	Spur	Spur	0,32
P ₂ O ₅	—	0,10	0,050	0,034
S	—	0,07	0,009	0,15
Mn O ₂ . . .	71,20	—	—	51,06
Mn O	8,08	—	—	6,40

Sämtliche Proben wurden mit getrocknetem Material (bei 100° und wohl meist längere Zeit) ausgeführt. Nr. 1 und 2 nach L. Schmelck, Kristiania; in Nr. 1 war 71,20 Proz. als MnO₂ vorhanden (also hier 45,01 Proz. Mn als MnO₂ und 6,26 Proz. Mn als MnO). Nr. 3 ist eine geschäftliche Durchschnittsprobe von beinahe 1 t. Nr. 4 ist eine kleinere Durchschnittsprobe von Manganocker mit etwas tonigem Eisenocker vermischt; sie wurde von dem Bergstudierenden Johns unter meiner Leitung ausgeführt (Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Analysen); die Probe enthält etwas Ton (in dem Eisenocker) nebst etwas gelatinöse Kieselsäure; beim Eindampfen nach dem Auflösen fanden sich 8,89 Proz. unaufgelöst, darin 7,39 Proz. SiO₂, 0,90 Proz. Al₂O₃; der Rest, 0,60 Proz., ist CaO, MgO u. s. w.

Einige andere Proben an (bei 100°?) getrocknetem Erz haben 45—48 Proz. Mn ergeben.

Eine Reihe Proben von dem Manganocker aus dem hiesigen Felde, die ich qua-

litativ chemisch untersucht habe, haben nur gelatinöse Kieselsäure, und zwar in ganz geringer Menge, gezeigt.

Man hat versucht, die obige Lagerstätte ökonomisch zu verwerten; alles in allem sind aber bisher nur einige 100 Tons als Probe gebrochen oder ausgegraben worden. Ich schätze nach einem rohen Ermessen die Menge des Manganockers in diesem Gebiete auf mindestens 10 000 Tons getrocknetes Erz.

Wie oben besprochen, sind die Klüfte des Quarzporphyrs bei Glitrevand beinahe überall durch dünne Überzüge oder Häutchen (Dendrite) teils von Eisenoxyd und teils von Manganoxyd bedeckt. In der nächsten Nähe des oben beschriebenen Vorkommnisses von Manganwiesenerz begegnen wir beinahe nur Überzügen von Manganerz, und zwar hier besonders reichlich; auch sind die Überzüge hier häufig etwas dicker als sonst, doch selten mehr als 1—2 mm dick. Diese Überzüge hier ergeben eine ganz bedeutende Sickerung von Manganlösung an den Klüften.

An einer Stelle, freilich nicht in dem Quarzporphyr, sondern in dem damit beinahe chemisch identischen Granitit des Drammensgebietes, nämlich zu Myrsäteren (in gerader Linie 5 km NNW von Drammen und 8 km SO von der oben beschriebenen Lagerstätte von Manganwiesenerz), sind die auf den Klüften des Gesteins abgesetzten Adern von Manganerz etwas dicker, und man hat hier vor einigen Jahren einen Versuch gemacht, das Manganerz bergmännisch — und zwar durch Tagebau — zu gewinnen. Zur Erläuterung gebe ich eine Profilskizze, Fig. 54.



Fig. 54.
Granitit von Myrsäteren (Drammensgebiet).

Der Granit an dem alten Schurfe ist stark zerklüftet; meist ausgeprägt sind Bankungsklüfte mit Fallen etwa 15° nach NO und mit Abstand zwischen den Klüften in der Regel von 0,2—0,5 m; dabei findet sich ein Kluftsystem mit Fallen ca. 75° gegen Ost und dann eine Reihe Klüfte in verschiedenen Richtungen. Auf diesen Absonderungsklüften

findet sich ein Absatz von Hartmanganerz (Polianit) ohne irgend welche Begleitung von Mineralien wie Quarz, Kalkspat, Eisenerz u. s. w. Die Dicke der Adern von Manganerz beträgt hier meist 1—5 cm, gelegentlich 5—10 cm, ganz lokal vielleicht auch etwas mehr.

2. Von Flatdal in Telemarken (in der Nähe des Hotel Nuthoims in der Richtung nach dem Hofe Sundbö). Das Erz kommt in einem Sumpf vor und scheint eine bedeutende Flächenausdehnung zu haben. Das herrschende Gestein in der Gegend ist Quarzit. Zugesandte Proben ergaben ein Manganwiesenerz, doch mit relativ viel Eisen (nach Ermessen mit 75—90 Proz. Mn, 25—10 Proz. Fe), und mit etwas mehr von gelatinöser Kieselsäure als in den Proben von Glitrevand.

3. Von Idsö in Strand Pfarrei (ungefähr 1 Meile östlich von Stavanger). Das Erz kommt in sumpfigem Terrain vor und soll zufolge Mitteilung eine recht große horizontale Verbreitung haben. Das Lager von Manganocker ruht, mit einer Mächtigkeit von 0,1—0,5 m, auf einem braunen, eisenschüssigen Ton (somit hier, wie so oft sonst, Eisen eher als Mangan niedergeschlagen). Zugesandte Proben ergaben ein ziemlich eisenarmes Manganwiesenerz, nur mit ganz wenig gelatinöser Kieselsäure.

4. An dem südlichen Teile von Tysvær (ebenfals an der Westküste Norwegens). An einer flachen Ebene findet sich Wiesenerz, das jedenfalls zum Teil manganreich ist, in ganz großer Menge. An einer Stelle, nämlich in der losen Decke an einer Kluft oder kleinen Versenkung, ist Manganocker oder Wad ausgegraben worden; eine Analyse (vom Jahre 1885) ergab nach Trocknen bei 100°:

Analyse Nr. 5.

Unaufgelöst	12,2 Proz.
Mn	41,7 -
Fe	1,73 -
P	0,06 -
S	0,1 -

Das umgebende Gestein ist Tonschiefer und Glimmerschiefer nebst Granit. (Extrakt von dem Bergmeister-Protokoll, Okt. 1886. Es scheint aus der Beschreibung hervorzugehen, daß der betreffende Bergbeamte den Wad als das verwitterte Ausgehende eines im festen Gestein anstehenden Manganerzanges betrachtete; es wird aber hervorgehoben, daß der Wad auch in den Wiesen- oder Torfmooren vorkommt.)

Rezente Lagerstätten von Manganwiesenerz sind schon längst rings herum in der Welt bekannt und auch häufig unter dem Namen „Manganwiesenerz“ oder „Manganumpferz“ (in englisch „manganese bog ore“ oder „bog manganese“) beschrieben worden. Beispielsweise verweise ich auf die folgenden Arbeiten:

R. A. F. Penrose: Manganese, its uses, ores and deposits. Ann. Rep. of the Geol. Surv. of Arkansas for 1890.

Mineral Resources of the United States, U. S. Geol. Survey for 1883—84 (pag. 550 to 551, von David T. Day).

Ebenda, for 1900 (pag. 127, von John Birkenbine).

C. H. van Hise: A Treatise on Metamorphism, U. S. Geol. Surv. Monogr. XLVII: 1904 (pag. 1199).

Manganese from bog ore, in The Engineer, LXXXVI, 1898 (pag. 32, mit Referat in Jernkontorets Annales 1898. pag. 194).

J. Strishow: Die Manganerzlagerstätte beim Dorfe Marsjata im Bogoslawskischen Bergrevier, Beil. zum Bull. Soc. Naturv. Moscou (russisch), I. 1899. pag. 104—108 (ich kenne diese Abhandlung nur nach dem Referate im Neuen Jahrb. f. Min. 1901. II. pag. 406).

Stelzner-Bergeat: Erzlagerstätten, 1904. I. S. 263—264.

Siehe auch die verschiedenen Ausgaben von Danas: The system of mineralogy (seit 1841).

Besonders in den Vereinigten Staaten haben die Manganwiesenerze schon längst die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und sind gelegentlich auch abgebaut worden: „Mines were formerly worked for bog manganese in several well known localities in Knox, Orford, and Hancock counties, Maine. Bog manganese is again met with, though sparingly, in New Hampshire, Vermont, Massachusetts, Rhode Island, New York and Pennsylvania; . . . bog manganese is (also) occasionally met with in Virginia and North Carolina.“ (Zitat nach Min. Res. for 1883 to 1884, pag. 551.)

Auch in Nova Scotia und in New Brunswick sind diese Erze einigermaßen häufig und haben auch hier zu etwas Abbau Veranlassung gegeben: „The least valuable but certainly the most common of the Nova Scotia manganese ores is wad. This ore is found as a superficial deposit in connection with every geological formation known in the Province. Among the localities yielding it may be mentioned Jeddore, Ship Harbour, Saint Margaret's Bay, Shelburne, La Have, Chester, Parrsborough, Springhill, Picton and Antigonish“ (Min. Res. for 1885. pag. 351). In der Zeit von 1899 wurde „the product of the bog or „wad“ manganese ore mines in New Brunswick manufactured into spiegel-eisen and ferromanganese in a leased blast furnace in Nova Scotia“ (Min. Res. 1900. p. 127). Infolge der oben zitierten Notiz in The Engineer (1898. pag. 32) ist dieses Manganwiesenerz zu New Brunswick „a soft, wett stuff, containing 50 per cent of mater, and covered by a thin coating of vegetable earth. The depth of the ore varies from 5 to 30 feet. When dried the residuum is a fine black powder“, das vor dem

Hochofenschmelzen brikettiert wurde. Eine Analyse des Erzes, bei 100° getrocknet, ergab:

Analyse Nr. 6.

Metallisches Mangan	48,24
Eisen	5,70
Schwefel	0,096
Phosphor	Spur
Kieselsäure	1,88

Das von J. Strishow (l. c.) beschriebene Mangansumpferz zu Marsjata im Ural hat einen geschichteten Charakter und kommt in ca. 1½ m mächtigen Schichten zwischen posttertiären Sanden und Tonen vor.

Dr. F. Katzer bespricht in der Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1898 S. 41—46: „Ein eigentümliches Manganerz des Amazonasgebietes“. Innerhalb des ehemaligen oder gegenwärtigen Überschwemmungsgebietes des großen Flusses findet sich, zerstreut über ein Feld von rund 1000 km Länge und 500 km Breite, eine bedeutende Anzahl von „offen am Tage“ liegenden Fundstellen von Manganerz, hauptsächlich von Psilomelan (reich an Baryum), der teils konkretionäre Knollen und teils einen „Mangan-sandstein“ bildet. Das Manganerz, das häufig von Limonit und Kaolin begleitet ist, wird von Katzer durch oxydierende Ausfällung manganbikarbonathaltiger Lösungen erklärt.

In den Glazialablagerungen an verschiedenen Lokalitäten in Schweden ist Manganocker mehrmals beobachtet und beschrieben worden³⁾; ähnliche Bildungen sind auch häufig in den Glazialablagerungen Norwegens wahrgenommen worden.

Außer den manganreichen See- und Wiesenerzen gibt es noch eine andere Art von rezenten hydrochemischen, sedimentären Manganabsätzen, nämlich die am Boden vieler Ozeane auftretenden „Manganknollen“; in dieser Abhandlung werden wir uns jedoch mit den letzteren nicht beschäftigen.

Über das Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen.

Schon längst ist bekannt gewesen, daß die See- und Wiesenerze durch die „natürliche Metallkombination“ Eisen und Mangan gekennzeichnet werden. In den meisten Fällen begegnen wir ziemlich viel Eisen und wenig Mangan; dann gibt es eine Reihe Zwischenstufen mit abnehmender Eisen- und zunehmender Manganmenge, bis man zu den Extremen mit überwiegend

Mangan neben ganz wenig Eisen gelangt. Um dies näher zu erörtern, werde ich eine Serie Analysen, besonders von See-Erzen, zusammenstellen.

F. M. Stapff liefert in seiner bekannten Arbeit „Über die Entstehung der Seerze“³⁾ eine Zusammenstellung von 32 Analysen, — 30 von See-Erzen, 2 von Wiesenerzen — aus Schweden (Småland, Wermland, Dalarna, Helsingland), wo Minimum, Maximum und Durchschnitt angegeben wird. Diese Zusammenstellung drucke ich hier ab, indem ich aus seiner Arbeit auch eine Analyse (Nr. 8) von See-Erz (sogen. „Schießpulver“-Erz) von Särna mitnehme.

Svanbergs 30 Analysen von See-Erzen nebst zwei Analysen von Wiesenerz, von Schweden.

	No. 7.			Nr. 8.
	Min.	Max.	Durchschn.	
Fe ₂ O ₃	43,23	75,69	62,57	62,32
Mn ₂ O ₃	0,46	34,72	5,58	19,30
SiO ₂	5,49	41,26	12,64	4,32
Al ₂ O ₃	1,23	7,89	3,58	0,48
CaO	0,27	3,10	1,37	0,09
MgO	0,02	0,73	0,19	0,53
P ₂ O ₅	0,051	1,213	0,476	0,119
SO ₃	Sp.	0,43	0,070	—
H ₂ O, Organ.	7,58	17,81	13,53	12,06
Summa:			100,00	99,27

In den manganarmen See- und Wiesenerzen findet sich zufolge Stapff das Eisen jedenfalls zum Teil als Oxydul. Das Mangan ist in den obigen Analysen als Mn₂O₃ aufgeführt worden; in der Tat dürfte es jedoch hauptsächlich oder zum Teil als MnO₂ auftreten.

W. Weltner gibt in seiner Arbeit „Über den Tiefenschlamm, das See-Erz und über Kalksteinaushöhlungen im Madüsee“⁴⁾ eine Analyse des See-Erzes des Madü:

Analyse No. 9a.

Fe ₂ O ₃	38,33
Mn ₂ O ₃	6,25
SiO ₂	13,91
P ₂ O ₅	3,60
SO ₃ (H ₂ SO ₄)	0,04
Al ₂ O ₃	0,81
CaCO ₃	8,25
MgCO ₃	0,98
Organ. Subst. + H ₂ O	27,85
Summa:	100,02

Eine andere Analyse (Nr. 9 b) ergab 40,37 Proz. Fe, 6,28 Proz. Mn, 13,21 Proz. SiO₂. — Ich lenke die Aufmerksamkeit auf die hohe Menge von Karbonaten in diesem See-Erze. In dieser Verbindung erwähne ich, daß holländische Forscher schon seit

³⁾ Jernkontorets Annalor 1865. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 1866.

⁴⁾ Archiv für Naturgeschichte, 71. Jahrgang, Berlin 1905.

²⁾ G. de Geer: Über ein Manganmineral in dem Upsala-„As“. Geol. Fören. Förh. IV. S. 42—44; T. Fegréus: ebenda, VII. S. 170—171.

Jahren eine nennenswerte Menge von FeCO_3 in einigen See-Erzen nachgewiesen haben.

Durch Ossian Aschan, Professor der Chemie an der Universität Helsingfors, der bald eine eingehende Untersuchung über die Bildung der See-Erze veröffentlichen wird, habe ich eine Reihe (18) von seinem Bruder, Bergingenieur Johs. Aschan, ausgeführter Analysen, Nr. 19—27, von manganhaltigen und manganreichen See-Erzen aus Finnland gütigst zur Verfügung erhalten. Die betreffenden See-Erze stammen von dem nördlichen Savolax.

die zwei Stellen, wo die Proben Nr. 16 und 17 (mit bezw. 36,10 und 3,28 Proz. MnO_2) genommen wurden, nur ca. 200 m voneinander entfernt, die erstere auf weicher und die zweite auf harter Unterlage. Die manganreichen See-Erze sind nach ihrer Größe und Form als „Kartoffel“-Erze bezeichnet worden, indem sie aus schwarzen, runden Knödeln von 1—4 cm Durchmesser bestehen; sie ähneln den im südlichen Rußland (Nikopol, Kasien) vorkommenden tertiären reichen Manganerzen, sind jedoch viel loser und zerfallen zu Pulver bei Erhitzung auf 100° . Die

Nr.	Fe_2O_3	MnO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	H_2O	Fe	Mn	P
10	20,47	40,30	12,90	1,10	0,75	0,32	0,53	21,93	14,33	25,48	0,23
11	39,48	27,24	14,18	0,55	0,62	Sp.	0,78	16,01	27,64	17,22	0,34
12	56,95	7,87	14,42	3,16	0,44	Sp.	1,43	15,22	39,87	4,96	0,62
13	48,81	20,01	11,51	1,89	1,33	Sp.	0,91	15,64	34,19	12,65	0,39
14	29,88	36,32	12,10	0,53	0,99	Sp.	0,89	18,68	20,73	22,96	0,39
15	43,00	28,40	13,33	0,45	0,59	Sp.	0,95	15,31	30,10	18,00	0,42
16	25,83	36,10	12,90	0,51	nicht bestimmt		0,73	23,18	18,08	22,84	0,32
17	69,47	3,28	8,68	1,90	0,52	0,37	1,25	12,86	48,63	2,07	0,55
18	26,27	32,87	19,32	0,87	nicht bestimmt		0,45	17,78	18,37	20,78	0,19
19	42,05	25,03	9,67		nicht bestimmt			17,98	29,40	15,82	n. b.
20	43,98	25,78	13,12	2,66	0,48	0,19	0,74	11,42	30,36	16,30	0,32
21	66,99	7,53			nicht bestimmt			14,64	46,89	4,76	n. b.
22	37,43	26,51	13,40	2,25	0,51	0,32	0,90	18,38	26,2	16,76	0,39
23	62,81	12,44	8,78	2,0	0,47	Sp.	1,16	11,12	43,96	7,87	0,51
24	61,08	11,45	10,0	2,94	0,39	0,21	1,59	10,61	42,76	7,24	0,69
25	46,90	19,99	10,59	2,63	0,59	0,34	0,74	16,70	32,89	12,64	0,41
26	67,73	9,63	7,07	2,01	0,42	Sp.	0,77	12,61	47,41	6,09	0,33
27	27,84	46,24	6,97	0,63	0,67	Sp.	1,00	16,73	19,49	29,23	0,43

Nr. 10—27 von Onkivesi, von S nach N; Nr. 10 Pukkiurta bei Tomperi, Nr. 11 Toumisaari; Nr. 12 Varpaluoto; Nr. 13 Honkahioto; Nr. 14 Kumpuhioto; Nr. 15 Snottomanniemi; Nr. 16 von seichtem Wasser N von Liponsaari und Närkinsaari; Nr. 17 von derselben seichten Stelle; gewöhnliches Erz: Nr. 18 Kirsonsalmi. Nr. 19 u. 20 Nerkotjärvi N von Onkivesi; Nr. 19 Syvänkmi N von Nerkotvirta; Nr. 20 Peltosalmi. Nr. 21 u. 22 Paloisjärvi in Paloismäki, Nr. 21 gegenüber Ryhälä Hof; Nr. 22 von einer seichten Stelle. Nr. 23—25 Kilpijärvi; Nr. 23 rechts an der See; Nr. 24 außerhalb einer Felsenpartie; Nr. 25 von einer seichten Stelle. Nr. 26 Paloisjärvi; Nr. 27 Kirmajärvi.

Die Proben wurden im Sommer 1905 gesammelt und zuerst ca. 2 Monate in gewöhnlicher Stubentemperatur getrocknet; die H_2O -Menge der Analysen wurde bei 155° bestimmt. Die Mn-Menge ist als MnO_2 berechnet; etwas Mn mag aber auch in anderer Weise vorhanden sein. Die Gehalte von CO_2 und organischer Substanz wurden nicht bestimmt.

Infolge brieflicher Mitteilung von J. Aschan gilt für Finnland als allgemeine Regel, daß die manganreicheren See-Erze auf weicher Unterlage, wo Binse wächst, vorkommen, während andererseits die eisenreicheren See-Erze auf harter oder sandiger Unterlage, mit Schilfrohr, auftreten. Beispielsweise liegen

Lager am Boden der Seen sind in vielen Fällen nicht mehr als 10 cm mächtig; bei den relativ mächtigeren Lagern zeigt die am obersten liegende Schicht meist niedrigere Eisen- und Mangangehalte als die untere, am Boden liegende Schicht. Übereinander liegende Schichten mit wechselndem Verhältnis zwischen dem Eisen- und dem Mangangehalte sind nicht beobachtet worden.

R. A. F. Penrose gibt in seiner Abhandlung „A pleistocene Manganese Deposit, near Golconda, Nevada“ die folgende Analyse (Nr. 28) eines Mangan-See-Erzes von quartärem Alter.

Analyse Nr. 28.

MnO	65,66	Proz.
(¹)	10,31	-
Fe_2O_3	3,32	-
SiO_2	1,70	-
Al_2O_3	0,34	-
CaO	3,44	-
BaO (!)	5,65	-
MgO	1,26	-
K_2O	0,35	-
Na_2O	nichts	-
P_2O_5	nichts	-
WO_3 (!)	2,78	-
H_2O , Organ. Subst.	4,16	-

Summa: 98,97 Proz.

¹) Journ. of Geol. I. 1893.

Proz. Mn	50,85
- Fe	2,32
- Wo	2,20

Dabei ein wenig Co O (mehr als „Spur“), dessen Menge jedoch nicht bestimmt wurde.

Die obigen Analysen von See- und Wiesenerzen en bloc stelle ich zusammen, indem ich jedoch nur die Prozente von Fe und Mn (als Metall berechnet) berücksichtige; ferner berechne ich die Summe Fe + Mn auf 100 und nehme hier das Verhältnis zwischen Fe und Mn; ich ordne die Analysen nach steigender Mn- oder abnehmender Fe-Menge in diesem Verhältnis. Ich finde es überflüssig, eine Reihe in der Literatur, besonders in der älteren Literatur⁶⁾, zerstreuter Analysen von relativ Mn-armen See- und Wiesenerzen mitzunehmen.

	Gehalte		Verhältnis auf 100 berechnet Fe : Mn	
	Proz. Fe.	Proz. Mn.		
	17	48,63	2,07	95,9 : 4,1
Stapf. } Durchsch. }	7	43,80	4,32	91,0 : 9,0
	21	46,89	4,76	90,8 : 9,2
	12	39,87	4,96	88,9 : 11,1
	26	47,41	6,09	88,6 : 11,4
	9b	40,37	6,28	86,5 : 13,5
	9a	26,83	4,35	86,0 : 14,0
	24	42,76	7,24	85,4 : 14,6
	23	43,96	7,87	84,8 : 15,2
	8	43,62	14,95	74,5 : 25,5
	13	34,19	12,65	73,0 : 27,0
	25	32,89	12,64	72,2 : 27,8
	20	30,36	16,30	65,1 : 34,9
	19	29,40	15,82	65,0 : 35,0
	15	30,10	18,00	62,6 : 37,4
	11	27,64	17,22	61,6 : 38,4
	22	26,2	16,76	60,9 : 39,1
	14	20,73	22,96	47,4 : 52,6
	18	18,37	20,78	46,9 : 53,1
	16	18,08	22,84	44,2 : 55,8
	19	19,49	29,23	40,0 : 60,0
	10	14,33	25,48	36,0 : 64,0
	4	10,61	37,21	22,2 : 77,8
	3	9,8	41,2	19,2 : 80,8
	6	5,70	48,24	10,6 : 89,4
	28	2,32	50,85	4,4 : 95,6
	5	1,73	41,7	4,0 : 96,0
	2	1,90	50,95	3,6 : 96,4

Die Tabelle ergibt in bezug auf das Fe:Mn-Verhältnis eine kontinuierliche Reihenfolge von den eisenreichen und manganarmen See- und Wiesenerzen bis zu den See- und Wiesenerzen mit niedriger Eisen- und hoher Manganmenge. Eine scharfe Trennung zwischen Eisen-See- und Wiesenerzen einerseits und Mangan-See- und Wiesenerzen andererseits liegt nicht vor.

⁶⁾ Siehe die Lehrbücher von B. v. Cotta, A. v. Groddeck, Beck, Stelzner-Bergeat, Fuchs-de Launay, Phillips-Louis, Kemp u. s. w. und die hier zitierten Spezialabhandlungen.

Über die Beziehung zwischen Eisen, Mangan und den anderen Schwermetallen einerseits in der Erdkruste und andererseits in den See- und Wiesenerzen.

Die See- und Wiesenerze sind aus Lösungen ausgefällt, und diese wiederum stammen teils aus den festen Gesteinen und teils aus dem Glazialschotter und anderen losen Decken von Sand, Ton u. s. w. Zu näherer Erörterung der Chemie des Bildungsprozesses gebe ich zuerst eine Zusammenstellung der relativen Verbreitung der wichtigsten Elemente der festen Erdkruste⁷⁾:

	Clarke		Vogt
	1904	1897	1898
O	47,09	47,13	47,2
Si	28,23	27,89	28
Al	7,99	8,13	8
Fe	4,46	4,71	4,5
Ca	3,43	3,53	3,5
Mg	2,46	2,64	2,5
Na	2,53	2,68	2,5
K	2,44	2,35	2,5
Ti	0,43	0,32	0,33
H	0,17	0,17	0,17
C	0,14	0,13	0,22
P	0,11	0,09	0,09
S	0,11	0,06	0,06
Ba	0,089	0,04	0,03
Mn	0,084	0,07	0,070 od. 0,086
Cl	0,07	0,01	0,025 - 0,04
Sr	0,034	0,01	0,005
Cr	0,034	0,01	0,01
Zr	0,026		0,01 - 0,02
Ni	0,023	0,01	0,005
V	0,02		
Fl	0,02	0,01	0,025 - 0,04
Li	0,01	0,01	0,005
Co			0,0005

Die zum Schlusse in der Tabelle stehenden Werte sind nur als Schätzungen mehr oder minder approximativer Natur anzusehen.

Sicher ist, daß unter den Schwermetallen Eisen ohne Vergleich das meist verbreitete Element ist; dann folgt, aber weit unterhalb Eisen, Mangan und dann — wiederum nach quantitativ gerechnet nicht unwesentlichen Sprüngen — Chrom, Nickel, Kobalt, Zinn, Zink, Blei, Kupfer u. s. w.

Das quantitative Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in der festen Erdkruste beträgt den verschiedenen Zusammenstellungen zufolge:

Mangan : Eisen

Clarke: 1904	1:53
Clarke: 1897	1:67
Vogt: 1898	1:64 (oder 52)

also mit runder Zahl 1 Mangan : 50 bis 60 Eisen.

⁷⁾ Siehe F. W. Clarke: U. S. Geol. Surv. Bull. Nr. 78, 1891; Nr. 148, 1897; Nr. 228, 1904; ferner, besonders für die weniger verbreiteten Elemente, eine Abhandlung von mir in d. Z. 1898.

Teils wegen der nicht unbeträchtlichen relativen Verbreitung des Mangans und teils weil Eisen und Mangan viele — doch, wie wir unten näher besprechen werden, bei weitem nicht alle — chemische Reaktionen gemeinschaftlich haben, folgt die bekannte „natürliche Metallkombination“ zwischen Eisen und Mangan auf den besonders durch hydrochemische Prozesse entstandenen Erzlagerstätten.

Im großen ganzen gerechnet, dürfte die Mn-Menge der See- und Wiesenerze noch etwas höher im Verhältnis zu der Fe-Menge als durchschnittlich in den Gesteinen sein. See- und Wiesenerze mit nur 1 Mn : 100 Fe, selbst mit 1 Mn : 100—200 Fe kommen jedenfalls in den älteren und weniger zuverlässigen Analysen vor, scheinen aber nicht sehr verbreitet zu sein. Die üblichen Gehalte der manganarmen See- und Wiesenerze ergeben meist das Verhältnis 1 Mn : etwa 25 bis 50 Fe; dann gibt es aber eine bedeutende Menge von manganreicheren See- und Wiesenerzen. So zeigt der Durchschnitt von 32 von Stapff zufällig oder willkürlich ausgewählten Proben von schwedischen See- und Wiesenerzen 1 Mn : 10,1 Fe; und die finnländischen See-Erze kennzeichnen sich, zufolge Mitteilung von Prof. Ossian Aschan und Berging. Joh. Aschan, ebenfalls im großen ganzen gerechnet, durch eine recht hohe relative Manganmenge.

Dies dürfte hauptsächlich darauf beruhen, daß Mangan, das eine höhere Lösungstension als Eisen besitzt, im großen ganzen gerechnet, etwas leichter als Eisen von den in den Gesteinen zirkulierenden Lösungen aufgenommen wird. — Die Eisenmenge der Gesteine findet sich zu einem großen Teile in den schwer verwitternden oxydischen Erzen (Magnetit, Titanomagnetit, Eisenglanz, Ilmenit), ferner in den Silikaten (Hornblenden, Pyroxenen, Glimmern u. s. w.), aber nur zu einem untergeordneten Teil in den Kieseln⁸⁾. Die Manganmenge der Gesteine sitzt zu einem ganz überwiegenden Teil in den Silikaten; und zwar dürften diese durchschnittlich gerechnet 1 Mn : etwa 30 Fe führen⁹⁾.

⁸⁾ Weil die S-Menge der Gesteine durchschnittlich gerechnet nur ca. 0,11 Proz. ausmacht, mag die in den Kieseln sitzende Eisenmenge nur etwa 0,10 Proz., also $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{50}$ der ganzen Eisenmenge, betragen. Der meist verbreitete Kies, nämlich der Schwefelkies, enthält bekanntlich 53,33 Proz. S und 46,67 Proz. Fe und der Magnetkies ca. 40 Proz. S und 60 Proz. Fe.

⁹⁾ Als Bestätigung führe ich folgendes an: In den in A. Osann: Beiträge zur chemischen Petrographie (Teil II. 1905) abgedruckten Analysen von aus Eruptivgesteinen isolierten Glimmern, Hornblenden und Pyroxenmineralien ergibt sich das folgende Verhältnis zwischen Mn und Fe:

Bei der Verwitterung der Silikate mag die Manganmenge relativ etwas leichter als die Eisenmenge in Lösung übergeführt werden, deswegen der oftmals beobachtete, im Verhältnis zu dem Eisengehalte relativ hohe Mangangehalt in den durch die Verwitterung entstandenen Lösungen, und folglich auch in den auf hydrochemischem Wege entstandenen Lagerstätten¹⁰⁾.

Die Gesteine führen durchschnittlich rund 5 mal so viel Titan als Mangan; weil aber das Titan ziemlich schwierig in Lösung geht oder von den Lösungen fortgeführt wird, spielt das Titan in den See- und Wiesenerzen wie auch im allgemeinen auf den hydrochemisch gebildeten Eisen- und Manganerzlagerstätten, im großen ganzen gerechnet, eine untergeordnete Rolle. Nur dann und wann ist es hier, meist aber in ziemlich geringer Menge, nachgewiesen worden.

Nach dem Mangan folgt unter den Schwermetallen in bezug auf Verbreitung das Chrom, das besonders in den Peridotiten und damit verwandten Gesteinen zu Hause ist. Hier sitzt es zu einem ganz wesentlichen Teil in den schwer verwitternden Spinellmineralien (Chromspinell, Chromit). Das Chrom wird schwierig von Lösungen fortgeführt; teils aus diesem Grunde und teils weil es nicht oder nur unvollkommen bei denjenigen chemisch-geologischen Fällungsreaktionen, durch welche das Eisen und das Mangan abgesetzt werden, niedergeschlagen wird, findet es sich im allgemeinen nur in winziger Menge auf den durch hydrochemische Prozesse gebildeten Eisen- und Manganerzlagerstätten.

1 Mn : 6, 6, 8, 9, 10, 10, 10, 11, 11, 12, 15, 17, 19, 20, 20, 20, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 26, 27, 28, 28, 29, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 40, 41, 44, 47, 47, 48, 51, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 60, 63, 64, 65, 71, 72, 81, 88, 96, 97, 100, 105, 110, 150, 160, 240 und 260 Fe.

Mehrere dieser Analysen, und zwar besonders mehrere der zum Schluß stehenden Analysen, dürften ziemlich sicher in bezug auf die MnO-Bestimmung fraglich sein.

Die eine Hälfte dieser Analysen zeigt mehr und die andere Hälfte der Analysen weniger als 1 Mn : 35 Fe; und die Hälfte der Analysen liegt innerhalb der Grenzen 1 Mn : 20 Fe und 1 Mn : 60 Fe. Aus den Analysen folgt jedenfalls, daß die Glimmer-, Hornblende- und Pyroxenmineralien der Eruptivgesteine durchschnittlich etwas mehr Mn im Verhältnis zu Fe als 1 Mn : 50 Fe, wohl auch mehr als 1 Mn : 40 Fe führen.

¹⁰⁾ Anders verhält es sich mit den durch magmatische Differentiationsprozesse entstandenen Eisenerzlagerstätten, wo besonders die oxydischen Eisenerzkomponenten mit einer relativ kleinen Mn-Menge konzentriert worden sind; diese Lagerstätten führen durchschnittlich gerechnet nur 1 Mn zu etwa 150 Fe (s. d. Z. 1900. S. 380—381).

Die anderen in den Gesteinen verbreiteten Schwermetalle wie Nickel, Kobalt, Zinn, Zink, Blei, Kupfer u. s. w., ferner Vanadin, Molybdän, Uran u. s. w. treten, wie schon erwähnt, quantitativ im Vergleiche mit dem Mangan stark zurück; teils aus diesem Grunde und teils wegen der speziellen chemischen Eigenschaften dieser Elemente sind sie auf den See- und Wiesenerzen wie auch im allgemeinen auf den hydrochemischen Eisen- und Manganerzlagerstätten in der Regel nur spärlich vertreten. Bezüglich des Kobalts ist jedoch hervorzuheben, daß dieser durch dieselbe „oxydische“ Ausfällung wie das Mangan niedergeschlagen wird; deswegen die Verbindung Kobaltmanganerz (oder Asbolan), welches, den Beschreibungen zufolge, mehrorts annähernd in derselben Weise wie die Wiesenerze auftritt.

Aus Gründen, die wir unten besprechen werden, sind die hydrochemischen Manganerzlagerstätten im ganzen gerechnet nicht unwesentlich reicher an den relativ spärlich vertretenen Elementen (Nickel, Kobalt, Zinn, Zink, Blei, Kupfer, Wolfram, Baryum u. s. w.) als die hydrochemischen Eisenerzlagerstätten.

Aus der obigen Erörterung erklärt sich, daß die See- und Wiesenerze durch die Schwermetalle Eisen und Mangan, und im großen ganzen gerechnet nur durch diese beiden Schwermetalle gezeichnet werden; wir haben besondere, freilich durch schrittweise Übergänge miteinander verknüpfte Eisen-See- und Wiesenerze und Mangan-See- und Wiesenerze, nicht aber entsprechende Absätze mit überwiegend Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Blei u. s. w.; nur möchte man eine getrennte, aber selten vertretene Untergruppe, durch die Kombination Mangan und Kobalt, aufstellen können.

Über sedimentäre Manganerzlagerstätten, die durch die Bildung wie Mangan-See- und Wiesenerze zu erklären sind.

Hierzu rechnen wir die großartigsten Manganerzlagerstätten, die bisher bekannt sind, nämlich diejenigen zu Kutaïs in Kaukasien und zu Nicopol bei Dniepr, welche als tertiäre Mangan-See- oder Wiesenerze aufzufassen sind. Die ersteren treten im Eocän, die letzteren im Oligocän auf. Bezüglich der Literatur verweise ich auf Stelzner—Bergeat: Die Erzlagerstätten, ferner auf eine kürzlich erschienene Abhandlung von L. Demaret: Les principaux gisements des mineraux de manganèse du monde¹¹⁾;

¹¹⁾ Annales des mines de Belgique 1905. X.

siehe auch W. Venator: Die Deckung des Bedarfes an Manganerzen¹²⁾. Um die Bedeutung der russischen Manganerzlagerstätten zu beleuchten, entnehme ich den Arbeiten von Demaret und Venator einige statistische Daten.

Produktion von Manganerz in 1902.

	Tonnen
Rußland	469 900
Türkei	60 000
Deutschland	49 800
Spanien	46 100
Österreich-Ungarn	18 600
Griechenland	15 900
Frankreich	12 500
Schweden	2 900
Italien	2 500
England	1 300
Portugal	900
Brasilien	157 300
Kuba	40 000
Chile	13 000
Vereinigte Staaten	7 500
Kanada	100
Indien	160 300
Japan	16 300
Australien	4 700
Summa:	1 079 600

In 1900 stieg die russische Produktion gar auf 751 200 t (oder nach den Angaben in Mineral Resources of the United States for 1903 auf 884 200 t).

Nach Schätzungen soll der Vorrat an Manganerzen im Kaukasus 98 Mill. Tonnen und in Nicopol 40 Mill. Tonnen betragen (Stahl und Eisen 1906, Sonderabdruck S. 5), zufolge einer anderen Schätzung derjenige zu Nicopol freilich nur 7,5 Mill. Tonnen (ebenda S. 23). Von der russischen Förderung stammen in den späteren Jahren ca. 85—90 Proz. aus dem Kaukasus und rund 10 Proz. aus Nicopol; dann etwas auch vom Ural.

Die tertiären russischen Manganerzlagerstätten liefern jetzt ungefähr die Hälfte der gesamten Manganerzproduktion der Erde.

Zufolge den in Venators Abhandlung gelieferten Photographien von Manganerzgruben in Indien tritt das Erz hier in ausgedehnten Lagern an der Oberfläche auf; auch hier dürften vielleicht quartäre oder tertiäre See- oder Wiesenerze vorliegen. — Die Manganerzlagerstätten zu Ciudad Real in Spanien treten in „miocänen, horizontal gelagerten Tonen“ auf und sollen „denjenigen von Tschiatura (Kutaïs) ähnlich sein“.

Auch einige der in der späteren Zeit so ergiebigen Manganerzlagerstätten in Brasilien, nämlich die in den kristallinen, präkambrischen Schiefern auftretenden Vorkommnisse in dem Miguel Burnier-Ouro Petrodistrikt in Minas Geraes sind — zufolge

¹²⁾ Stahl und Eisen; Heft 2—4. 1906.

E. Hussak¹³⁾ und Orville A. Derby¹⁴⁾ — durch chemische Sedimentation, nämlich durch Ausfällung aus Fe- und Mn-haltigen Lösungen, zu erklären; diese beiden Forscher verweisen bezüglich der Genesis auf die Analogie mit den von mir beschriebenen nord-norwegischen Eisenglimmerschiefern, die ich als regionalmetamorphosierte See- (oder Wiesen-) Erze auffasse. Auf die intime Verknüpfung zwischen den Schichten von Manganerz und von Eisenglimmerschiefer (Itabirit) in Minas Geraes kommen wir unten (S. 228) zurück.

Die Manganerzlagerstätten der Welt lassen sich in genetischer Beziehung in eine ganze Reihe von Gruppen teilen; unter diesen spielt wirtschaftlich die sedimentäre Gruppe, und zwar diejenige, die genetisch wie See- und Wiesenerze zu erklären sind, die wichtigste Rolle. Deswegen ist das Studieren der Bildung der rezenten Mangan-See- und Wiesenerze in theoretischer Beziehung sehr wichtig.

Über getrennte Ausfällung von Eisen- und Manganverbindungen.

Die Ausfällung aus den wäßrigen, Fe- und Mn-haltigen Lösungen mag durch verschiedene Ursachen bewirkt werden:

I. durch Einwirkung von Tier- und Pflanzentätigkeit;

II. durch „rein“ chemische Prozesse; die wichtigsten dieser sind, wenn wir hier die metasomatischen Prozesse¹⁵⁾ nicht berücksichtigen und nur diejenigen mitnehmen, die Oxyde und Karbonate liefern,

a) neutrale bzw. reduzierende Ausfällung, besonders durch Verdampfung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Lösungen (mit aufgelösten Eisen- und Manganoxydulbikarbonaten);

b) oxydische Ausfällung, besonders durch Einwirkung von Sauerstoff auf die eisen- und manganoxydulhaltigen Lösungen.

Bezüglich der Tätigkeit der Organismen bei der Bildung der See-Erze ist glücklicherweise bald eine Abhandlung von Professor O. Aschan zu erwarten; selber habe ich mich mit dieser Frage nicht beschäftigt.

¹³⁾ D. Z. 1901 S. 263—265, 1906 S. 237—239; Ref. von H. K. Scott: The Manganese Ores of Brazil. Iron and Steel Inst. 1900.

¹⁴⁾ On the Manganese Ore Deposits of the Queluz (Lafayette) District, Minas Geraes, Brazil. Amer. Journ. of Sc. XII. 1901 (S. 18). D. Z. 1903 S. 113.

¹⁵⁾ F. P. Dunnington hat in seiner Abhandlung „On the formation of deposits of Oxides of Manganese“ (Amer. Journ. of Sc., Ser. III. Vol. XXXVI 1888) mehrere Experimente beschrieben, welche zur Deutung der metasomatischen Prozesse dienen.

Bei der neutralen und reduzierenden Ausfällung werden FeCO_3 und MnCO_3 annähernd gleichzeitig niedergeschlagen; daher die bekannte, im großen und ganzen gerechnet, relativ hohe Mn-Menge in den sedimentären und gangförmigen Absätzen von Spateisenstein und dessen Umwandlungsprodukten.

Bei der oxydischen Ausfällung findet dagegen eine Trennung statt, und es lassen sich hier, in den Absätzen aus Lösungen, welche Karbonate, Sulfate u. s. w. von Fe, Mn mit Ca, Mg, Al u. s. w. samt etwas gelöster Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure u. s. w. führen, mehrere Stufen voneinander aushalten¹⁶⁾.

1. Zuerst scheidet sich die Hauptmasse des Eisens hauptsächlich — aber nicht ausschließlich — als Oxyd oder Oxyhydrat aus, und gleichzeitig hiermit fällt ziemlich viel der gelösten Menge von Kieselsäure, ferner auch von Phosphorsäure (und Arsensäure), dagegen relativ wenig Mangan, Kalk und Magnesia; in dieser Anfangsstufe wird auch die Hauptmenge der mechanisch in der Lösung vorhandenen Schlammmenge abgesetzt.

2. Später folgt die Hauptmasse des Mangans, hauptsächlich als Oxyd oder Hyperoxyd (oder Hydrate derselben).

3. Und zum Schluß, wenn Bikarbonatlösungen vorausgesetzt werden, bei der Verdunstung der Kohlensäure, die Karbonate besonders von Kalk und Magnesia.

Zur Erläuterung benutze ich eine graphische Darstellung, wo O (links) den Punkt des Beginns der oxydischen Einwirkung, die

¹⁶⁾ Siehe hierüber u. a. eine Bearbeitung von mir in „Salten og Ranen“ 1890—91 (S. 139—156), eine Reihe älterer Untersuchungen von Berzelius, Bischof, Bromeis und Ewald, Fresenius, Justus Roth u. a.; ferner „Dunderlandsdalen jernmalmsfelt“ 1894 und Ref. in d. Z. 1894. S. 30 bis 34; 1895. S. 37—39; 1897. S. 263—264. — H. Sjögren: Geol. Fören. Förh. B XIII. 1891; Ref. in d. Z. 1893. S. 431—437. — E. Fuchs et L. de Launay: Traité des Gites minéraux et métallifères. 1893. II. S. 8. — R. A. F. Penrose: The Chemical Relation of Iron and Manganese in Sedimentary Rocks, Journ. of Geol. V. I. 1893.

Ich erinnere an die folgenden chemischen Reaktionen: In saurer Lösung werden die Eisenoxydulsalze leicht zu Eisenoxysalzen oxydiert; die Manganoxydulsalze werden dagegen in saurer Lösung nicht zu Manganoxysalzen oxydiert; in neutraler und basischer Lösung findet aber leicht eine Oxydation von Manganoxydul zu Manganoxyd (oder Peroxyd) statt. Man kann Eisen und Mangan quantitativ durch heiße „basische Fällung“ voneinander trennen. P_2O_5 wird durch Ammoniak oder andere Basen zusammen mit Eisenoxydhydrat u. s. w. gefällt. In Lösungen, enthaltend Kieselsäure und Salze von Eisen u. s. w., wird die Kieselsäure durch Ammoniak größtenteils zusammen mit dem Eisenoxydhydrat u. s. w. niedergeschlagen.

Abszisse den Abstand vom Beginn der Ausfällung und die Ordinate die Menge der verschiedenen Niederschläge bezeichnen.

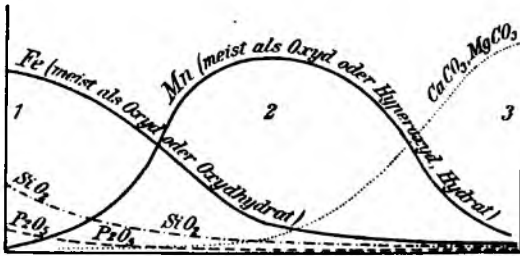


Fig. 55.

Graphische Darstellung der oxydischen Ausfällung der Eisen- und Manganverbindungen.

Die Manganwiesenerze, vom Typus der Glitrevandlagerstätten, und die manganreichen See-Erze wie einige der finnländischen (Nr. 10, 19, 16, 18, 14) sind unzweifelhaft durch eine oxydische Ausfällung auf der Stufe 2 (oder zwischen 1 und 2) abgesetzt, und zwar aus Lösungen, die ursprünglich freilich einigermaßen manganreich waren, die jedoch anfänglich relativ mehr Eisen und weniger Mangan führten als die resultierenden manganreichen Absätze.

In den finnländischen Seen begegnet man gelegentlich ziemlich nahe aneinander Seerzen mit einem sehr wechselnden Fe:Mn-Verhältnis (Beispiel Nr. 16 und 17, mit bezw. 44,2 Fe:55,8 Mn und 95,9 Fe:4,1 Mn); beide Arten von Erzen sind ziemlich sicher aus Lösungen von beinahe derselben ursprünglichen Zusammensetzung ausgefällt; an einer Stelle ist aber hauptsächlich die Fe-Menge, an einer anderen Stelle dagegen hauptsächlich die Mn-Menge niedergeschlagen¹⁷⁾.

Daß die Wiesenerze in dem Gebiet bei Glitrevand aus Lösungen ausgefällt sind, die von der festen Gesteinsunterlage herausgeronnen sind, folgt daher, daß die Klüfte des Quarzporphyrs in sehr großer Ausdehnung durch Überzüge, meist von Eisenoxydhydrat, gelegentlich aber auch von Manganoxyd- oder Hydroxydhydrat, belegt sind. Schon an den Klüften des festen Gesteins begannen somit hier die Ausfällungsprozesse aus den Lösungen, und zwar läßt sich schon an diesen Klüften eine Trennung oder teilweise Trennung von dem Eisen und Mangan konstatieren.

An der einzigen Stelle, wo das Wiesenerzlager unmittelbar längs den steilen Quarzporphyrwänden entblößt ist, finden wir, wie durch Fig. 52 u. 53 erläutert, eine markierte

¹⁷⁾ Die Fe-reiche Probe Nr. 17 zeigt mehr P₂O₅ als die Mn-reiche Probe Nr. 16; auch diese Beobachtung stimmt mit der Theorie.

Wechselagerung zwischen eisenreichen und manganreichen Schichten; dies läßt sich dadurch erklären, daß die aus den Klüften hinaussickernden Lösungen unter gewissen Umständen — wie vielleicht nach exzeptionell hoher Regenmenge (?) — ziemlich eisenreich waren, während sie unter normalen Bedingungen sehr manganreich waren; und zwar läßt sich aus der reichlichen Menge von Eisenoxydbeschlägen auf den Klüften des großen Quarzporphyrgebiets der Schluß ziehen, daß die Eisenmenge der ursprünglichen Lösungen zu einem wesentlichen Teil schon innerhalb der Klüfte abgesetzt war.

In Übereinstimmung mit der obigen Theorie finden wir, daß die Manganwiesenerze, im großen ganzen gerechnet, sich durch eine niedrigere Menge von mechanisch beigemengtem Sand und Ton, ferner durch eine niedrigere Menge von chemisch gebundener Kieselsäure und von Phosphorsäure als die eisenreicheren Varietäten der See- und Wiesenerze kennzeichnen.

So zeigen die obigen Analysen Nr. 1—3, 6 und 28¹⁸⁾ von sehr manganreichen See- und Wiesenerzen nur 1—3 Proz. (gelatinöse) Kieselsäure und beinahe keine mechanische Beimischung von Sand und Ton, während dagegen die See- und Wiesenerze mit niedriger oder mittlerer Manganmenge in der Regel mindestens 6 bis 10 Proz., häufig gar 12—20 Proz. und noch mehr SiO₂ führen.

Und es ist wohl kein Zufall, daß die sämtlichen vorliegenden Analysen von Mangan-See- und Wiesenerzen nur ziemlich wenig Phosphorsäure zeigen (nämlich nichts, Spur, 0,034, 0,050, 0,05, 0,10 Proz. P₂O₅), während dagegen die See- und Wiesenerze mit niedriger und mittlerer Manganmenge meist 0,2—1, durchschnittlich ungefähr 0,5 Proz. P₂O₅ führen.

Und vergleichen wir miteinander einerseits die sedimentären Eisen- und andererseits die sedimentären Manganerzlagerstätten, die genetisch wie die See- und Wiesenerze zu erklären sind, der früheren geologischen Formationen, so finden wir, daß die Eisenerzlagerstätten, im großen ganzen gerechnet, sich durch eine viel größere Beimischung von SiO₂, Al₂O₃ u. s. w., ferner auch von P₂O₅ kennzeichnen als die Manganerzlagerstätten. Die zwei, soweit bisher bekannt, bedeutendsten jeder der beiden Gruppen sind einerseits die jurassischen Minnetten in Luxemburg, Lothringen und Meurthe et Moselle, mit durchschnittlich ungefähr 38 Proz. Fe und 1,50 Proz. P₂O₅, nebst

¹⁸⁾ Das Analysenmaterial zu Nr. 4 war ganz stark mit einem tonigen Eisenerz, von eingelagerten Schichten von Eisenwiesenerz, vermischt, daher die relativ hohe SiO₂-Menge in dieser Probe. Die Probe Nr. 5 dürfte vielleicht (?) von Sand u. s. w. verunreinigt gewesen sein.

relativ viel SiO_2 , Al_2O_3 u. s. w., und andererseits die tertiären Manganerze mit durchschnittlich ungefähr 50 Proz. Mn, 6—8 Proz. SiO_2 , wenig Al_2O_3 und 0,12—0,17 Proz. P_2O_5 ¹⁹⁾.

Einer Wechsellagerung von eisenreichen und manganreichen Schichten, also einer teilweise getrennten Ausfällung von Eisen und Mangan, begegnet man gelegentlich bei dem von Manganerzen begleiteten Eisenglimmerschiefer (Itabirit), der besonders im nördlichen Norwegen²⁰⁾ (Dunderland u. s. w.) und in Brasilien²¹⁾ bedeutende Felder bildet. Wie schon oben erwähnt, fasse ich diese Erzlagerstätten als alte See- oder Wiesenerze auf.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Erzlager, meist Eisenglimmerschiefer, bisweilen aber auch Magnetitlager, im nördlichen Norwegen kennzeichnen sich in der Regel durch eine ganz niedrige Mn-Menge, meist nur 0,15—0,50 Proz. Mn. (s. d. Z. 1903. S. 27). Dann gibt es aber in mehreren Gebieten (Ofoten, Ibbestad, Salangen) Erzlager, die aus wechselnden Schichten von Mn-armem Eisenglimmerschiefer (oder statt dessen gelegentlich Magnetitschiefer) und an Mn einigermaßen reichem Eisenerz bestehen, und zwar derart, daß jede einzelne Schicht häufig nur cm bis dm dick ist; an einigen Stellen begegnet man sogar einer intimen Wechsellagerung von nicht weniger als drei verschiedenen Erzarten, so z. B. zu Osmark in Ofoten von dem üblichen Eisenglimmerschiefer, von körnigem, Magnetit führendem, aber Mn-armem Eisenglanzlager und von Mn-reichem Magnetitlager (Analyse Nr. 30 und 31). Die Mn-Menge dieser zuletzt erwähnten Lager sitzt jedenfalls zum Teil im Manganmagnetit ($\text{Fe, Mn}_2\text{O}_4$ ²²⁾).

Zu näherer Erörterung entnehme ich meinen früheren Arbeiten ein paar Analysen.

Übliche Zusammensetzung des Eisenglimmerschiefers.

Nr. 29.	
Fe_2O_3	45 — 65
FeO	1 — 4
MnO	0,15—0,5
SiO_2	20 — 50
Al_2O_3	0,5 — 3
CaO	1 — 4
MgO	0,5 — 2
P_2O_5	0,4 — 0,7
S	0,01—0,03
TiO_2	Null Spur

¹⁹⁾ Die tertiären Manganerze zu Nicopol in Rußland führen meist 40—48 Proz. Mn, 12—19 Proz. SiO_2 , ca. 0,27 Proz. P (späterer Zusatz, nach Stahl und Eisen. 1906. S. 350).

²⁰⁾ S. d. Z. 1903. S. 25, 59 und die hier zitierten älteren Abhandlungen, besonders von mir.

²¹⁾ S. die oben S. 226 zitierten Abhandlungen von Scott und Hussak, auch S. 238 dieses Heftes.

Manganreiche Schichten aus dem Eisenglimmerschieferlager zu Osmark.

	Nr. 30	Nr. 31.
Fe	44,92	39,00
Mn	10,01	11,38
Unaufgelöst	21,44	18,55
P_2O_5	0,28	0,30
S	0,04	0,03

Das Fe: Mn-Verhältnis in den nacheinander folgenden Schichten in diesen Lagern verschiebt sich von ca. 99 Proz. Fe: 1 Proz. Mn bis zu ca. 70 Proz. Fe: 30 Proz. Mn; und die Mn-reichen Schichten sind jedenfalls gelegentlich soweit reichlich vertreten, daß das ganze Lager durchschnittlich bis 5 bis 8 Proz. MnO führt. Den bisherigen Beobachtungen zufolge zeichnen sich die Mn-reichen Schichten oder Streifen durchschnittlich gerechnet durch eine etwas niedrigere SiO_2 - wie auch durch eine etwas niedrigere P_2O_5 -Menge aus als die Fe-reichen Schichten; dies steht im besten Einklange mit der theoretischen Erörterung; das Gesamlager von Mn-armen und Mn-reichen Schichten führt aber den üblichen Gehalt von Phosphorsäure.

Bei den geologisch analogen Lagerstätten in Brasilien ist die Trennung zwischen Mangan und Eisen jedenfalls gelegentlich viel weiter vorgeschritten; ich verweise auf die Darstellung von Hussak in d. Z. 1901 S. 263—265, 1906 S. 237. Die Beimischung von Quarz u. s. w. in dem Manganlager ist niedriger als in dem Eisenglimmerschiefer; und die Phosphorsäuremenge der beinahe reinen Manganerze ist ziemlich niedrig (s. d. zwei Analysen d. Z. 1901. S. 264 und die vielen Analysen in Venators Abh. in Stahl und Eisen, 1906; diese letzteren Analysen zeigen nur ca. 1,5 Proz. SiO_2 und 0,024 bis 0,038 Proz. P).

Einer sehr markierten Trennung zwischen dem Eisen und dem Mangan begegnet man zu Långban (und Pajsberg, Harstigen, Jakobsberg, Kittelen bei Nordmarken, alle in Wärmland und Sjögrufvan in Örebro) in Schweden; diese Lagerstätten sind aber nicht sedimentär, sondern metasomatisch²³⁾. In Långban, wo jährlich ungefähr 3mal soviel Eisenerz wie Manganerz gebrochen wird, hat man verschiedene, in der nächsten Nähe voneinander — und alle in Dolomit — auftretenden Erzarten²⁴⁾, nämlich einerseits Eisen-

²²⁾ R. Stören: Manganhaltiger Magnetit von Osmark, Ofoten. Nyt. Magaz. f. Naturw. B. 41. 1903, Kristiania.

²³⁾ Siehe u. a. d. Z. 1900. S. 371, Note am Fuß der Seite.

²⁴⁾ S. die (von dem Disponenten der Grube H. V. Tiberg) gelieferte Beschreibung in dem Katalog zu „Mellersta Sveriges Grufutställning“ auf der Ausstellung zu Stockholm 1897.

glanzerz (mit Eisenkiesel) und Magnetiterz (mit schwarzem Granat) und andererseits Brauniterz und Hausmanniterz (mit Dolomit); ferner kommen auch besondere Zonen von Mangansilikaten (Schefferit, Tephroit, Richterit, Rhodonit u. s. w.) vor. Zur Erörterung entnehme ich dem gerade zitierten Katalog einige Analysen.

Längban Eisenerze.

	32	33	34	35
Fe ₂ O ₃	79,18	12,29	42,40	46,81
Fe ₃ O ₄	9,60	62,16	22,33	15,99
MnO	0,80	1,98	1,08	1,01
SiO ₂	7,44	12,65	15,60	17,88
Al ₂ O ₃	0,35	1,06	1,33	1,74
CaO	1,09	7,09	8,40	8,39
MgO	0,76	3,07	5,43	4,65
P ₂ O ₅	0,028	0,025	0,029	0,029
S	0,009	0,015	0,026	Sp.
Glühv.	0,34	—	3,32	4,40
Summa:	99,60	100,34	99,95	100,90
Fe	62,38	53,6	45,85	44,35
P	0,012	0,011	0,012	0,013

Längban Manganerze.

	36	37	38	39	40	41
Fe ₂ O ₃	1,44	1,54	2,26	3,93**)	4,75	FeCO ₃ 4,19
Mn ₃ O ₄	65,62	} 41,36 Mn 17,04 O	44,81	76,25	75,80	56,07
MnO	—		—	0,36	—	—
SiO ₂	1,68	12,84	8,51	6,19	7,70	4,20
Al ₂ O ₃	—	Sp.	0,55	0,43	0,50	—
CaO	9,18	10,90	18,61	3,80	4,24	CaCO ₃ 23,80
MgO	5,56	4,50	6,78	2,32	3,14	MgCO ₃ 11,10
BaO	2,81	2,36	—	1,18	—	—
PbO	0,06	1,47	—	0,87	—	—
As ₂ O ₅	—	—	—	0,55	—	—
P ₂ O ₅	—	0,087	0,026	—	—	—
SO ₃	—	—	—	0,23	—	—
S	—	—	0,007	—	—	—
CO ₂	14,30	7,60*)	19,10	3,65	4,00	—
Summa:	100,65	99,70	100,65	99,76	100,13	99,36
Mn	47,28	41,36	32,29	54,94	54,6	40,4

Nr. 36 Hausmanniterz, sogenanntes Stufferz.
Nr. 37 Prima Manganerz. (*Ist CO₂ + H₂O.
Nr. 38 Sekunda Manganerz. Nr. 40 Aufbereitetes (gewaschenes) Braunsteinerz. (**Ist 3,71 Proz. Fe₂O₃ + 0,22 Proz. FeO. Nr. 41 Prima Hausmanniterz.

Das Fe:Mn-Verhältnis verschiebt sich somit hier von 99—97 Fe:1—3 Mn in dem Eisenerz bis zu 5—2 Fe:95—98 Mn in dem Manganerz, oder von rund 50 Fe:1 Mn bis zu rund 1 Fe:25 Mn; die relative Verschiebung mag also mit einem Maß wie 1250 gemessen werden.

Auch für diese Lagerstätte darf ziemlich sicher behauptet werden, daß die verschiedenen Erzarten von denselben Lösungen oder jedenfalls von Lösungen, die aus einer

gemeinschaftlichen Heimat herkommen, abgesetzt wurden, aber zu verschiedenen Perioden und damit auch an verschiedenen Stellen. Ferner muß man aus chemischen Gründen annehmen, daß auch hier, bei der metasomischen Bildung, das Eisen früher als das Mangan abgesetzt worden ist.

In dem Porphyrit bei Ilfeld am Harz setzen zwei Arten von Gängen auf, nämlich:

a) „Einige m mächtige Gänge, deren Füllung aus Schwerspat, Roteisenstein (toniger Roteisenstein und Glaskopf) und an den Salbändern häufig aus roten, eisenschüssigen Letten besteht. Sie sind früher abgebaut worden, konnten aber selten bis zu einer größeren Tiefe als 40 m verfolgt werden.“

b) „Manganerzgänge, . . . die meistens nur einige Zoll, seltener bis zu 2 Fuß mächtig sind, und die in dem hochgradig verwitterten Porphyrit mit . . . schwankendem Streichen und steilem Einfallen aufsetzen. Stellenweise ist der ganze Porphyrit mit

Manganerz durchtrümpert. Erze sind vor allem Manganit, ferner Pyrolusit mit Braunit, Hausmannit, Psilomelan, Wad und Varvicit; als Gangarten brechen ein: Schwerspat, Kalkspat, Braunspat und „Braunsteinkalk.“ Die Gänge setzen nur bis 5—12, seltener bis 30 m in die Teufe.“ (Zitat nach Steltzner-Bergeat, S. 572 u. 573, 574.)

Es darf ziemlich sicher angenommen werden, daß die Roteisenerzgänge und die Manganerzgänge hier aus denselben ursprünglichen Lösungen abgesetzt sind, indem eine Trennung zwischen den zwei Arten von Absätzen stattfand, und ferner, daß die Lösungen aus dem jedenfalls zum Teil „hochgradig verwitterten“ Porphyrit herkommen.

In Romanèche²⁵⁾ im Dep. Saône-et-Loire in Frankreich kennzeichnen sich die — hauptsächlich oder ausschließlich — in Granit auftretenden Gänge durch eine mit der Tiefe zu abnehmende Mn-, aber zunehmende Fe-Menge. Die Gänge führen Psilomelan (reich an Baryum, von Lacroix als Romanêchite bezeichnet), Eisenglanz mit Quarz, Schwerspat, ein wenig Flußspat, Kalkspat nebst Arsenaten von Eisen und Mangan; in den oberen Teilen der Gänge ist das Manganerz hervortretend; gegen die Tiefe zu tritt das Manganerz spärlicher auf, während hier die Eisenerzmenge reichlicher wird. Die Gruben sind ca. 125 m tief und liefern in der späteren Zeit etwa 10000 t Manganerz jährlich. — Die Mn- und Fe-Erze sind hier aus denselben Lösungen abgesetzt, und zwar stammten diese Lösungen ziemlich sicher von tieferen Partien, wo die Mn- und Fe-Mengen aus dem Nebengestein ausgelaugt wurden. In der Nähe der Oberfläche wurde, wahrscheinlich durch oxydierende Einwirkung von Luftsauerstoff, zuerst, nämlich in relativ großer Tiefe, das Eisenerz und später, nämlich etwas näher der Oberfläche, das Manganerz niedergeschlagen; daher die Zunahme von Eisenerz und die Abnahme von Manganerz gegen die Tiefe zu.

Auch bei anderen Manganerzgängen begegnet man einer Abnahme der Manganerzmenge gegen die Tiefe zu. Die Manganerzgänge sind überhaupt im allgemeinen gegen die Tiefe zu wenig aushaltend, und deswegen im großen ganzen gerechnet bei weitem nicht so bergmännisch wichtig wie die anderen Gruppen von Manganerzlagerstätten. Zuzufolge Demaret (l. c.) stammen von der gesamten Förderung von Manganerz in den späteren Jahren nur etwa 7 Proz. von den Gängen; diese prozentische Angabe scheint mir, den vorliegenden statistischen Daten zufolge, eher zu hoch als zu niedrig zu sein.

Einem sehr instruktiven Beispiel von getrennter Ausfällung von Eisen- und Manganerzen aus denselben Lösungen begegnet man häufig an eisernen Hut der manganhaltigen Spateisenerzlagerstätten: $(Fe, Mn)CO_3$ ist zuerst in Lösung gegangen, und später sind einerseits Mn-arme Braun- (oder Rot-) Eisenerze und andererseits Fe-arme oder Fe-freie Manganerze wie Manganit u. s. w. abgesetzt worden.

²⁵⁾ Fuchs et de Launay: 1893. II. S. 13 bis 16; s. auch ebenda S. 8 (Untersuchung von dem Direktor der Grube, Mr. Chamussy). Vogt: Problems in the Geology of Ore Deposits 1891.

Über die Anreicherung von relativ wenig verbreiteten Metallen in den Manganerzlagerstätten.

Wenn bei der oxydischen Ausfällung von Lösungen, die ursprünglich neben Eisen und etwas Mangan ganz geringe Mengen von anderen Metallen wie Nickel, Kobalt, Zink, Blei, Kupfer u. s. w. führen, die Hauptmenge des Eisens zuerst niedergeschlagen wird, müssen sich die Mengen der zuletzt erwähnten Metalle zusammen mit dem Mangan in den Lösungen konzentrieren; und bei dem endlichen Absatz der Manganerze müssen diese Metalle auch jedenfalls von Teil ausgesondert werden. A priori ist somit zu erwarten, daß die hydrochemisch gebildeten Manganerze sich im großen ganzen gerechnet durch eine reichlichere Beimischung von relativ wenig verbreiteten Metallen kennzeichnen müssen als die in entsprechender Weise gebildeten Eisenerze. Um das Verhältnis durch eine extreme Analogie zu beleuchten, möchte man die vorliegenden Manganerzabsätze mit den zum Schluß resultierenden Kalisalzlagern, welche Bromid, Borat u. s. w. enthalten, vergleichen.

In der Tat begegnen wir einer höheren Beimischung von relativ wenig verbreiteten Metallen in den rezenten und alten Mangan-See- und Wiesenerzen als in den entsprechenden Eisenerzen.

In den rezenten Eisen- See- und Wiesenerzen sind bekanntlich eine ganze Reihe wenig verbreiteter Metalle, wie Ni, Co, Zn, Pb, Cu u. s. w., nachgewiesen worden; diese sind jedoch hier meist nur in „Spur“ vorhanden²⁶⁾.

In den Mangan- See- und Wiesenerzen finden wir aber häufig etwas höhere Gehalte.

So führen die Manganwiesenerze zu Glitrevand ungefähr 2 Proz. Zink²⁷⁾;

²⁶⁾ Bei den in der nächsten Nähe von dem Ausgehenden von Erzlagerstätten mit Cu, Ni, Co, Zn u. s. w. auftretenden Eisen- See- und Wiesenerzen mögen die Mengen von selteneren Metallen etwas höher steigen; in dieser Verbindung verweise ich auf eine Analyse von Raseneisenerz in der Nähe der Nickelerzlagerstätte bei Frankenstein in Schlesien, mit 3,9 Proz. Ni, 1,3 Proz. Co, 0,1 Proz. Cu (s. Beck: Erzlagerstätten 1903. S. 108).

²⁷⁾ Diese Zinkmenge mag darauf beruhen, daß das Muttergestein, nämlich der Quarzporphyr, ein klein wenig Zink enthält. Längs den Grenzen der Granite des Kristiania-gebiets finden sich in dem kontaktmetamorphen Silur eine Reihe Kontakt-erz-lagerstätten, die gelegentlich, neueren Untersuchungen zufolge, bedeutende Vorräte von Zinkblende führen. Zinkverbindungen entweichen somit gelegentlich in beträchtlichen Mengen bei der Eruption der granitischen Menge; Zinkverbindung blieb aber auch, obwohl in winziger Menge, in dem erstarrten Gestein zurück.

das Mangan- See- (oder Wiesen-?) Erz Nr. 28 zeigt 2,78 Proz. WO_3 ;

der Co-Gehalt steigt gelegentlich, nämlich in dem Kobaltmanganerz oder Asbolan, zu mehreren Prozenten;

die tertiären Mangan- See- oder Wiesenerze im Kaukasus führen etwas Nickel (0,30 Proz.), ein ganz wenig Kupfer (0,01 Proz.), samt durchgängig eine nicht unwesentliche Menge von Baryterde (ca. 1,5 Proz. BaO ; s. d. Analysen in d. Z. 1898. S. 400).

Die geschichteten, in Verbindung mit Eisenglimmerschiefer auftretenden Manganerze in Brasilien enthalten ebenfalls durchgängig etwas Baryterde, nämlich 1,3 bis 2,5 Proz. BaO (s. d. Z. 1901. S. 263 und 264). Das Mangan- See- (oder Wiesen-?) Erz Nr. 28 enthält nicht weniger als 5,65 Proz. BaO . Die Kombination Mangan plus Baryum ist überhaupt so allgemein, daß sie längst die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat.

Besonders bemerkenswert sind die vielen Metalle und die zahlreichen seltenen Mineralien in den Manganerzen zu Långban und den anderen naheliegenden analogen Lagerstätten (s. S. 229). Diese Erze führen eine nennenswerte Menge von Blei (!) und Baryum (s. d. Analysen Nr. 36—41), ferner ein wenig Arsen, Antimon, Wismut, Zink, Kupfer, Silber, Wolfram, Titan, Bor, Chlor, Fluor u. s. w. Hier ist auch eine der eigentümlichsten Fundstätten von Mineralien in der ganzen Welt²⁸⁾.

Über das Auftreten vieler Manganerzlagerstätten in Verbindung mit Granit, Quarzporphyr und anderen kieselsäurereichen Gesteinen.

Überaus die meisten, vielleicht gar alle oder beinahe alle Manganerzlagerstätten sind aus Lösungen abgesetzt, die aus den benachbarten Gesteinen herrühren: die Manganerzlagerstätten sind somit im allgemeinen durch Lateralsekretion, im erweiterten Sinne dieses Begriffes, entstanden.

Die Manganerzlagerstätten treten in den allerverschiedenartigsten Gesteinen auf; besonders kommen sie aber in Verbindung ent-

²⁸⁾ Die Gruben in Wärmland (einbegriffen Nordmarken und Taberg) sind in bezug auf Anzahl von verschiedenen Mineralien die reichsten Mineralfundstätten, die bisher in der Welt bekannt sind. (Nach den wärmländischen Gruben folgt Brevik-Langesund und Vesuv.) Zuzufolge einer brieflichen Mitteilung von A. Hamberg (1899) war in den wärmländischen Gruben bis zu dem Jahre 1899 alles in allem 120 (oder 119) verschiedene Mineralien angetroffen, davon beinahe 50 (!), die nur an diesen Lagerstätten nachgewiesen waren.

weder mit Kalksteinen und Dolomit oder mit Granit, Quarzporphyr, Gneis und anderen kieselsäurereichen Gesteinen vor.

Die vielen in Kalksteinen und Dolomiten aufsetzenden Manganerzlagerstätten, die häufig oder wohl gar in den meisten Fällen metasomatischer Natur sind²⁹⁾, werden in dieser Abhandlung nicht näher besprochen. Wir werden uns hier auf die Verknüpfung mit Granit, Quarzporphyr u. s. w. beschränken.

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenstellung über Manganerzlagerstätten, die in oder am Granit u. s. w. auftreten.

Norwegen. Gänge von Manganoxyderzen finden sich zu Myrsäteren nördlich von Drammen im Granit (s. S. 219); bei Kjevik und Kostøl (Kvikkdalen) in Tveid Pfarrei in der Nähe von Kristiansand ebenfalls im Granit; zu Tangen bei Hurdalsvand (in dem Kristianiagebiet) im Gneis, unmittelbar bei einer Granitgrenze. An allen Lokalitäten sind Schürfarbeiten ausgeführt worden. Über die Manganwiesenerze auf Quarzporphyr bei Glitrevand s. S. 217—219.

Schweden. Bötet in Skaraborgs Län, das „wichtigste Braunsteinfeld in Schweden“³⁰⁾. Gänge von Pyrolusit mit Schwerspat, etwas Kalkspat, Quarz und Flußspat nebst Vanadinit (!) in einem groben Gneis, der als ein gepreßter Granit (Örebro-Granit) aufzufassen ist: die Gruben, die jetzt eingestellt sind (nach Betrieb von ca. 1850 bis ca. 1870 und 1886 bis ca. 1895) erreichten eine maximale Tiefe von ca. 60 m. Ähnliche Gänge in „Granitgneis“ und gepreßtem Granit finden sich auch zu Spexerud und Hohult in Småland³¹⁾.

Deutschland. Manganerzgänge bei Wittichen im Schwarzwald im Granit. — Manganerzgänge in der Gegend von Schneeberg, Aue und Schwarzenberg „teils im Granit, teils im kontaktmetamorphen Schiefer der Phyllit- und Glimmerschieferformation“ (nach Beck). — Die durch ihre schönen Mineralien bekannten Gänge von Ilfeld am Harz (s. S. 229) setzen in einem Porphyrit auf, von der Zusammensetzung: 63,45 Proz. SiO_2 , 16,05 Proz. Al_2O_3 , 7,39 Proz. FeO , 1,52 Proz. MgO , 4,56 Proz. CaO , 2,66 Proz. Na_2O , 3,32 Proz. K_2O , 1,67 Proz. H_2O , 0,71 Proz. CO_2 (zufolge Mitteilung von der geologischen Landesanstalt Preußens: siehe auch Streng: Neues Jahrb. f. Min. Geol. Pal. 1875. S. 785. Rose: Zeitschr. der Deutsch. geol. Ges. 1859. S. 280).

Die ebenfalls mineralogisch bekannten Gänge in Thüringen (Öhrenstock bei Ilmenau, Rumpelsberg und Mittelberg bei Elgersburg u. s. w.) setzen teils in Quarzporphyr, teils in Glimmerporphyrit und teils in Melaphyr

²⁹⁾ Woher die Lösungen, aus denen die Erze abgesetzt sind, herkommen, läßt sich bei diesen Lagerstätten in der Regel nicht entscheiden.

³⁰⁾ Th. Nordström: Geol. Fören. Förh. B. IV. 1879.

³¹⁾ G. Nordenström: Geol. Fören. Förh. B. V. 1881.

oder Melaphyrkonglomerat auf (der Glimmerporphyr enthält zufolge zwei Analysen 55,70, 55,83 Proz. SiO_2 ; s. die Erläuterungen zu den geologischen Blättern Ilmenau, Suhl und Crawinkel; ferner die Lehrbücher von Beck und von Stelzner-Bergeat).

Frankreich. Die Manganerzgänge zu Romanèche kommen auf Klüften in und an der Grenze von Granit vor (s. S. 230). — Zu Luzy (Nièvre) ebenfalls Gänge im Granit (s. Fuchsde Launay: S. 16).

Rußland. Die oligocänen Manganerze bei Nicopol in dem Dniepr-Gebiet (s. S. 225) „scheinen in geringer Höhe über dem kristallinen Grundgebirge abgelagert zu sein, so daß der Gedanke nahe liegt, daß das Mangan aus der Verwitterung des letzteren her stammt“. Auch die benachbarte Lagerstätte zu Horodizee „ruht fast unmittelbar auf Granit, von welchem es durch eine 0,35 m mächtige Bank von Kaolin und Sand getrennt ist“ (s. Stelzner-Bergeat S. 259 u. 260).

Brasilien. Es sind hier zwei Gruppen von technisch wichtigen Manganerzlagerstätten, die eine in Verbindung mit Eisenglimmerschiefer, Quarzit u. s. w., die andere in Verbindung mit Granit und Gneis³²⁾.

Cypern. Knollen von Pyrolusit und Psilomelan in miocänem Mergel „in der Umgebung eines Vorkommens von zersetztem Quarzandesit (Quarzporphyr?) und dazugehörigen Tuffen“.

Insel San Pietro bei Sardinien: Lager „zwischen Trachytbänken“. Das Manganerz ist jedenfalls durch Auslaugung der Trachyte und Tuffe entstanden“. (Stelzner-Bergeat S. 260.)

Dabei gibt es auch eine ganze Reihe Manganerzvorkommen in Quarziten, Kieselschiefern, Jaspis, Wetzschiefer u. s. w. (s. Stelzner-Bergeat S. 247—254).

Die obige Liste, die leicht zu ergänzen wäre, und die nicht nur eine Anzahl unbedeutender sondern auch viele technisch wichtige Lagerstätten (in Rußland, Brasilien, Frankreich u. s. w.) umfaßt, gibt kund, daß eine bedeutende Reihe Manganerzlagerstätten in naher Beziehung zu sauren Eruptivgesteinen, und zwar besonders zu Granit, stehen. Einige, aber doch nur eine mehr untergeordnete Anzahl Manganerzlagerstätten finden sich auch in Verknüpfung mit basischen und intermediären Eruptivgesteinen; sowohl in bezug auf Anzahl wie in bezug auf Größe stehen die letzteren im ganzen gerechnet doch den ersteren stark nach.

Bei weitem die meisten, vielleicht gar alle der an Granit (nebst Gneis, Quarzporphyr u. s. w.) gebundenen Manganerzlagerstätten sind durch Auslaugungsprozesse aus dem Nebengestein entstanden, teils derart, daß

die Lösungen schon an den Klüften des Gesteins die Manganverbindung abgesetzt haben (Beispiel Fig. 54), und teils derart, daß der Absatz zuerst folgte, nachdem die Lösungen die Klüfte des Gesteins verlassen hatten (Beispiel Fig. 51—53).

Zur Erklärung der relativ häufigen Verknüpfung der Manganerze mit Granit u. s. w. muß folgendes bedacht werden:

Bei der magmatischen Differentiation konzentriert sich sowohl Eisen wie Mangan in die basischen Eruptivgesteine, aber Eisen im großen ganzen gerechnet relativ noch stärker als Mangan. Die basischen, an Eisenerzen reichen Eruptivgesteine (wie Gabbro, Basalt) dürfen somit durchschnittlich eine im Verhältnis zu der Fe-Menge abgenommene Mn-Menge ergeben, die magmatisch gebildeten Titaneisenerzlagerstätten zeigen durchschnittlich nicht mehr Mn als 1 Mn : etwa 150 Fe (s. S. 224). — In dem sauren Eruptivgesteine begegnen wir andererseits durchschnittlich einer im Verhältnis zu der Fe-Menge zugenommenen Mn-Menge, die hauptsächlich in Silikatverbindung (Glimmer, Hornblende, Augit u. s. w.) hineingeht; diese letztgenannten Mineralien enthalten durchschnittlich 1 Mn : etwa 30 Fe, also mehr Mn im Verhältnis zu Fe als durchschnittlich in den Gesteinen (s. S. 223—224).

Zu fernerer Bestätigung führe ich eine früher von mir gelieferte Zusammenstellung (s. d. Z. 1898. S. 235) an.

Durchschnitt von MnO in Gesteinen.

In sauren Gesteinen (232 Analys.)	0,056	Proz. MnO
In intermed. - (180 -)	0,107	- -
In basischen - (141 -)	0,123	- -

Summa: (553 Analys.) 0,090 Proz. MnO

Im Gegensatz hierzu enthalten die Granite, zufolge der in H. S. Washingtons Chemical Analyses of Igenous Rocks³³⁾ (1903) zusammengestellten Analysen, meist 0,5 bis 4, durchschnittlich 2 oder nicht ganz so viel wie 2 Proz. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (am nächsten ca. 1,75 Proz.); die Gabbros und Basalte dagegen meist 6—13, durchschnittlich ungefähr 9 Proz. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$.

Die sauren Eruptivgesteine führen somit ungefähr halb so viel Mn wie die basischen, während die Fe-Menge zu ungefähr ein Viertel gesunken ist.

Auf Grundlage der obigen Erörterungen darf man rechnen, daß das Verhältnis zwischen Mn und Fe in den Gesteinen im allgemeinen durchschnittlich 1 Mn : etwa 50 bis 60 Mn beträgt, und zwar in den basi-

³²⁾ O. A. Derby: (s. Anm. 14), Ref. in d. Z. 1903 S. 113.

³³⁾ U. S. Geol. Surv. Professional Paper, Nr. 14.

schen Eruptivgesteinen durchschnittlich 1 Mn zu etwa 100 Fe, in den sauren Eruptivgesteinen dagegen 1 Mn: etwa 30 Mn³⁴).

Die Folge von dieser relativ etwas höheren Mn-Menge im Granit, Quarzporphyr, Gneis u. s. w. ist, daß die durch die Verwitterungs- und Auslaugungsprozesse hervorgegangenen Lösungen dieser Gesteine durchschnittlich gerechnet relativ Mn-reicher ausfallen als in den basischen Gesteinen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß Mn etwas leichter als Fe in Lösung geht (s. S. 224). Die aus Granit u. s. w. herstemmenden Lösungen werden anfänglich ziemlich sicher, jedenfalls in der Regel mehr Fe als Mn enthalten; die Trennung zwischen Fe und Mn braucht aber hier nicht so eingreifend wie bei den aus basischen Eruptivgesteinen hervorgegangenen Lösungen zu sein, um zum Schluß Absätze mit einer relativ hohen Mn- und niedrigen Fe-Menge zu liefern.

Durch diese Prozesse mag sich die Verknüpfung der Manganerzlagerstätten besonders mit Granit, Quarzporphyr, Gneis u. s. w. erklären.

Über einige Erzlagerstätten der Provinz Almeria in Spanien.

Von

F. Frhr. Fircks.

(Fortsetzung von S. 150.)

4. Silberreiche Bleiglanzgänge und Eisenspatvorkommen der Sierra Almagrera.

Wie fast in allen heutigen Bergbau-Distrikten Spaniens einst die Römer die ersten Schürfer und Ausbeuter gewesen sind, so wurde auch schon die Sierra Almagrera von ihnen in einzelnen Teilen bearbeitet. — Im Anfang des vorigen Jahrhunderts nahm der Bergbau, nachdem er lange darnieder gelegen, wieder einen größeren Aufschwung und gewann bald derartig an Bedeutung, daß die große Masse der geförderten Blei- und Silbererze ein Fallen der Preise dieser Metalle veranlaßte (vergl. d. Z. S. 215). Nicht allzulange währte jedoch diese reiche Periode, es trat infolge Ersaufens der Gruben ein erneuter Stillstand ein; erst seit einigen Jahren ist wieder reges Leben in die verlassenen Baue eingekehrt, nachdem deutsche Intelli-

³⁴) Zufolge der zwei von Jannasch und von Bugge ausgeführten Fe- und Mn-Bestimmungen in Quarzporphyren von der Umgebung von Drammen beträgt das Verhältnis in diesem Gestein 1 Mn: 17 Fe und 1 Mn: 39 Fe.

genz die großen Schwierigkeiten der Entwässerung bewältigt hatte.

Die Sierra, welche zirka 10 Meilen westlich von Cartagena, dicht an der Küste gelegen ist, bildet einen in der Ebene isoliert dastehenden und zum Meere steil abfallenden Gebirgsrücken. — Die Gesamtlänge desselben beträgt zirka 9000 m bei einer Breite von 4000 m. — Der Küstenlinie im allgemeinen folgend, streicht die Sierra in der Richtung von NO nach SW und erhebt sich bei geringer Durchschnittshöhe im Puntal del ruso bis zu 366 m. (Vergl. die geol. Karte S. 143.)

Das gebirgsbildende Gestein der Sierra ist ein zum Teil völlig ungestörter und fester Phyllit, der jedoch auch vielfach deutliche Spuren der Metamorphose zeigt, d. h. in Knoten- und Garbenschiefer umgewandelt ist. — Stellenweise weist der Phyllit große Quarzeinlagerungen auf, die sich, da sie witterungsbeständiger als das Nebengestein waren, wie Riffs auf den kahlen Kämmen ausnehmen. — An den Ausläufern der Sierra ist der Phyllit von tertiären Schichten bedeckt, die in der Hauptsache aus Kalken, mergeligen und sandigen Tönen und aus Konglomeraten bestehen. — Die Tone haben häufig, namentlich in den oberen Schichten, einen so hohen Sandgehalt aufgenommen, daß sie in reinen Sandstein übergegangen sind.

An der westlichen Abdachung wird die Sierra von einem Zuge jungeruptiver Gesteine begleitet, die auch hier als die unmittelbaren Erzbringer anzusehen sind. Gebildet wird dieser Zug, der der vulkanischen Zone des Campo de Gada angehört, aus einer Reihe einzelner Eruptionspunkte, die nur eine geringe räumliche Ausdehnung aufweisen. Die Gesteine selbst gehören der Gruppe der Glimmer-Andesite, Dacite und Nevadite an.

In großem Maßstabe beteiligen sich am Aufbau der Sierra die Erzgänge. — Das Streichen derselben ist bei einem Einfallen nach NO fast durchgängig NW—SO; verläuft also in bezug auf die Längsachse des Gebirgsstockes senkrecht zu dieser. — Die Gänge zeigen eine große Neigung zur Trümmerbildung, so daß das Gebirge dadurch stellenweise wie von einem Netzwerk durchzogen erscheint. — Die Längenerstreckung der Gänge ist meist keine bedeutende, nur in einzelnen Fällen beträgt dieselbe über 1000 m.

Zwei, durch ihr Alter voneinander getrennte Gangsysteme konnten festgestellt werden. Das jüngere derselben ist nur selten in selbständigen Gängen beobachtet worden, da dasselbe fast immer entweder in Doppelgängen mit dem älteren Gangsystem auftritt oder die Schleppe an den älteren Gängen bildet. — Ihrer Formation nach entsprechen