

Sekundärmineralbildungen des Alaunschieferbergwerkes „Morassina“ bei Schmiedefeld am Rennweg (Saalfelder Höhe) im Thüringischen Schiefergebirge

BERND ULLRICH, KAY-UWE HANTSCH, KLAUS MÜLLER, HEINER SIEDEL, BERND ULLRICH

Stichworte: Altbergbau, Alaunschiefer, Verwitterung, Sekundärminerale, Silur, Thüringisches Schiefergebirge, Schwertmannit, Giniit, Diadochit, Jarosit

Kurzfassung

Im Alaunschieferbergwerk „Morassina“ im Thüringischen Schiefergebirge wurden Sekundärmineralbildungen als Produkte der oxidativen Verwitterung von Sulfidmineralen (Überkrustungen des Alaunschiefers, Tropfsteine, Schlämme) beprobt und mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermoanalyse (Kombination DTA-TG-DTG), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) untersucht. Der Hauptteil der Proben besteht aus einem Gemisch von Schwertmannit ($\text{Fe}_{16}^{3+}[\text{O}_{16}/(\text{OH})_{10}/(\text{SO}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und/oder röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen (vermutlich Diadochit, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{OH}/\text{SO}_4/\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Hinzu kommen partiell Giniit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{PO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Jarosit ($\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$). Der Schwertmannit weist eine starke kristallchemische Variabilität auf. Neben der normalen chemischen Zusammensetzung wurden auch vanadiumhaltige und phosphorhaltige Schwertmannite gefunden.

Abstract

Secondary minerals of the alum shale mine “Morassina” near Schmiedefeld (Rennweg, Saalfelder Höhe) in the Thuringia Slate Mountains.

Secondary minerals (crusts on alum shale, dropstones, mud) as products of the oxidizing weathering of sulfides from the “Morassina” mine in the Thuringia Slate Mountains have been analysed by means of X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (including a combination of differential thermal analyses (DTA), thermal gravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetry (DTG)) as well as observations in the scanning electron microscope (SEM) coupled with an energy dispersive microanalytical spectrometer (EDS) to obtain element contents. The majority of the analysed samples contains a mixture of schwertmannite ($\text{Fe}_{16}^{3+}[\text{O}_{16}/(\text{OH})_{10}/(\text{SO}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and/or amorphous iron-phosphate-sulphate phases (probably diadochite, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{OH}/\text{SO}_4/\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Additionally, giniite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{PO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jarosite ($\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) occur in several samples. The analysed schwertmannites show a great variability in crystal chemistry. Beside the normal chemical composition, vanadium- and phosphorus-bearing schwertmannites were also found.

1. Einleitung

Der Alaunschieferbergbau des Thüringischen Schiefergebirges ist besonders bekannt geworden durch die bei Saalfeld gelegenen Feengrotten, deren Sekundärmineralbildungen zuletzt von RÜGER et al. (1995) ausführlich beschrieben worden sind. Das Schaubergwerk „Morassina“ bei Schmiedefeld befindet sich im Schwefelloch nur ca. 20 km südwestlich der Feengrotten. Ziel des Bergbaus war auch hier der Abbau von Alaunschiefer für die Herstellung von Eisen- und Kupfervitriol (Melantherit als $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Chalkanthit als $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sowie Alaun (z. B. Kalialaun = Kalinit als $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). Außerdem wurde die Gewinnung von Farberden - entweder aus weichem kohlenstoffreichen Alaunschiefer (Thüringer Schwarz oder Brockenschwarz) oder aus Fällungsprodukten der Laugung (getrockneter Eisenocker als Ockerfarbe, gebrannter Eisenocker als Englisch-Rot) - betrieben. Andere Nebenprodukte waren Schwefel, Schwefelsäure (Vitriolöl) und Schwefelwasser. Für alle weiteren Angaben zum Bergbau und seiner Geschichte sei auf die Arbeit von MÜLLER (1994) verwiesen.

Nach DEUBEL & NAUMANN (1929) befindet sich das Grubengebäude der „Morassina“ in den Unteren Graptolithenschiefern des Silurs. Der Schichtenverband des Unteren Graptolithenschiefers erreicht hier eine Mächtigkeit von ca. 30 bis 40 m und besteht aus einer Wechsellagerung von Tonschiefern (im weiteren als Alaunschiefer bezeichnet) und Kieselschiefern, wobei die Kieselschiefer in bis zu 0,2 m mächtigen Lagen in die Tonschiefer eingeschaltet sind. Im Hangenden des Unteren Graptolithenschiefers folgen mit dem Ockerkalk und dem Oberen Graptolithenschiefer die weiteren Schichten des Silurs. Im Liegenden ist der ordovizische Lederschiefer lokalisiert.

Zur Mineralogie der Verwitterungsbildungen der Grube „Morassina“ lag bisher nur der Untersuchungsbericht einer Beprobung aus dem Jahre 1995 vor (KÖHLER & SCHMITZ 1995), der sich im Archiv des Schaubergwerkes „Morassina“ befindet. Die dort untersuchten Proben entstammten sowohl dem Schauteil als auch der 2. und 3. Sohle. Folgende Minerale wurden von KÖHLER & SCHMITZ (1995) röntgenographisch identifiziert: Brushit ($\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Kalzit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), Dickit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Illit ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2/(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$), Jarosit ($\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$), Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), Muskovit ($\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), Graphit (C), Pyrit (FeS_2), Quarz (SiO_2), Rozenit ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Thaumazit ($\text{Ca}_6\text{Si}_2^{[6]}[(\text{OH})_{12}/(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Außerdem wird angegeben, dass amorphe Bestandteile vorhanden sind, die jedoch nicht identifiziert werden konnten. Die Dreischichtsilikate Illit und Muskovit sowie eine Reihe weiterer Minerale, wie Quarz, Pyrit und Graphit gehören zum primären Mineralbestand des Alaunschiefers. Bei den Mineralen Brushit und Thaumazit ist zu vermuten, dass sie als Reaktionsprodukte zwischen den sauren Grubenwässern und dem zur Sicherung des Schaubergwerkes eingebrachten Beton gebildet worden sind.

DEUBEL & NAUMANN (1929) beschreiben Tropfsteinbildungen in den auflässigen Grubenbauten und deren mineralogische Zusammensetzung folgendermaßen:

„Die Überzüge bestehen in der Hauptsache aus einem als Diadochit bekannten, wasserhaltigen Eisensulphatphosphat (Phosphoreisensinter) mit 15 - 24 % Phosphorsäure, das durch wechselnde Beimengungen von Eisenoxyd, z. T. auch von Kupferverbindungen, bunte Farbtöne annehmen kann. Ferner sind Pissophan (wasserhaltiges Eisenoxyd-Tonerdephosphat) und Allophan neben anderen Gelmineralen häufige Bildungen.“

Ziel der Untersuchungen war es, ausgehend von den von KÖHLER & SCHMITZ (1995) durchgeführten Arbeiten, weitere Sekundärminerale nachzuweisen und vor allem die bisher nicht identifizierten, strukturell stark fehlgeordneten und röntgenamorphen Verwitterungsprodukte genauer zu charakterisieren.

2. Probenmaterial und Untersuchungsmethodik

Die Entnahme der Proben erfolgte sowohl im Schauteil als auch auf der für Besucher nicht zugänglichen 3. Sohle. Im Schauteil waren es vor allem Schlämme, die im Bereich des Rokokosaals, der Märchengrotte und des Humboldtverbruches gewonnen wurden. Auf der 3. Sohle wurden außer den Schlammschichten vor allem Überkrustungen des Alaunschiefers sowie Tropfsteinbildungen (Stalaktiten, Stalakmiten) beprobt. Da alle Proben sehr hohe Wassergehalte aufwiesen, wurden die bergfeuchten Materialien über mehrere Wochen hinweg an der Luft bei Zimmertemperatur vorsichtig getrocknet. Schlammproben mit überstehendem Wasser wurden zentrifugiert bzw. filtriert.

Nach der Trocknung erfolgte auf der Grundlage einer makroskopischen und mit dem Stereomikroskop durchgeführten Bemusterung eine Selektion in unterschiedliche Anteile nach Färbung und Gefüge durch Auslesen unter dem Mikroskop. Aufgrund der Feinkörnigkeit und intensiven Verwachsung war die Trennung der verschiedenen Anteile nicht immer erfolgreich.

Das Farbspektrum der Schlammproben reicht von gelblichbraun bis nahezu weiß, wobei in der hellen Grundmasse braune bis schwarzbraune, konzentrisch-schalig und/oder irregulär geformte Konkretionen mit bis zu mehreren Zentimetern Durchmesser eingelagert sein können. Bei den Krusten wurden weiße, gelbe, braune, graue und grünliche Farben beobachtet. Partiiell traten in den Krusten schalig bis plattig ausgebildete, unter dem Mikroskop im Kantenbereich durchscheinende, rotbraun gefärbte Teile mit glasig glänzenden Bruchflächen als Einlagerungen auf. Die untersuchten Tropfsteinbildungen bestanden aus einem dunkelbraunen bis schwarzbraunen Kernbereich mit einer glatten Oberfläche. Darüber folgte meist ein gelber bis gelblichbrauner pulveriger Überzug.

Die mineralogischen Untersuchungen erfolgten mit den in Tab. 1 genannten Geräteeinheiten und Aufnahmebedingungen. Zum Einsatz kamen die Röntgendiffraktometrie (XRD), die Thermoanalyse in der Kombination DTA-TG-DTG und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit der energiedispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). Zu den quantitativen Angaben der chemischen Zusammensetzung, die mittels ESMA gewonnen wurden, gelten nachfolgende Einschränkungen. Da die Proben zum Teil eine sehr bewegte Morphologie aufweisen, ergeben sich ungünstige Anregungsbedingungen, die bei

der standardlosen Messung zu Analysefehlern führen können. Durch eine hohe Feinkörnigkeit bzw. intensive Verwachsungen kann es außerdem zur Mitanregung weiterer Phasen, z. B. nicht separierbarer Verunreinigungen, kommen. Deshalb wurde auf eine Berechnung von kristallchemischen Strukturformeln von Mineralen verzichtet. Die Schreibweise der Mineralformeln wurde, wenn nicht anders angegeben, aus STRUNZ & NICKEL (2001) unverändert übernommen. Die in den Tabellen angegebenen Werte der chemischen Zusammensetzung beziehen sich stets auf die wasserfreie Substanz.

Tab. 1: Geräte, Messbedingungen und Probenpräparation für die Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermoanalyse (DTA-TG-DTG), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA).

Röntgendiffraktometrie	
Aufnahmegerät:	SIEMENS-Diffraktometer D5000, CoK α , 40kV, 30mA
Auswertung:	Geräteeigene Software Diffracplus BASIC 4.0 #1, Autoquan
Aufnahmebedingungen:	Winkelbereich 2 - 80° 2 θ , step scan 4,0 s, step size 0,03°, Blenden V6 bis V20
Probenpräparation:	
- Übersichtsaufnahmen	Pulverpräparate, Material < 0,063 mm / 0,020 mm (handgemörsert), innerer Standard für Quantifizierung Al ₂ O ₃
- Schichtsilikate	Texturpräparate von Suspensionen (lufttrocken, belegt mit Ethylenglycol, getempert bei 550 °C) mit angepassten Aufnahmebedingungen
Thermoanalyse in der Kombination DTA-TG-DTG	
Aufnahmegerät:	NETZSCH STA 409 PG Luxx®
Probenhalter:	Platin-Iridium-Tiegel mit Deckel
Ofenatmosphäre:	Luft, statisch
DTA-TG-Messung:	mit Korrekturkurve (geräteintern) erstellt für den jeweils verwendeten Tiegel (Tiegel 1 bis Tiegel 6)
Referenzmaterial:	Al ₂ O ₃ (geglüht bei 1500 °C)
Aufheizgeschwindigkeit:	10 K/min, stufenweise Temperung ohne Haltezeit
Probenpräparation:	Pulverschüttung lose, unverdichtet, Tiegel leicht geklopft, Proben handgemörsert (< 0,063 mm)
Probenmasse:	maximal 250 mg (materialspezifisch)
Anmerkung:	Alle Temperaturangaben im Text zu den Ergebnissen der Thermoanalyse wurden auf die letzte Stelle vor dem Komma gerundet.
Rasterelektronenmikroskopie / energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse	
Aufnahmegerät:	PHILIPS ESEM XL 30 mit Feldemissionskathode und ESMA
Aufnahmebedingungen:	20 kV, SE, BSE, Hochvakuum, Messzeit für Elementspektren 200 s, quantitative Analyse standardlos
Probenpräparation:	Aluminiumprobenträger Bruchstücke / Bruchflächen / Streupräparate Fixierung mittels Universalkleber / Nitrolack Bedampfung mit Kohlenstoff

3. Sekundärmineralbildungen

3.1. Jarosit

Jarosit (KFe₃³⁺[(OH)₆/(SO₄)₂]) ist in nahezu allen Verwitterungsbildungen in verschiedenen Formen nachweisbar:

- als Aggregate von feinkörnigen idiomorphen Kristallen (Taf. I, Bild 1), die meist gelbe bis gelblich-grüne Krusten auf den Oberflächen des verwitterten Alaunschiefers bilden; Außerdem wurden diese Aggregate als dünne gelbe Schichten auf den Oberflächen von

weißen Dickitkrusten ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) und zusammen mit idiomorphen Gipskristallen ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in den Klüften der Kieselschiefereinlagerungen gefunden.

- als Stapel von Jarositkristallen mit einer leisten- und plättchenförmigen Ausbildung, nesterförmig angereichert in der Grundmasse röntgenamorpher Eisen-Phosphat-Sulfat-Schlämme (Taf. I, Bild 2);
- als dünne Schichten, die aus Stapeln gebogener bandartiger Kristalle bestehen, abgeschieden auf den Oberflächen von Schwertmannitkonkretionen (Taf. I, Bild 3);
- als gelartige Abscheidungen zusammen mit Giniit, in Form von aufgerissenen kugeligen Gebilden, die im BSE-Bild im REM heller erscheinen als die Grundmasse der Giniitkruste (Taf. I, Bild 4).

Die röntgenographische Identifizierung ist bei allen Erscheinungsformen eindeutig gegeben. Die Ergebnisse der chemischen Analysen zeigen an, dass ein geringer Teil des Kaliums durch Natrium ersetzt sein kann. Natrojarosit wurde jedoch nicht gefunden.

3.2. Schwertmannit

Der Schwertmannit ($\text{Fe}_{16}^{3+}[\text{O}_{16}/(\text{OH})_{10}/(\text{SO}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) wurde in vier verschiedenen Ausbildungen beobachtet:

- in Jarositkrusten eingelagert als dunkelbraun bis rotbraun gefärbte, schalig bis dünnplattig ausgebildete, unter dem Lichtmikroskop im Kantenbereich durchscheinende Partikel mit glasig glänzenden Bruchflächen;
- als eigenständige pulverige, hellgelbe, gelbbraune bis dunkelbraune Krusten zusammen mit stark fehlgeordnetem Goethit und Anteilen von Jarosit;
- als Tropfsteine mit einem an der Oberfläche glatten, dunkelbraunen bis schwarzbraunen Stalaktiten im Kern, der von einem gelben bis gelblichbraunen, pulverigen, jarosithaltigen Überzug eingehüllt ist;
- als braune bis schwarzbraune Konkretionen, eingelagert in röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Schlämme. Die Konkretionen bilden zwei Formen aus, einerseits mit einem konzentrisch-schaligen Aufbau und einer glatten Oberfläche auf der eine dünne Jarositschicht abgeschieden ist, andererseits mit einer völlig irregulären Form ohne deutliche Abgrenzung zur phosphatischen Grundmasse. Beide Formen bestehen aus einem Gemisch von Schwertmannit und stark fehlgeordnetem Goethit.

Der Nachweis von Schwertmannit gestaltet sich insofern als schwierig, da das Mineral nahezu röntgenamorph vorliegt. Die Röntgendiffraktogramme sind gekennzeichnet durch sehr breite intensitätsschwache Reflexe, die auf einen hohen Untergrund aufgesetzt sind, wobei von den bei CORNELL & SCHWERTMANN (1996) publizierten d-Werten meist nur drei (bei ca. 2,53 Å, 1,96 Å und 1,51 Å) registriert werden (Abb. 1 oben). Ist außer Schwertmannit noch fehlgeordneter Goethit vorhanden, kann zusätzlich der Hauptreflex des

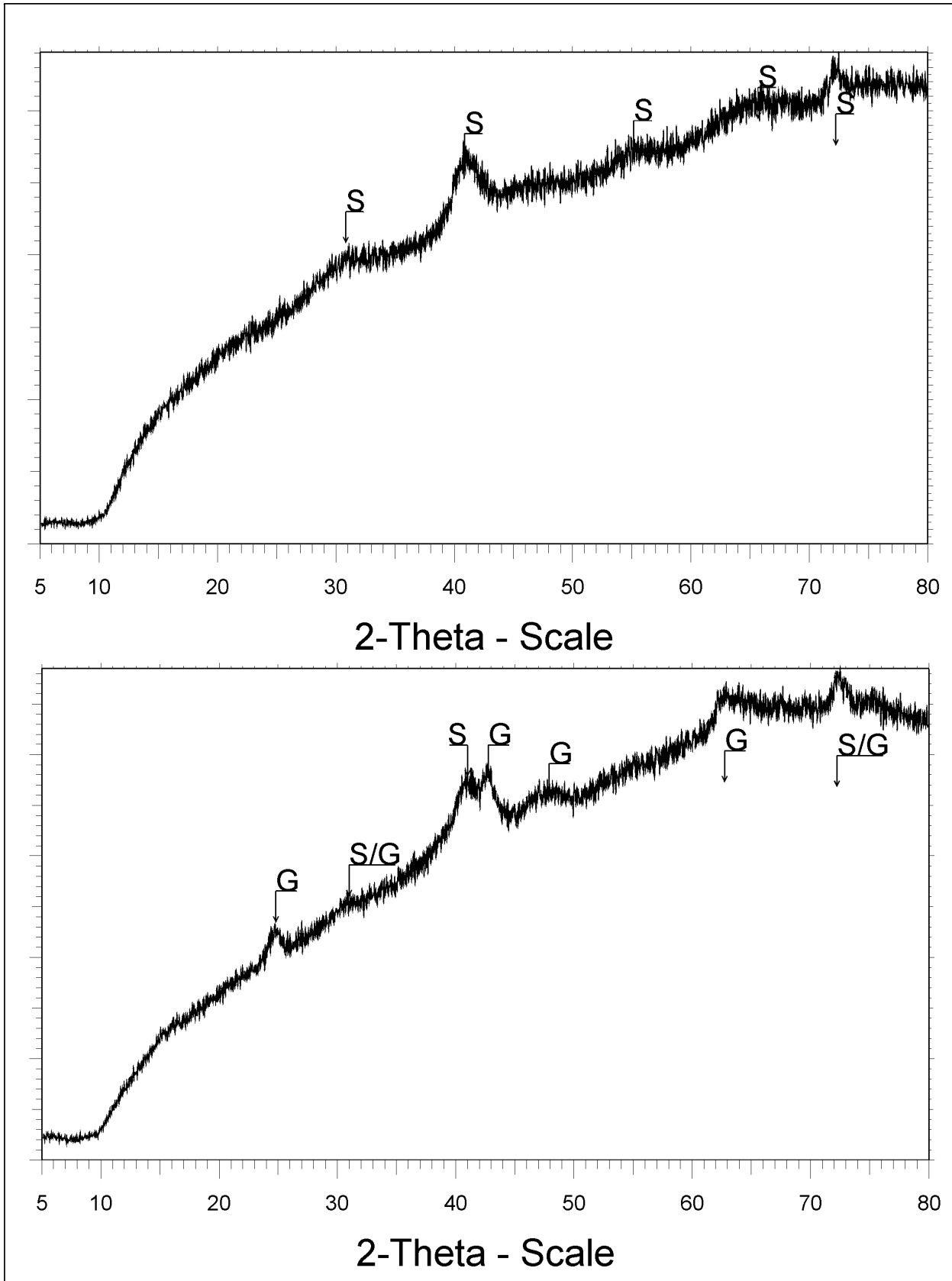


Abb. 1: Röntgendiffraktogramme von Schwertmannitproben. Im Bild oben das Diffraktogramm eines Schwertmannitstalaktiten, im Bild unten das Diffraktogramm einer Schwertmannitkonkretion mit Anteilen von stark fehlgeordnetem Goethit (S - Schwertmannit; G - Goethit).

Goethits bei ca. 4,18 Å und neben dem Hauptreflex des Schwertmannits der zweitstärkste Reflex des Goethits bei ca. 2,45 Å beobachtet werden (Abb. 1 unten).

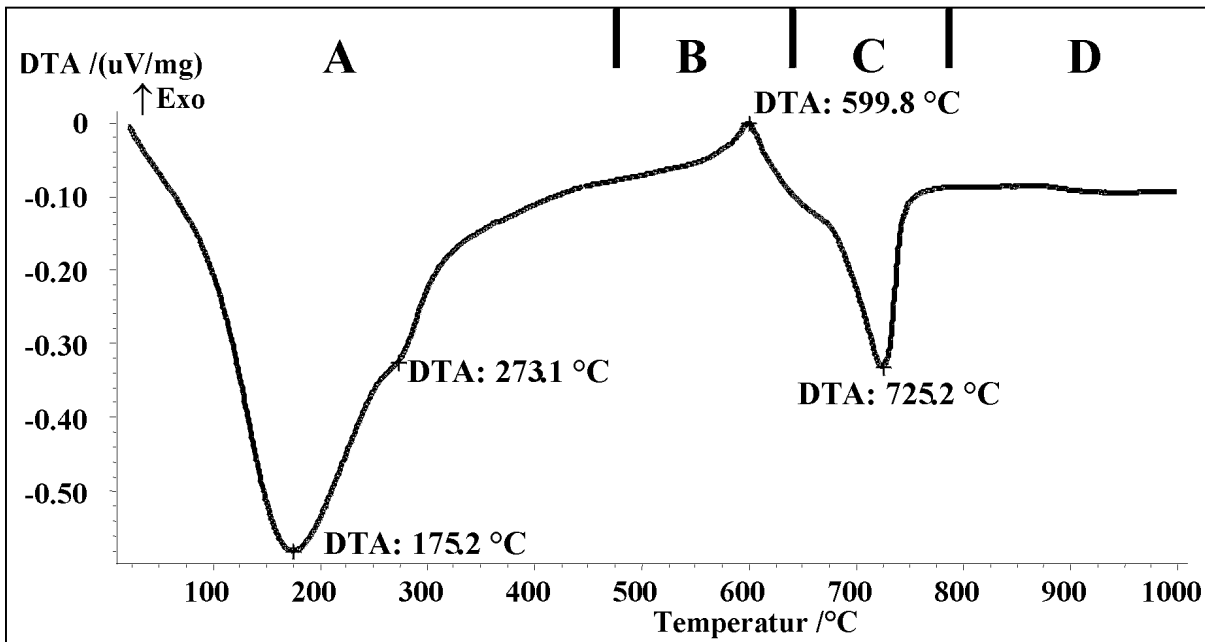


Abb. 2: DTA-Kurve einer Schwertmannitkonkretion (A - Dehydratation und Dehydroxylation; B - Hämatitbildung, wasserfreies Eisensulfat; C - Zersetzung des wasserfreien Eisensulfates; D - Bildung der Eisenphosphatphasen neben Hämatit).

Die Ergebnisse der ESMA-Analysen zeigen als Hauptelemente Eisen und Schwefel (Tab. 2). Auf diesem Wege kann Ferrihydrit ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, Formel nach CORNELL & SCHWERTMANN 1996), der als „6-line-Ferrihydrit“ ein ähnliches Röntgendiffraktogramm aufweist, ausgeschlossen werden. Bei einer Reihe von Proben wurden außerdem Anteile von Vanadium, Phosphor, Arsen und Chrom gefunden.

Tab. 2: Ergebnisse der ESMA-Untersuchungen an Schwertmannitproben aus der Grube „Morassina“ (Angaben in Masse-% und wasserfrei).

Erläuterungen zu Tabelle 2: n. n. - nicht nachweisbar; n. b. - nicht bestimmt; MV - Masseverlust Gesamtwasser (H_2O und OH-Gruppen); Mo 1a - Schwertmanniteinlagerung in einer Jarositkruste; Mo 2a-c und Mo 10b - Tropfsteinbildungen; Mo 4c und 7c - braune Schwertmannitkrusten; Mo 11a und 12b2 - Konkretionen.

	Mo 1a	Mo 2a	Mo 2b	Mo 2c	Mo 10b	Mo 4c	Mo 7c	Mo 11a	Mo 12b2
MgO	n. n.	n. n.	n. n.	0,99	n. n.	0,81	n. n.	n. n.	n. n.
Al ₂ O ₃	1,67	n. n.	0,80	1,14	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
SiO ₂	1,34	n. n.	0,45	0,35	n. n.	0,51	n. n.	n. n.	n. n.
P ₂ O ₅	2,07	1,14	1,40	8,24	3,68	4,72	6,02	4,33	3,90
SO ₃	18,66	15,86	17,81	17,77	15,36	14,07	16,25	13,83	14,70
K ₂ O	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,19	n. n.	n. n.	n. n.
V ₂ O ₅	7,65	n. n.	0,23	0,82	0,64	1,47	2,06	0,50	n. n.
Cr ₂ O ₃	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,37	n. n.	0,18	0,06	n. n.
Fe ₂ O ₃	68,60	83,00	78,63	70,69	79,41	78,23	73,78	81,00	81,40
As ₂ O ₃	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,53	n. n.	1,70	0,29	n. n.
MV	24,32	27,29	25,92	25,26	25,10	n. b.	24,03	24,55	24,99

Als weiteres Kriterium zur Identifizierung kann die thermische Charakteristik herangezogen werden (Abb. 2). Bis etwa 250 °C vollzieht sich die Dehydratation (DTA-Peak ca. 175 °C)

und daran anschließend sofort die Dehydroxylation bis ca. 500 °C. Letztere bildete keine deutliche Reaktion in der DTA-Kurve aus, sondern ist nur erkennbar am Masseverlust. Im Ergebnis kommt es zu einer Amorphisierung des Schwertmannites. Vom Reflexbild bleibt im Röntgendiffraktogramm nur der stärkste Peak als flache Bande mit einem Maximum bei ca. 2,5 Å erhalten. Bei ca. 600 °C ist in der DTA-Kurve eine schwache exotherme Reaktion zu beobachten. Diese Exothermie kennzeichnet die Bildung von Hämatit und wasserfreiem Eisensulfat (z. B. Mikasait, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3$). Beide Metaphasen konnten bei einer Temperung bis 625 °C röntgenographisch nachgewiesen werden. Das neugebildete Eisensulfat wird zwischen 625 °C und 760 °C (DTA-Kurve endotherme Reaktion mit ca. 725 °C) zersetzt, SO_3 wird frei. Als dominierende Hochtemperaturphase entsteht ab 760 °C Hämatit.

Die morphologische Ausbildung des Schwertmannits ist gekennzeichnet durch schalige bzw. sphäroidische, oft igelartige Kristallaggregate, die vor allem in den Krusten und Konkretionen gut zu beobachten sind (Taf. II, Bilder 1 - 3). In Inneren eines Stalaktiten wurden Aggregate faserförmiger Kristalle gefunden (Taf. III, Bild 1).

3.3. Giniit

In einer schalig ausgebildeten, aus nur Zehntelmillimeter mächtigen, grünlich-grauen, hellgelben und hellbraunen Schichten aufgebauten Kruste wurde Giniit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}[(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefunden. Die Oberflächen einzelner Schichten zeigen partiell einen glasigen Glanz und eine traubig-nierige Morphologie. Im untersuchten Material dominieren amorphe Phasen, denn das Röntgendiffraktogramm zeigt nur drei intensitätsschwache Reflexe auf einem hohen Untergrund (Abb. 3 oben). Vorhanden ist der charakteristische Doppelpeak des Jarosits mit d-Werten bei 3,11 Å und 3,08 Å. Zusätzlich wurde ein Reflex mit einem d-Wert bei 3,33 - 3,35 Å registriert, also in einem Bereich, in dem der Hauptreflex des Quarzes auftritt. Die Zuordnung zum Quarz war jedoch nicht eindeutig gegeben, da der zweitstärkste Reflex bei 4,26 Å, der in der Regel auch bei sehr geringen Quarzanteilen immer zu beobachten ist, nicht vorhanden war.

Tab. 3: Ergebnisse der ESMA-Untersuchungen der phosphatischen Verwitterungsprodukte aus der Grube „Morassina“ (Angaben in Masse-% und wasserfrei).

Erläuterungen zu Tabelle 3: n. n. - nicht nachweisbar; MV - Masseverlust Gesamtwasser (H_2O und OH-Gruppen); Mo 3a - röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Kruste; Mo 6a und c - Giniitkruste mit Anteilen einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase; Mo 11b, 12a-15a, 17a - röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Schlämme.

	Mo 3a	Mo 6a	Mo 6c	Mo 11b	Mo 12a	Mo 13a	Mo 14a	Mo 15a	Mo 17a
Al_2O_3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,35
SiO_2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,53	0,55	0,85
P_2O_5	23,24	26,51	18,28	23,90	28,99	22,48	28,40	32,63	24,82
SO_3	11,54	19,43	12,89	11,50	10,63	9,91	11,34	10,91	7,59
K_2O	n. n.	n. n.	0,06	n. n.	n. n.	n. n.	0,19	0,37	n. n.
V_2O_5	1,36	0,52	1,09	n. n.	0,53	0,78	1,17	0,55	0,34
Cr_2O_3	n. n.	0,06	n. n.	1,78	0,30	0,13	0,25	n. n.	n. n.
Fe_2O_3	58,08	52,99	67,68	58,24	58,91	66,69	56,59	54,18	62,25
CuO	3,54	n. n.	n. n.	2,89	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
As_2O_3	2,24	0,50	n. n.	1,69	0,64	n. n.	1,32	0,82	0,79
MV	30,82	27,88	28,01	32,32	30,56	30,41	29,51	31,44	30,67

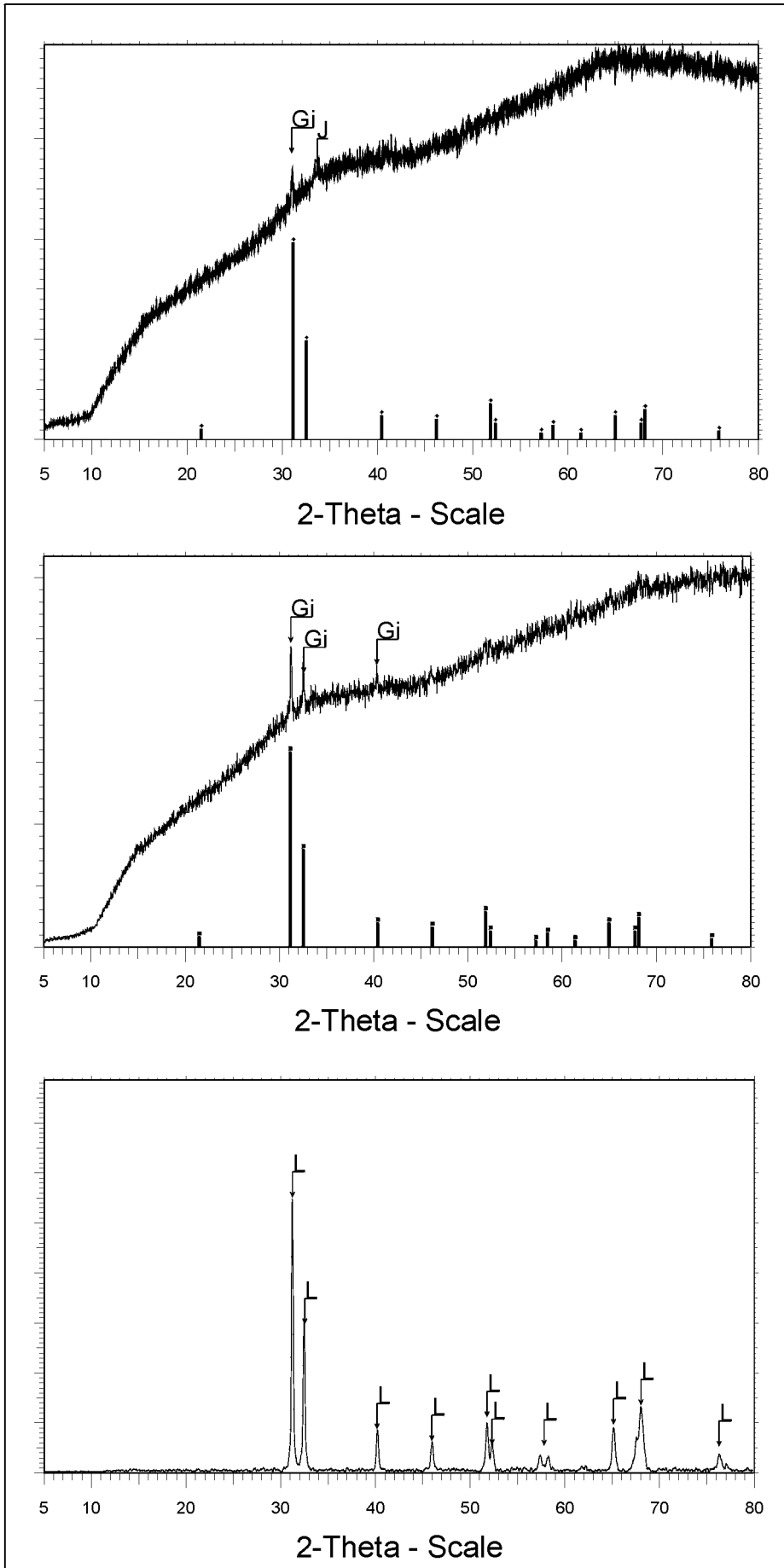


Abb. 3:

Röntgendiffraktogramme einer Giniitkruste mit Anteilen einer röntgenamorphem Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase.

Im Bild oben das Diffraktogramm des unbehandelten Ausgangsmaterials mit dem Giniithauptreflex (Gi) und den beiden Hauptreflexen des Jarosites (J).

Im Bild in der Mitte das Diffraktogramm nach einer thermischen Behandlung der Probe bis 265 °C mit drei Giniitreflexen (Gi).

Im Bild unten das Diffraktogramm nach einer thermischen Behandlung bis 400 °C, der Giniit ist vollständig dehydratisiert und es hat sich ein Eisen-Phosphat-Hydroxyd (Lipscombite, L) gebildet).

Bei der chemische Untersuchung konnten zwei Bereiche in der Probe ausgehalten werden. Es existieren lokale Anreicherungen von Jarosit, die durch hohe Eisen-, Schwefel- und Kaliumgehalte charakterisiert sind und in denen vereinzelt Aggregate von Jarositkristallen erkennbar sind. Der Hauptteil der Probe jedoch weist eine Dominanz der Phosphorgehalte gegenüber Schwefel auf (Tab. 3, Mo 6a und Mo 6c).

Die morphologische Ausbildung zeigt - ausgenommen einzelne Jarositaggregate - durchgängig gelartige Abscheidungen (Taf. III, Bild 2). Selbst der Jarosit präsentiert sich, wie bereits beschrieben, zu einem großen Anteil im gelartigen Zustand (Taf. I, Bild 4).

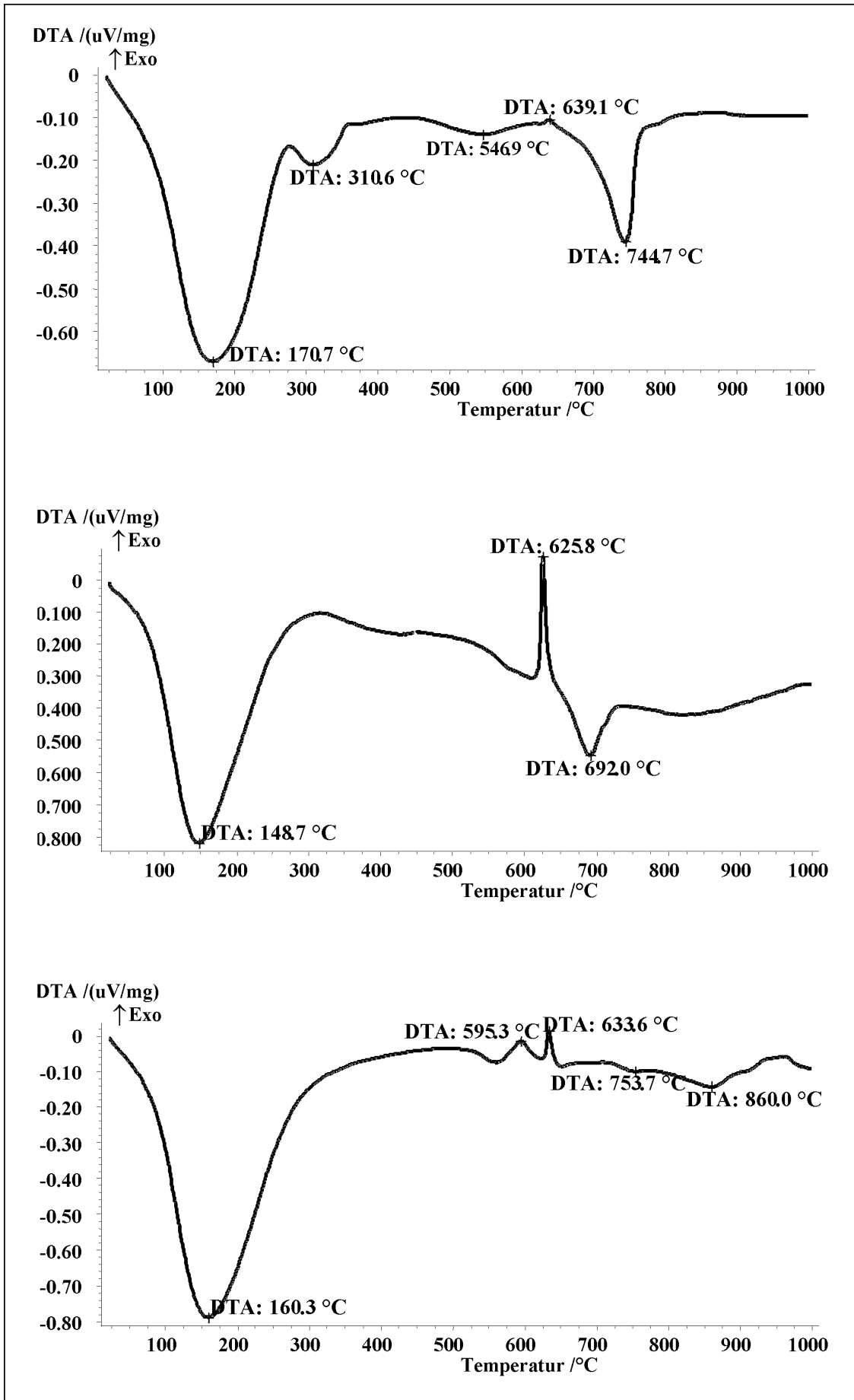
Die Identifizierung des Giniits und damit auch die Zuordnung des bei 3,33 - 3,35 Å vorhandenen Reflexes im Röntgendiffraktogramm erfolgte über die bei einer stufenweisen thermischen Behandlung nachweisbaren Metaphasenbildungen. Die Temperaturen wurden nach dem Verlauf der Reaktionen in der DTA-Kurve festgelegt (Abb. 4 oben).

Die Dehydratation der Giniitkrusten vollzieht sich zweistufig. Die erste Stufe ist bis ca. 265 °C (Maximum ca. 171 °C) abgeschlossen, die zweite Stufe zwischen 350 °C und 400 °C (Maximum ca. 311 °C). Nach der Temperung bis 265 °C liegen die Proben weiterhin im Wesentlichen röntgenamorph vor. Der Röntgenreflex bei 3,33 - 3,35 Å verstärkt sich und wird zu etwas niedrigeren Werten hin verschoben. Bei 3,20 Å sowie 2,59 Å entstehen zwei neue Reflexe (Abb. 3 Mitte). Diese Reflexfolge kann dem Mineral Giniit (KELLER 1980) zugeordnet werden. Nach der vollständigen Dehydratation bei ca. 400 °C wird als erste Metaphase ein Eisen-Phosphat-Hydroxid gebildet. Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 3 unten) entspricht mit einigen Abweichungen dem Mineral Lipscombit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{OH}/\text{PO}_4]_2$). Eine etwas bessere Anpassung ist für die Verbindung $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ gegeben (File 42-0329).

Zwischen ca. 400 °C und ca. 600 °C ist eine breite intensitätsschwache endotherme Reaktion (Maximum ca. 547 °C) zu beobachten, die in eine Exothermie (Maximum ca. 639 °C) übergeht (Abb. 4 oben). Beide Reaktionen können nicht dem Giniit der Ausgangsprobe zugeordnet werden, denn die dehydratisierte Metaphase des Giniits kann in den Röntgendiffraktogrammen sowohl bis zum Beginn der exothermen Reaktion (Temperung bis 575 °C) und auch nach deren Ablauf (Temperung bis 650 °C) nachgewiesen werden.

Neben der dehydratisierten Metaphase des Giniits kann nach der Temperung bis 575 °C die Bildung von wasserfreiem Eisensulfat (z. B. Mikasait, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3$) und einer nicht identifizierbaren weiteren unbekannt Phase mit der Reflexfolge rund 4,4 Å, 4,20 Å und 3,96 Å beobachtet werden. Nach der nächsten Temperungsstufe bei 650 °C entstehen wasserfreie Eisenphosphate in Form von Fe_3PO_7 und FePO_4 . Die Reflexe des Eisensulfats und der nicht identifizierbaren Phase werden partiell intensitätsstärker.

Abb. 4: DTA-Kurven von Phosphat-Phasen aus Krusten und Schlämmen. Im Bild oben DTA-Kurve einer Giniitkruste mit Anteilen einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase, in der Mitte DTA-Kurve einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit einer Exothermie, im Bild unten DTA-Kurve einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit zwei exothermen Reaktionen.



Nach Ablauf der letzten endothermen Reaktion in der DTA-Kurve bei rund 800 °C (Abb. 4 oben, Maximum bei ca. 745 °C) sind nur noch Fe_3PO_7 und FePO_4 und etwas Hämatit vorhanden. Es erfolgt die Dehydroxylation sowie die Zerstörung der „Lipscombit-Struktur“ der dehydratisierten Metaphase des Giniits, die Zersetzung des Eisensulfats und der unbekannt Phase. Bei 1 000 °C verbleiben als Hochtemperaturphasen Fe_3PO_7 und FePO_4 . Hämatit kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Als Nachweiskriterien für den Giniit können das Vorhandensein des Hauptreflexes bei 3,33 - 3,35 Å im thermisch unbehandelten Ausgangsmaterial, die Ausbildung der Hauptreflexfolge während der partiellen Dehydration und die Bildung der dehydratisierten Metaphase mit einer „Lipscombit-Struktur“ herangezogen werden. Dass im Ausgangszustand bereits Lipscombit vorliegt, ist wenig wahrscheinlich. Einerseits werden in der Dehydrationsphase sehr große Mengen an Wasser (zwischen 25 und 30 %) abgegeben und andererseits ist der Hauptreflex des Lipscombits (3,31 Å) in den ungetemperten Proben nicht nachweisbar.

Die in den Temperungsstufen bei 575 °C und 650 °C festgestellten Bildungen von wasserfreiem Eisensulfat, wasserfreien Eisenphosphaten und der unbekannt Phase mit der Reflexfolge rund 4,4 Å, 4,20 Å und 3,96 Å zeigen das Vorhandensein einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase neben Giniit an.

3.4. Röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen (Diadochit)

Die weiße bis hellgelbe oder gelblichweiße Grundmasse vieler Krusten, Tropfsteine und vor allem der Schlämme wird durch eine oder vermutlich auch mehrere röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen gebildet. In die Grundmasse eingelagert sind - wie bereits beschrieben - meist Jarosit, Giniit und vor allem dunkelbrauner Schwertmannit in Form von Konkretionen. Die Röntgendiffraktogramme zeigen in der Regel nur die intensitätsschwachen Reflexe der Beimengungen (Abb. 5).

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen sind hinsichtlich der Hauptelemente (Eisen, Phosphor, Schwefel) vergleichbar mit denen der Giniitkrusten. Es liegt eine Dominanz der Phosphorgehalte gegenüber Schwefel vor (Tab. 3, Mo 3a, 11b, 12a - 15a, 17a). Außerdem können partiell Kupfer, Arsen und Vanadium detektiert werden.

Die morphologische Ausbildung zeigt an den Oberflächen von Krusten und Tropfsteinen sowie an den Bruchflächen von Schlammaggregaten durchgängig gelartige Strukturen (Taf. III, Bild 3; Taf. IV, Bilder 1 - 2). Dabei sind zwischen den verschiedenen makroskopischen Bildungsformen keine Unterschiede festzustellen. Die genannten Einlagerungen unterscheiden sich zumeist deutlich von der Grundmasse.

Analog zur Vorgehensweise für die Identifizierung des Giniits wurde versucht durch die bei einer stufenweisen thermischen Behandlung nachweisbaren Metaphasenbildungen weitere Informationen zu gewinnen. Die Temperaturen wurden nach dem Verlauf der Reaktionen in der DTA-Kurve festgelegt. Als Beispiel wurde eine relativ reine Kruste mit einem geringen Anteil von Jarosit ausgewählt (Abb. 4 Mitte).

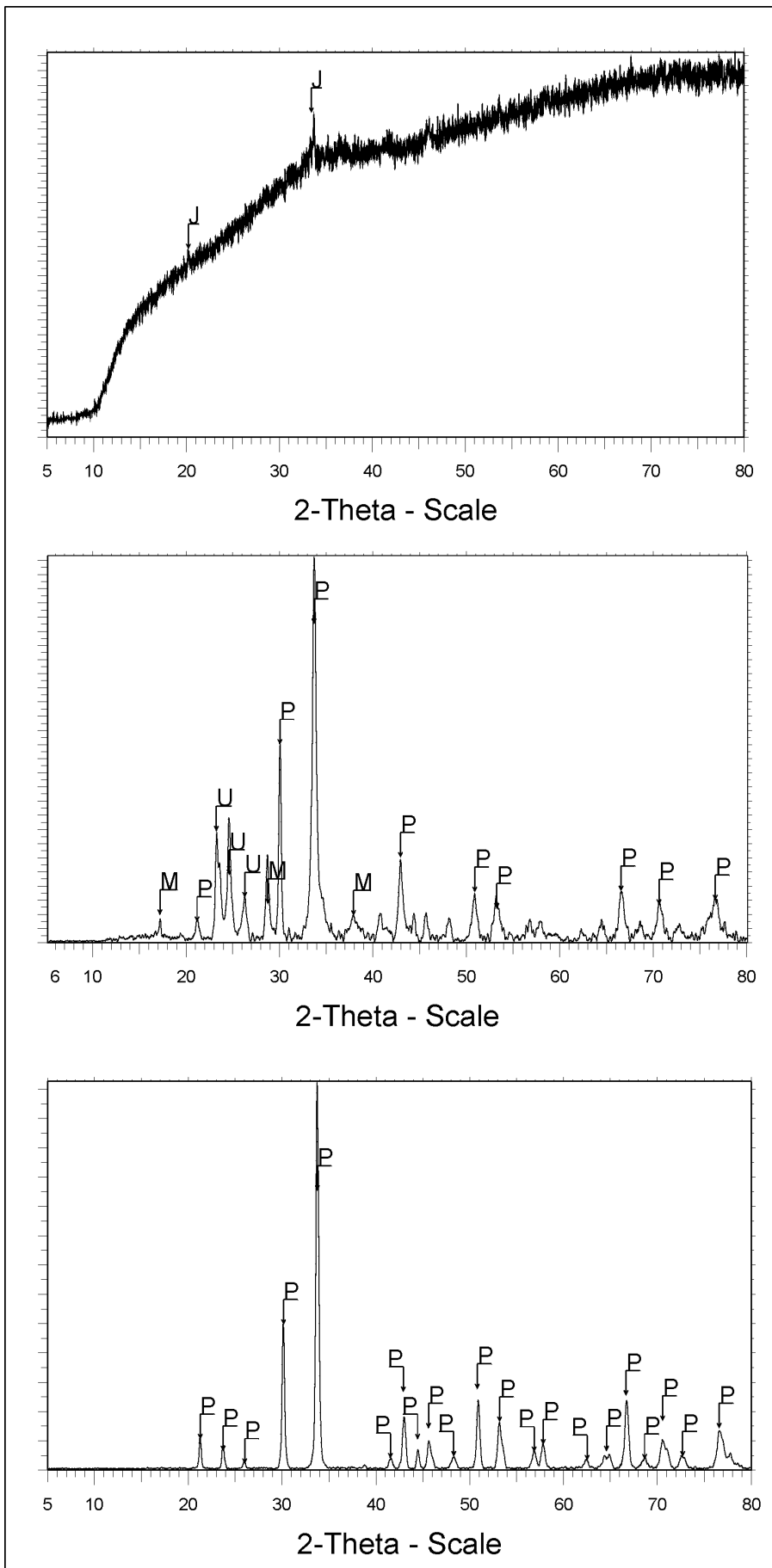


Abb. 5:

Röntgendiffraktogramme einer Kruste bestehend aus einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit einer exothermen Reaktion in der DTA-Kurve (vgl. Abb. 4, Mitte).

Im Bild oben das Diffraktogramm des unbehandelten Ausgangsmaterials mit den Hauptreflexen des Jarosits (J).

Im Bild in der Mitte das Diffraktogramm nach einer thermischen Behandlung der Probe bis 640 °C mit den Metaphasenbildungen (M - wasserfreies Eisensulfat, P - wasserfreie Eisenphosphate, U - unbekannte Phase mit der Reflexfolge 4,4 Å, 4,20 Å, 3,96 Å v. l. n. r.).

Im Bild unten das Diffraktogramm nach einer thermischen Behandlung bis 750 °C mit Eisenphosphatbildungen.

Bis ca. 300 °C vollzieht sich die Dehydratation des Materiales, das zu fast einem Drittel im lufttrockenen Zustand aus Wasser besteht (Tab. 3, Mo 3a). Im Röntgendiffraktogramm ergeben sich keine Veränderungen. Die Jarositreflexe werden weiterhin registriert. Die sich anschließende thermische Zersetzung des Jarosits ist, aufgrund des geringen Anteiles in der Probe, in der DTA-Kurve nicht erkennbar. Der röntgenamorphe Zustand der Matrix bleibt bis zu einer Temperung von 575 °C erhalten.

Zwischen 600 und 650 °C erfolgt eine intensitätsstarke exotherme Reaktion (Maximum ca. 626 °C), die den Ablauf von Kristallisationsreaktionen anzeigt. Es kommt zur Neukristallisation von wasserfreiem Eisensulfat (z. B. Mikasait, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3$), wasserfreien Eisenphosphaten in Form von Fe_3PO_7 und FePO_4 und einer nicht identifizierbaren unbekannt Phase mit der Reflexfolge rund 4,4 Å, 4,20 Å und 3,96 Å (Abb. 5 Mitte). Bei der unbekannt Phase könnte es sich um ein weiteres anders strukturiertes Eisenphosphat aber auch um ein Eisensulfat handeln. Die aus den Datenbanken zuordenbaren Röntgenfiles zeigen jedoch immer nur partielle Übereinstimmungen.

Nach Ablauf der endothermen Reaktion (Maximum 692 °C) bei ca. 750 °C werden in den Röntgendiffraktogrammen nur noch die kompletten Reflexbilder der beiden Eisenphosphate (Fe_3PO_7 und FePO_4) registriert, die auch als Hochtemperaturphasen bei 1000 °C erhalten bleiben (Abb. 5 unten).

Dieser grundsätzliche Verlauf der Phasenneu- und -umbildungen bei einer stufenweisen thermischen Behandlung kann - mit Abweichungen - bei fast allen Bildungen, die aus der oder den röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen bestehen, beobachtet werden. Über diese Verfahrensweise ist auch der phasenanalytische Nachweis in Gemischen neben anderen kristallisierten Phasen recht gut möglich. Aus den beobachteten Abweichungen im thermischen Verhalten der untersuchten Proben ergibt sich die Vermutung, dass verschiedene röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen existieren (Abb. 4). So zeigt z. B. die thermische Charakteristik eines nahezu weißen Schlammes (Tab. 3, Mo 15a) statt nur einer starken Exothermie zwei intensitätsschwache exotherme Reaktionen (Abb. 4 unten), die die Bildung von wasserfreiem Eisensulfat und der unbekannt Phase anzeigen, während die Kristallisation der Eisenphosphate erst später einsetzt.

Die Frage, welchem Mineral oder welchen Mineralen die gefundene(n) röntgenamorphe(n) Phase(n) als Vorstufe zugeordnet werden kann/können, ist schwer zu beantworten. Von Bedeutung ist hierbei schon, ob das Eisen-Sulfat und das Eisen-Phosphat in der Ausgangssubstanz nebeneinander als getrennte Phasen oder in einer „Struktur“ vereint vorliegen. Für das Letztere gibt es folgenden Argumente:

- Bei den REM-ESMA-Untersuchungen gibt es weder morphologisch noch chemisch Anhaltspunkte für eine Phasentrennung.
- Das Auftreten reiner wasserhaltiger Eisensulfate ist erfahrungsgemäß an die unmittelbare Nähe des Pyrits gebunden, was sich vor allem im Wachstum, z. B. von Melanterit direkt auf den Pyritoberflächen zeigt.

- Reine Eisensulfate sind sehr leicht wasserlöslich, kristallisieren bei der Probentrocknung schnell aus und sind dann röntgenographisch sehr gut nachweisbar.
- Aus wasserhaltigen Eisensulfaten bildet sich bei einer thermischen Behandlung sofort nach der Dehydration (ab ca. 300 °C) wasserfreies Eisensulfat und danach als Hochtemperaturphase Hämatit (PETKOVA & PELOVSKY 2001). Bei den untersuchten Proben entsteht das wasserfreie Eisensulfat erst zusammen mit den Eisenphosphaten. Hämatit wurde weder als Übergangs- noch als Hochtemperaturphase gefunden.
- Liegen eigenständige reine Phosphat-Phasen vor, können diese entweder bereits im Ausgangsmaterial oder durch ihre Metaphasenbildungen röntgenographisch nachgewiesen werden (Beispiel Giniitkruste).

Wenn die genannten Prämissen akzeptiert werden, kommen - von der chemischen Charakteristik her gesehen - nur die Minerale der Diadochit-Sarmientit-Gruppe (STRUNZ & NICKEL 2001) in Frage. Dass Diadochit ($\text{Fe}_2^{3+}[\text{OH}/\text{SO}_4/\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) als Tropfsteinbildung in den Alaunschiefergruben auftritt, ist allgemein von den Saalfelder Feengrotten bekannt und wird bereits von DEUBEL & NAUMANN (1929) beschrieben. Da in der genannten Gruppe Minerale vorhanden sind, in denen das Phosphat durch Arsenat substituiert ist (Sarmientit, Bukovskyt, Zykait), wird auch der festgestellte Arsenanteil interpretierbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch die anderen analysierten Elemente Kupfer und Vanadium dort eingebaut werden können. Der direkte röntgenographische Nachweis des Diadochits fehlt jedoch noch. Vielleicht kann bei weiteren Untersuchungen auch kristallisierter Diadochit gefunden werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Schwertmannit

Die anthropogene Bildung von Schwertmannit aus sauren Grubenwässern, wie sie im Zusammenhang mit dem Prozess der Oxidationsverwitterung des Pyrits und anderer Sulfiderze entstehen, ist zusammengefasst unter dem Begriff „acid mine drainage (AMD)“ vielfach in der Literatur beschrieben worden und bedarf deshalb keiner weiteren Diskussionen (z. B. BARHAM 1997, BIGHAM et al. 1990, 1994, 1996a, 1996b, MURAD & ROJIK 2003, ROSE & ELLIOTT 2000, YU & HEO 2001, YU et al. 1999).

Die Entstehung von Schwertmannit ohne den bergbaulichen Einfluss ist ebenfalls für einige Fundorte bekannt geworden. Beispielsweise in den Zillertaler Alpen als Fällungsprodukte in einem Bachbett, dessen Quellgebiet in einem pyrithaltigen Schiefer liegt (SCHWERTMANN et al. 1995), als Seebildung (See Matsuo-Goshikinuma, Japan; CHILDS et al. 1998), als Ausscheidungen an einem Quellaustritt (KAWANO & TOMITA 2001) und als Verwitterungsprodukt jungpaläozoischer Schiefer (GRAPES & HOSKIN 2002) jeweils in Verbindung mit der Oxidationsverwitterung pyrithaltiger Gesteine.

Nach SCHWERTMANN & FOJT (1996) stammt die erste Beschreibung des Schwertmannits von GLOCKER (1856), der in einem alten Bergbau bei Horni Udole (Tschechische Republik) braune Schwertmannit-Tropfsteine fand und diese chemisch analysierte. Als Glockerit wurde die Bildung in die „Elemente der Mineralogie“ (NAUMANN 1855) aufgenommen. Dieser Name wurde später wieder getilgt und 1994 nach einer erneuten Untersuchung des Materiales aus dem o. g. Bergbau mit modernen mineralogischen Methoden der Name Schwertmannit vorgeschlagen.

Tab. 4: Variabilität der chemischen Zusammensetzung des Schwertmannits für unterschiedliche z- und y-Werte berechnet aus der idealisierten Strukturformel nach CORNELL & SCHWERTMANN (1996): $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (Angaben in %).

Elementoxid	z = 2; y = 12, n = 10		z = 3; y = 10, n = 10		z = 3,5; y = 9, n = 10	
		Wasserfrei		wasserfrei		wasserfrei
Fe ₂ O ₃	74,03	88,86	71,46	84,16	70,24	82,01
SO ₃	9,28	11,14	13,43	15,82	15,41	17,99
OH	6,26	0	5,03	0	4,45	0
H ₂ O	10,43	0	10,06	0	9,90	0
Summe	100,00	100,00	99,98	99,97	100,00	100,00

Die vereinfachte und generalisierte Strukturformel des Schwertmannits lautet nach CORNELL & SCHWERTMANN (1996): $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $2z = 16 - y$ und $2 \leq z \leq 3,5$. Die daraus rechnerisch ableitbare Variabilität in der chemischen Zusammensetzung (Tab. 4) ist aber noch wesentlich größer, denn nach YU et al. (1999) kann z durchaus auch größer als 3,5 sein. Die Menge der Wassermoleküle kann ebenfalls unterschiedlich sein. Sie wird in der idealisierten Formel nach STRUNZ & NICKEL (2001) mit 10 angesetzt. YU et al. (1999) geben z. B. für ihre untersuchten Proben Werte zwischen 8,17 und 8,62 (halbe Elementarzelle) an.

Schwertmannit entsteht nach CORNELL & SCHWERTMANN (1996) durch Sulfateinbau in die Struktur des Mineralen Akaganeit. Die generalisierte Strukturformel des Akaganeits lautet nach CORNELL & SCHWERTMANN (1996) $\beta\text{-FeOOH}$. Das Eisen liegt in oktaedrischer Koordination vor und bildet Doppelketten. Durch die Verknüpfung der Doppelketten entsteht eine Tunnelstruktur mit einer schwachen Bindung. Die Stabilisierung dieser Struktur erfolgt in der Regel durch den Einbau von Chlorid-Ionen. Die Mineralformel lautet dann $\text{Fe}_8(\text{OH},\text{O},\text{Cl})_{17}$. Wird nun anstelle von Chlor als Anion Sulfat eingebaut entsteht Schwertmannit. Dabei wird die Struktur verzerrt, so dass die Reflexe im Röntgendiffraktogramm stark verbreitert erscheinen und der stärkste Reflex des Akaganeites bei ca. 7,4 Å in den Röntgendiffraktogrammen nicht mehr registriert wird.

BIGHAM et al. (1991) beschreiben, dass das Sulfat durch Selenat, Arsenat und Chromat ersetzt werden kann. So ist z. B. eine Arsenatform des Schwertmannits als Pitticit bekannt geworden. Diese ist jedoch bei STRUNZ & NICKEL (2001) nicht als eigenständiges Mineral verzeichnet. Pitticit soll als Seltenheit in der linken Quellgrotte der Feengrotten gefunden worden sein, konnte jedoch bei den neueren Untersuchungen von RÜGER et al. (1995) nicht nachgewiesen werden. REGENSPURG & PEIFFER (2000) konnten die Substitution von Sulfat durch Arsenat (bis 8 %) und Chromat (bis 16 %) an natürlichen und synthetischen Schwertmanniten durch Laborversuche nachweisen, wobei ein Teil der beiden Elemente

auch adsorptiv an der Oberfläche gebunden vorlag. RÜDE et al. (2000) ermittelten in den natürlichen Schwertmannitabscheidungen des Rötzbaches im Zillertal (SCHWERTMANN et al. 1995) Arsenwerte bis zu 1550 ppm. Als Bindungsform wird eine Oberflächenkomplexierung angegeben. Nach den Untersuchungen von FUKUSHI et al. (2004) wird das Arsen nur dann durch Oberflächenkomplexierung gebunden, wenn bereits gefällter Schwertmannit gelöstes Arsen aus dem Wasser eliminiert. Ist Arsen während der Schwertmannitfällung verfügbar, kommt es zum Einbau in die Struktur. Nach CHILDS et al. (1998) kann auch Vanadat neben Arsenat die Positionen von Sulfat in der Struktur einnehmen. WINLAND et al. (1991) haben in schwertmannithaltigen Fällungsprodukten auch Phosphoranreicherungen nachgewiesen, bringen diese jedoch mit der Anwesenheit von Strengit ($\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in Verbindung.

Aus den in Tab. 1 zusammengefassten Ergebnissen der ESMA-Untersuchungen ausgewählter Schwertmannitproben aus der Grube „Morassina“ ergeben sich für die Hauptelemente Eisen und Schwefel im Vergleich mit den in Tab. 4 berechneten Daten für den wasserfreien Zustand bei den meisten Proben deutliche Abweichungen. Einerseits zeigen die zum Teil niedrigen Fe_2O_3 -Gehalte an, dass der z-Wert größer als 3,5 sein sollte. Andererseits reichen die SO_3 -Anteile für z-Werte größer als 3,5 nicht aus. Die Abweichungen sind in jenen Proben am größten, in denen neben Eisen und Schwefel weitere Elemente wie Vanadium und Phosphor in deutlichen Gehalten, aber auch Arsen und Chrom in geringen Anteilen gefunden wurden. Es ist anzunehmen, dass die neben Schwefel und Eisen in den Proben der „Morassina“ analysierten Elemente in die Struktur des Schwertmannits eingebaut sind. Damit würden außer der Arsenform (Pitticit) zumindest noch eine vanadium- und phosphorhaltige Form des Schwertmannits existieren. Der korrekte Nachweis hierfür kann allerdings nur an definitiv reinen Proben geführt werden, d. h., es muss ausgeschlossen werden können, dass neben dem Schwertmannit eigenständige Phosphor- oder Vanadiumphasen vorhanden sind. Ein grundsätzliches Argument hierfür ergibt sich aus den REM-ESMA-Untersuchungen, die weder morphologisch noch chemisch Anhaltspunkte dafür liefern, dass in den untersuchten Präparaten Differenzierungen auftreten, die auf weitere Phasen hinweisen.

Bei den phosphorhaltigen Schwertmanniten wurde versucht, über die Metaphasenbildung bei einer stufenweisen thermischen Behandlung die Anwesenheit von kristallinen und amorphen Phosphatphasen auszuschließen. Alle untersuchten Schwertmannite zeigen ein analoges thermisches Verhalten bei gleichen weiteren mineralogischen Merkmalen:

- Ist Goethit neben Schwertmannit vorhanden, ist Hämatit als Übergangsphase bereits nach dessen Dehydroxylation ab ca. 330 °C zu beobachten.
- Ist kein Goethit vorhanden, wird Hämatit als Übergangsphase erst nach Ablauf der exothermen Reaktion (Maximum bei ca. 600 °C, Abb. 2) vor Beginn der Zersetzung des wasserfreien Eisensulfates gebildet.
- Bei keiner der Temperungsstufen konnte die für das Vorhandensein von Giniit charakteristische Übergangsphase mit der „Lipscombit-Struktur“ nachgewiesen werden.

- Es fehlt in allen Temperungsstufen die unbekannte Übergangsphase, die das Vorhandensein der röntgenamorphen Eisen-Sulfat-Phosphat-Phase anzeigt.
- Eisenphosphate als Übergangs- bzw. Hochtemperaturphasen entstehen immer erst nach der kompletten thermischen Zersetzung der Sulfatkomponente aus der Schwertmannitstruktur. Bei Anwesenheit der röntgenamorphen Eisen-Sulfat-Phosphat-Phase sind diese bereits vor dieser Reaktion deutlich nachweisbar.

Insbesondere das zuletzt genannte Merkmal wird als sicherer Hinweis darauf gewertet, dass der in die Struktur eingebaute Phosphor zusammen mit dem Schwefel thermisch freigesetzt wird und erst dann für die Bildung einer eigenständigen Phase zur Verfügung steht. Aus den ESMA-Analysen ergibt sich hierfür insofern eine Bestätigung, dass zumindest in einigen Proben mit einem deutlichen Schwefeldefizit dieses durch den Phosphoranteil ausgeglichen werden kann.

Vor allem in den Schwertmannitkonkretionen der Schlämme und in den Tropfsteinbildungen ist neben Schwertmannit zumeist auch Goethit nachweisbar. Die Bildung des Goethits kann mit einer Alterung des Schwertmannits zu Goethit durch Sulfatfreisetzung aus der Struktur erklärt werden (BIGHAM 2000, BIGHAM et al. 1996b, CHILDS et al. 1998, GRAPES & HOSKIN 2002, MURAD et al. 1994, PEIFFER et al. 2000). In diesem Zusammenhang entsteht sofort die Frage nach einer adsorptiven Bindung des Phosphors an den Goethit (TORRENT et al. 1991, 1992). Nach den Ergebnissen der ESMA-Analysen des Goethits ist das nicht anzunehmen, da die Phosphorgehalte gegenüber dem Schwertmannit in gleichen Proben drastisch reduziert sind.

Für den vanadiumhaltigen Schwertmannit war es leider nicht möglich, analoge Untersuchungen durchzuführen, da nicht ausreichende Mengen für eine stufenweise thermische Behandlung isoliert werden konnten. Hinsichtlich der Hochtemperaturphasenbildung wurde jedoch festgestellt, dass im Unterschied zu den vanadiumfreien Schwertmanniten außer Hämatit auch ein Eisen-Vanadium-Oxid (FeVO_4) bei 1 000 °C entsteht. Die Möglichkeit der Platznahme von Vanadat neben Arsenat in den Positionen des Sulfats in der Schwertmannitstruktur wird von CHILDS et al. (1998) beschrieben. Vergleicht man jedoch die chemische Zusammensetzung der vanadiumhaltigen Probe (Tab. 1, Mo 1a) mit der Idealformel (Tab. 4), so fällt auf, dass der Sulfatanteil als voll besetzt angesehen werden kann, während ein starkes Eisendefizit vorliegt, so dass hier eher ein kationischer Einbau anstelle von Eisen (beide Elemente haben einen ähnlichen Ionenradius) anzunehmen ist.

Die Herkunft der im Zusammenhang mit den Schwertmannitproben analysierten Elemente Arsen, Chrom und Vanadium ist auf die hohen Gehalte an Spurenelementen im Alaunschiefer zurückzuführen, die bei der Verwitterung freigesetzt und dann in die neu entstehenden Sekundärminerale eingebaut werden. Von RÜGER et al. (1995) publizierte Analysendaten aus verschiedenen Quellen zeigen Werte bis fast 1000 ppm Vanadium, für Arsen werden 33 ppm angegeben. Nach LEUTWEIN (1951) liegt der Mittelwert für Vanadium in den Alaun- und Kieselschiefern des Schwefelloches („Morassina“,

Schmiedefeld) bei 400 ppm. Arsen wurde nicht analysiert. Bei der Oxidation der Sulfide werden weitere Spurenelemente frei. Als Phosphorlieferant sind die in den silurischen Schiefen des Thüringisch-Vogtländischen Schiefergebirges weit verbreiteten Phosphoritkonkretionen anzusehen, in denen ebenfalls Spurenelemente angereichert sind (FREYER & TRÖGER 1959, RÖSLER 1961).

4.2. Phosphat-Phasen

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass in den Proben verschiedene wasserhaltige Phosphate enthalten sind, die partiell kristallin, aber zum großen Teil im röntgenamorphen Zustand vorliegen. Der Nachweis und die Differenzierung zwischen diesen Phasen gestaltet sich entsprechend schwierig, da eine röntgenographische Identifizierung nur für die als Giniit ausgewiesenen Bildungen möglich ist. Auch für eine Differenzierung oder Klassifizierung der Phosphatphasen nach chemischen Kriterien mittels ESMA sind keine Ansatzpunkte erkennbar. Vom häufig eingelagerten Schwertmannit ist, abgesehen von der deutlich anderen Morphologie, eine chemische Unterscheidung durch die Phosphor-Schwefel-Verhältniszahl möglich. Während die analysierten Schwertmannite Phosphor-Schwefel-Verhältniszahlen von 0,07 bis ca. 0,5 aufweisen, liegen die Verhältniszahlen der Phosphat-Phasen zwischen rund 1,3 und 3,2.

Aus der Kombination von Thermoanalyse (Abb. 4), stufenweiser thermischer Behandlung und Ermittlung der Metaphasen sowie Hochtemperaturphasen ergibt sich eine Möglichkeit, drei Gruppen von Phosphat-Phasen zu unterscheiden (Tab. 5, Anh.):

1. Giniit, eindeutig röntgenographisch nachweisbar an Hand des Hauptreflexes bei 3,33 - 3,35 Å in der Ausgangsprobe und nach deren Dehydratation erkennbar an der bis ca. 640 °C stabilen Metaphase eines Eisen-Phosphat-Hydroxides mit einer dem Lipscombit ähnlichen Struktur; Als Typusprobe gilt die in Abb. 4 oben und Tab. 3 dokumentierte Giniitkruste mit der Bezeichnung Mo 6a.
2. röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit einer exothermen Reaktion in den DTA-Kurven, die den amorphen Zustand bis ca. 600 °C beibehält; Nach einer starken Kristallisationsreaktion (Exothermie mit einer Maximumtemperatur bei ca. 626 °C) entstehen als Metaphasen wasserfreies Eisensulfat, wasserfreie Eisenphosphate (FePO_4 , Fe_3PO_7) und eine unbekannte Phase. Als Hochtemperaturphase bei 1 000 °C dominiert Fe_3PO_7 . Als Typusprobe gilt die in Abb. 4 Mitte und Tab. 3 dokumentierte amorphe Kruste mit der Bezeichnung Mo 3a.
3. röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit zwei exothermen Reaktionen in den DTA-Kurven, die den amorphen Zustand bereits unterhalb von 500 °C teilweise verliert und zwei Kristallisationsreaktionen (Maximumtemperaturen der exothermen Reaktionen bei ca. 595 °C und 634 °C) aufweist; Es entstehen als Metaphasen nach der ersten Exothermie wasserfreies Eisensulfat und eine unbekannte Phase. Nach der zweiten Exothermie kommt ein wasserfreies Eisenphosphat (FePO_4) hinzu. Wasserfreies Eisensulfat bleibt teilweise bis ca. 800 °C erhalten. Als Hochtemperaturphase bei

1000°C liegen FePO_4 und Fe_3PO_7 gleichermaßen vor. Als Typusprobe gilt der in Abb. 4 unten und Tab. 3 dokumentierte amorphe Schlamm mit der Bezeichnung Mo 15a.

Mit Sicherheit ist davon auszugehen, dass die drei Phasen in Mischungen gemeinsam auftreten können. Das gilt auch für die als Typusproben angegebenen. So kann in der Typusprobe des Giniits die röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase der Gruppe 2 durch Metaphasenbildungen nachgewiesen werden, die nicht aus dem Giniit entstehen können. Die thermische Charakteristik der dritten Gruppe ist durchaus auch anders interpretierbar. So könnte es sich hier auch um zwei nebeneinander existierende Phasen handeln. Einerseits um die Phase der Gruppe 2 (Exothermie um 630 °C) und eine zweite Phase mit der Exothermie um 600 °C. Die Temperaturangaben für die jeweilige Gruppe beziehen sich immer auf die Typusproben und können bei anderen Proben der gleichen Gruppe abweichen. Auch konnten nicht alle untersuchten Proben zwanglos in die oben genannten Gruppen eingeordnet werden.

Die Zuordnung der röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen zu den Mineralen der Diadochit-Sarmientit-Gruppe kann im Wesentlichen nur aus der chemischen Zusammensetzung abgeleitet werden und ergibt sich letztendlich als Analogieschluss aus den in der Literatur beschriebenen Bildungen von Diadochit ($\text{Fe}_2^{3+}[\text{OH}/\text{SO}_4/\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) der Saalfelder Feengrotten (DEUBEL & NAUMANN 1929, RÜGER et al. 1995). Während DEUBEL & NAUMANN (1929) entsprechend der damaligen Möglichkeiten auch nur auf die chemische Zusammensetzung verweisen können, stand RÜGER et al. (1995) kristalliner Diadochit zur Verfügung, der röntgenographisch identifiziert werden konnte. Die Hauptmenge des Diadochites der Saalfelder Feengrotten liegt jedoch auch amorph vor. RÜGER et al. (1995) zweifeln allerdings aufgrund der Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung an der Identität der amorphen und der kristallinen Varietät. Nach PEACHOR et al. (1999) sowie STRÜBEL & ZIMMER (1982) wurde die amorphe Varietät früher als „Geldiadochit“ oder „Diadochit“ bezeichnet, während die kristalline Varietät unter der Bezeichnung „Destinezit“ beschrieben wird. Bei STRUNZ & NICKEL (2001) ist „Destinezit“ als Mineral aus der Nomenklatur gestrichen. Auch in der Arbeit von PEACHOR et al. (1999) wird ausgeführt, dass die Identität beider Varietäten bisher als nicht bewiesen gilt. Außerdem wird darauf hingewiesen, dass das amorphe Material eine sehr starke Variabilität der chemischen Zusammensetzung auch innerhalb des gleichen Fundortes aufweist. Was die Bildung betrifft, gibt es wiederum einen eindeutigen Zusammenhang zur Oxidationsverwitterung primärer Sulfiderze, wobei viele der Funde an bergbauliche Hinterlassenschaften gebunden sind (z. B. MATSUBARA et al. 1999, NRIAGU & MOORE 1984, WITZKE & RÜGER 1998).

Um die mineralogische Zuordnung der Phosphat-Phasen der Grube „Morassina“ weiter zu präzisieren, wurden zwei Vergleichsproben aus den Saalfelder Feengrotten (Sammlung des Museums für Mineralogie und Geologie Dresden) in die Untersuchungen einbezogen. Beide Proben waren unter der Bezeichnung Orthodiadochit (Fundort Diadochithöhle) katalogisiert. Es handelte sich um dunkelgelbe bis dunkelbraune, glasig glänzende

Bruchstücke, die zum Teil nierig-traubig ausgebildet waren bzw. Stalaktitenform zeigten (Taf. IV, Bild 3).

In beiden Proben wurden Giniit und die röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfatphase der Gruppe 2 nachgewiesen. Das thermische Verhalten ist nicht völlig identisch mit der Giniitkruste aus der „Morassina“ (Tab. 5, Anh.). Bei den Hochtemperaturphasen wird zusätzlich Hämatit beobachtet, was eventuell auf das Vorhandensein von amorphen Eisen-Oxid/-Hydroxid-Phasen oder auch Schwertmannit in den Ausgangsproben hindeutet.

In Tab. 6 sind die Ergebnisse der ESMA-Analysen im Vergleich mit den Typusproben der „Morassina“ und der theoretischen Zusammensetzung des Diadochits nach PEACHOR et al. (1999) zusammengestellt. Berechnet man die Verhältniszahl von P_2O_5 zu SO_3 so fällt auf, dass alle Proben der „Morassina“ und auch der Feengrotten einen deutlichen Phosphorüberschuss aufweisen und dass eine enorm große chemische Variabilität vorhanden ist. Aus den von PEACHOR et al. (1999) publizierten Daten realer kristalliner Diadochite von verschiedenen Fundorten weltweit können Verhältniszahlen von 0,8 bis 1,02 berechnet werden. Die Verhältniszahlen der von MATSUBARA et al. (1999) dokumentierten Analysen liegen bei Werten von 0,84 bis 0,86. Damit befinden sich diese Proben im Bereich der theoretischen Zusammensetzung.

Tab. 6: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Phosphat-Phasen aus der Grube „Morassina“ und den Saalfelder Feengrotten mit der theoretischen chemischen Zusammensetzung des Diadochites (Formel nach PEACHOR et al. 1999; $Fe_2^{3+}[OH/SO_4/PO_4] \cdot 6H_2O$, alle Angaben in Masse-% und wasserfrei).

Erläuterungen zu Tabelle 6: n. n. - nicht nachweisbar; VHZ - Verhältniszahl von P_2O_5/SO_3 ; Mo 6a - Giniit mit Anteilen einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase; Mo 3a - röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit einer Exothermie; Mo 15a - röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit zwei exothermen Reaktionen; Dia 1, Dia 2 - Vergleichsproben der Saalfelder Feengrotten.

	Mo 6a	Mo 3a	Mo 15a	Dia 1	Dia 1	Dia 2	Dia 2	Diadochit nach PEACHOR et al. (1999)
SiO ₂	n. n.	n. n.	0,55	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
P ₂ O ₅	26,51	23,24	32,63	25,43	29,88	35,05	37,57	22,84
SO ₃	19,43	11,54	10,91	19,70	23,57	10,92	12,07	25,76
K ₂ O	n. n.	n. n.	0,37	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
V ₂ O ₅	0,52	1,36	0,55	0,27	n. n.	n. n.	0,09	
Cr ₂ O ₃	0,06	n. n.	n. n.	0,09	n. n.	n. n.	0,23	
Fe ₂ O ₃	52,99	58,08	54,18	54,51	45,70	53,27	49,66	51,40
CuO	n. n.	3,54	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
As ₂ O ₃	0,50	2,24	0,82	n. n.	0,85	0,76	0,38	
VHZ	1,36	2,01	2,99	1,29	1,27	3,21	3,11	0,89

Eine Erklärung für den Phosphorüberschuss wäre, dass in allen Proben der „Morassina“ und der Feengrotten freies, amorphes wasserhaltiges Eisenphosphat vorhanden ist, das nur in einzelnen Bereichen bereits zu Giniit kristallisieren konnte und deshalb nur partiell nachweisbar ist. Ein interessanter Hinweis hierzu findet sich bei WALENTA (1997), der einen Fund von röntgenamorphem „sulfatfreien Diadochit“ als rotbraune Krusten aus der Grube Clara beschrieben hat. Mittels ESMA wurden Eisen und Phosphor als Hauptelemente (neben Ca, As, K, Ba und Cu) analysiert, Schwefel fehlte. Vielleicht handelt es sich bei dem

von WALENTA (1997) beschriebenen „sulfatfreien Diadochit“ um eben dieses vermutete amorphe wasserhaltige Eisenphosphat in reiner Form.

Danksagung

Für die Unterstützung bei der Durchführung der analytischen Arbeiten danken die Autoren ganz herzlich den Kolleginnen und Kollegen folgender Einrichtungen und Firmen: TU Bergakademie Freiberg; Institut für Keramik, Glas und Baustofftechnik; Ingenieurbüro IAF Radioökologie Dresden; Boden- und Grundwasserlabor Dresden (BGD); Staatliche Naturhistorische Sammlungen Dresden, Museum für Mineralogie und Geologie.

Literatur

- BARHAM, J. R. (1997): Schwertmannite. A unique mineral, contains a replaceable ligand, transforms to jarosites, hematites, and/or basic iron sulfate. - *J. Mater. Res.*, **12**: 2751 - 2758.
- BIGHAM, J. M. (2000): Linkages between the mineralogy and geochemistry of acid sulfate waters. - In: RAMMLMAIR, D. et al. (Eds.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*, **1**: 17 - 19; Rotterdam, Brookfield (A. A. Balkema).
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., PFAB, G. (1996a): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. - *Applied Geochemistry*, **11**: 845 - 849; Amsterdam.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L., WOLF, M. (1996b): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2111 - 2121; New York, London.
- BIGHAM, J. M., CARLSON, L., MURAD, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. - *Mineralogical Magazine*, **58**: 641 - 648; London.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L., MURAD, E. (1991): A poorly crystallized oxyhydroxysulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. - In: STÖRR, M. et al. (Eds.): *Proc. 7th Euroclay Conf.*, **1**: 95; Dresden.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L., MURAD, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 2743 - 2758; New York, London.
- CHILDS, C. W., INOUE, K., MIZOTA, C. (1998): Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. - *Chemical Geology*, **144**: 81 - 86; Amsterdam.
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. (1996): *The iron oxides*. - Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (VCH Verlagsgesellschaft mbH).
- DEUBEL, F. & NAUMANN, E. (1929): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern. - Lieferung 301, Blatt 3181 Gräfenthal (2. Auflage); Berlin.
- FREYER, G. & TRÖGER, K. A. (1959): Über Phosphoritknollen im Vogtländisch-Ostthüringischen Silur. - *Geologie*, **8** (2): 168 - 188; Berlin.
- FUKUSHI, K., SATO, T., YANASE, N., MINATO, J., YAMADA, H. (2004): Arsenate sorption on schwertmannite. - *American Mineralogist*, **89**: 1728 - 1734; Menasha, Wisconsin.
- GLOCKER, E. F. (1856): Über den sulfatischen Eisensinter von Obergrund bei Zuckmantel. - *Acta Nova Leopoldina Carolina*, **XXXVI**: 190 - 220; zitiert in SCHWERTMANN & FOJT (1996).
- GRAPES, R. H. & HOSKIN, P. W. O. (2002): Goethite, ferrihydrite, schwertmannite and the formation of iron ore deposits. - *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy* **14** (1): 58; Stuttgart.
- KAWANO, M. & TOMITA, K. (2001): Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. - *American Mineralogist*, **86**: 1156 - 1165; Menasha, Wisconsin.

- KELLER, P. (1980): Giniit, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}[(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{OH})_2/(\text{PO}_4)_4]$, ein neues Mineral aus dem Pegmatit von Sandamab bei Usakos, Namibia. - N. Jb. Miner. Mh., **2**: 49 - 56; Stuttgart.
- KÖHLER, S. & SCHMITZ, S. (1995): Minerale des Schaubergwerkes „Morassina“. - unveröffentlichter Arbeitsbericht, TU Bergakademie Freiberg 06. 10. 1995; Freiberg.
- LEUTWEIN, F. (1951): Geochemische Untersuchungen an den Alaun- und Kieselschiefern Thüringens. - Arch. Lagerstättenforsch., **82**: 1 - 45; Berlin.
- MATSUBARA, S., MIYAWAKI, R., IWANO, S. (1999): Diadochite from the Hinomaru-Nako Mine, Yamaguchi Prefecture, Japan. - Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C, **25**: 51 - 57; Tokyo.
- MÜLLER, K. (1994): Das Schaubergwerk Morassina im Schwefelloch bei Schmiedefeld. - Gemeinde Schmiedefeld, 3. Auflage.
- MURAD, E. & ROJIK, R. (2003): Iron-rich precipitates in a mine drainage environment. Influence of pH on mineralogy. - American Mineralogist, **88**: 1915 - 1918; Menasha, Wisconsin.
- MURAD, E., SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M., CARLSON, L. (1994): Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulfate waters. - In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, American Chemical Society, ACS Symposium Series, **550**: 190 - 200; Washington, D. C..
- NAUMANN, C. F. (1855): Elemente der Mineralogie. - 4. Auflage; Leipzig (Verlag W. Engelmann), zitiert in SCHWERTMANN & FOJT (1996).
- NRIAGU, J. O. & MOORE, P. B. (1984): Phosphate Minerals. - Berlin, Heidelberg, New York (Springer Verlag).
- PEACHOR, D. R., ROUSE, R. C., COSKREN, T. D., ESSENE, E. J. (1999): Destinezite ("Diadochite"), $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Its crystal structure and role as a soil mineral at Alum Cave Bluff, Tennessee. - Clays and Clay Minerals, **47**: 1 - 11; New York.
- PEIFFER, S., PEINE, A., TRITSCHLER, A. (2000): Transformation of schwertmannite to goethite in the sediment of an acidic mining lake - an IR spectroscopical study. - In: RAMMLMAIR, D. et al. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, **2**: 625 - 627; Rotterdam, Brookfield (A. A. Balkema).
- PETKOVA, V. & PELOVSKY, Y. (2001): Investigation on the thermal properties of $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Part I. - Journal of Thermal Analysis, **64**: 1025 - 1035; Budapest.
- REGENSPURG, S. & PEIFFER, S. (2000): The mineral schwertmannite in sediments of acidic lignite opencast lakes. - In: RAMMLMAIR, D. et al. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, **2**: 649 - 652; Rotterdam, Brookfield (A. A. Balkema).
- ROSE, S. & ELLIOTT, W. C. (2000): The effects of pH regulation upon release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. - Applied Geochemistry, **15**: 27 - 34; Amsterdam.
- RÖSLER, H. J. (1961): Einige Bemerkungen zum Chemismus paläozoischer Phosphorite aus Thüringen und dem Harz. - Geologie, **10** (2): 131 - 140; Berlin.
- RÜDE, T. R., BARTH, A., PIETSCH, R., SURWALD, F. (2000): Chemistry of the acidic waters of the Rötzbach, Zillertal Alps, and the precipitation of iron oxides. - In: RAMMLMAIR, D. et al. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, **2**: 667 - 670; Rotterdam, Brookfield (A. A. Balkema).
- RÜGER, F., SENF, L., WITZKE, T. (1995): Saalfelder Feengrotten. Seltene Sekundärminerale aus Thüringen. - Lapis, **20** (1): 15 - 26; München.
- SCHWERTMANN, U. & FOJT, B. (1996): Schwertmannit - ein neues Mineral und seine Geschichte. - Lapis, **21** (3): 33 - 34; München.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M., MURAD, E. (1995): The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. - Eur. J. Mineral., **7**: 547 - 552; Stuttgart.
- STRÜBEL, G. & ZIMMER, S. H. (1982): Lexikon der Mineralogie. - Leipzig (VEB Verlag für Grundstoffindustrie).

- STRUNZ, H. & NICKEL, E. H. (2001): Strunz Mineralogical Tables. - 9. Auflage; Stuttgart (Schweizerbart).
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., BARRON, V. (1992): Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. - *Clays and Clay Minerals*, **40** (1): 14 - 21; New York.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., BARRON, V. (1991): Phosphate adsorption by natural goethite-rich materials. - In: STÖRR, M. et al. (Eds.): Proc. 7th Euroclay Conf., **3**: 1095 - 1100; Dresden.
- WALENTA, K. (1997): Neue Mineralfunde von der Grube Clara (7. Folge). - *Lapis*, **22** (11): 37 - 47; München.
- WINLAND, R. L., TRAINA, S. J., BIGHAM, J. M. (1991): Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio Coal Mine drainage. - *J. Environ. Qual.*, **20**: 452 - 460.
- WITZKE, T. & RÜGER, F. (1998): Die Minerale der Ronneburger und Culmitscher Lagerstätten in Thüringen. - *Lapis*, **23**: 26 - 64; München.
- YU, J.-Y. & HEO, B. (2001): Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea. - *Applied Geochemistry*, **16**: 1041 - 1053; Amsterdam.
- YU, J.-Y., HEO, B., CHOI, I.-K., CHO, J.-P., CHANG, H.-W. (1999): Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream water pollutes by mine drainage. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (19/20): 3407 - 3416; New York, London.

Autorenanschriften:

Prof. Dr. BERND ULLRICH, KAY-UWE HANTSCH, Dr. HEINER SIEDEL
Technische Universität Dresden, Institut für Geotechnik, Professur Angewandte Geologie
George-Bähr-Straße, D-01069 Dresden,
e-mail: Bernd.Ullrich@mailbox.tu-dresden.de

KLAUS MÜLLER
Schaubergwerk Morassina
Schwefelloch 1, D-98739 Schmiedefeld/Saalfelder Höhe

Dr. BERND ULLRICH
Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik
Agricolastraße 17, D-09596 Freiberg
e-mail: bernd.ullrich@ikgb.tu-freiberg.de

Tafel I

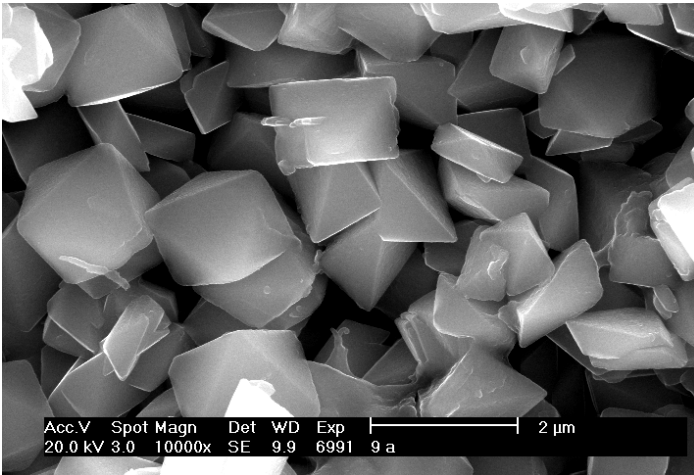


Bild. 1: Aggregat idiomorpher Jarositkristalle in einer grünlich-gelben Kruste auf der Oberfläche des Alaunschiefers.

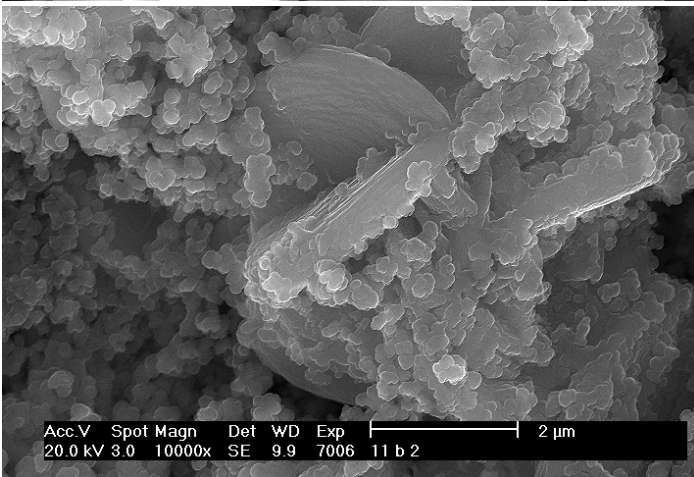


Bild. 2: Stapel von leisten- und plättchenförmigen Jarositkristallen in der Grundmasse eines röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Schlammes.

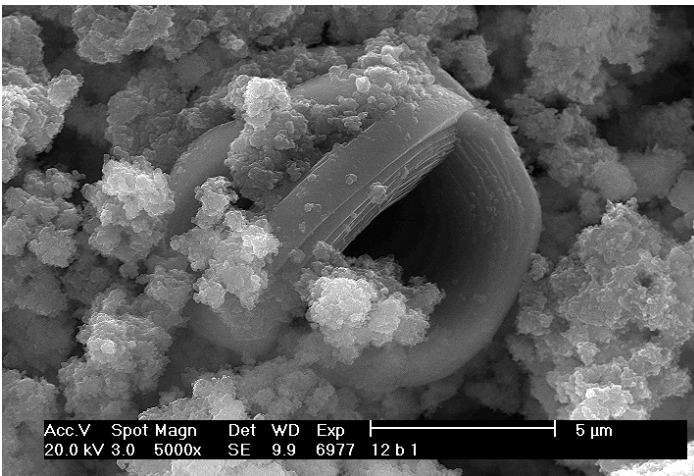


Bild. 3: Stapel gebogener, bandartiger Jarositkristalle auf der Oberflächen einer Schwertmannitkonkretion.

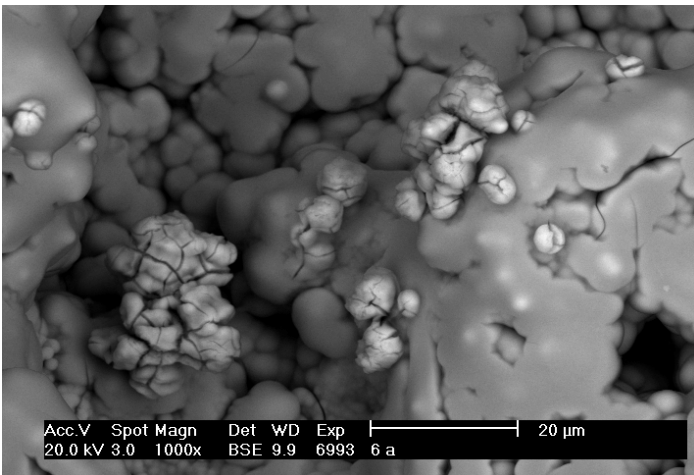


Bild. 4: Gelartige Abscheidungen von Jarosit in Form aufgerissener, kugelig Gebilde (helle Bereiche), eingelagert in eine Giniitkruste.

Tafel II

Bild 1: Schalig ausgebildeter Schwertmannit in einem Stalaktiten. Die schalige Absonderung entsteht durch Aggregation senkrecht zur Oberfläche der Schalen orientierter faserförmiger Kristalle, deren Enden an der Oberfläche herausragen (vgl. Taf. II, Bild 2).

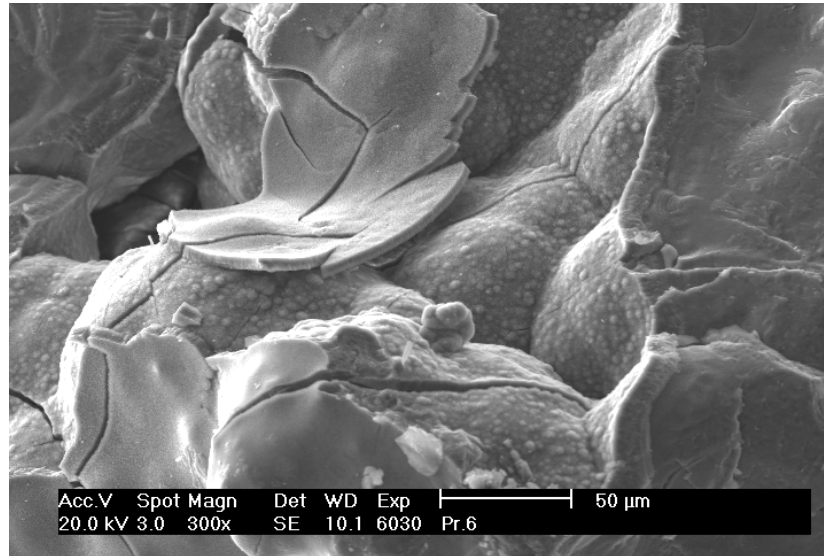


Bild 2: Aus der Oberfläche einer Schwertmannitschale herausragende Enden faserförmiger Kristalle (Ausschnitt aus Taf. II, Bild 1).

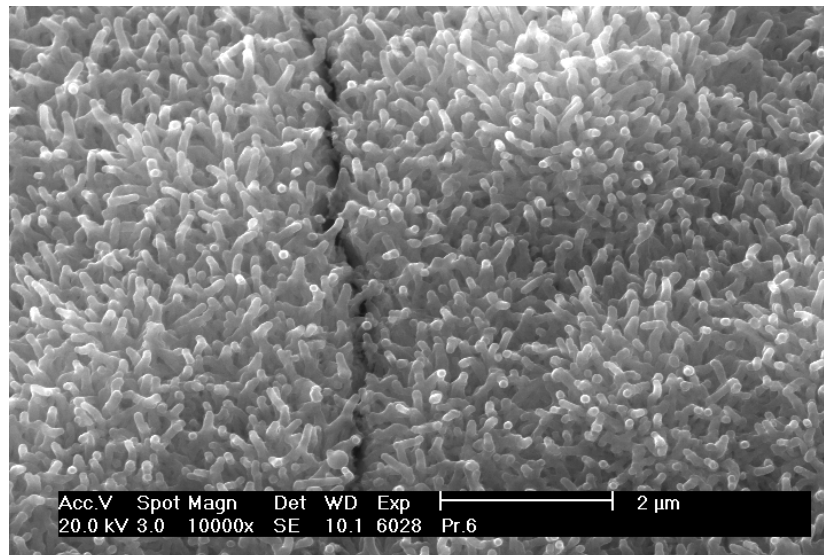
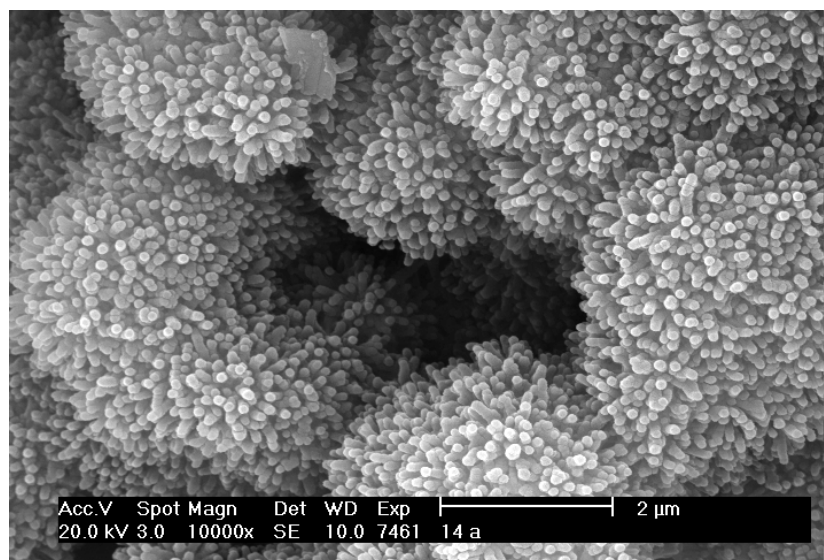


Bild 3: Sphäroidische igelartige Ausbildung des Schwertmannits in einer Schwertmannitkonkretion.



Tafel III

Bild 1: Aggregate faserförmiger Kristalle des Schwertmannits im Inneren eines Stalaktiten. Bei geringerer Vergrößerung wird erkennbar, dass sich diese Fasern zu ähnlichen igelartigen Gebilden wie in Taf. II, Bild 3 zusammenfügen.

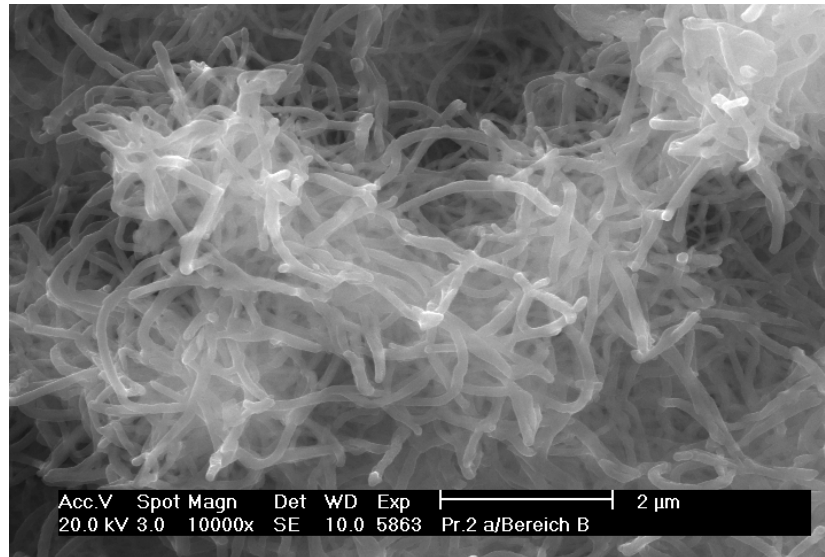


Bild 2: Gelartige Abscheidungen in einer Giniitkruste mit einem Jarositaggregat (im Rechteck).

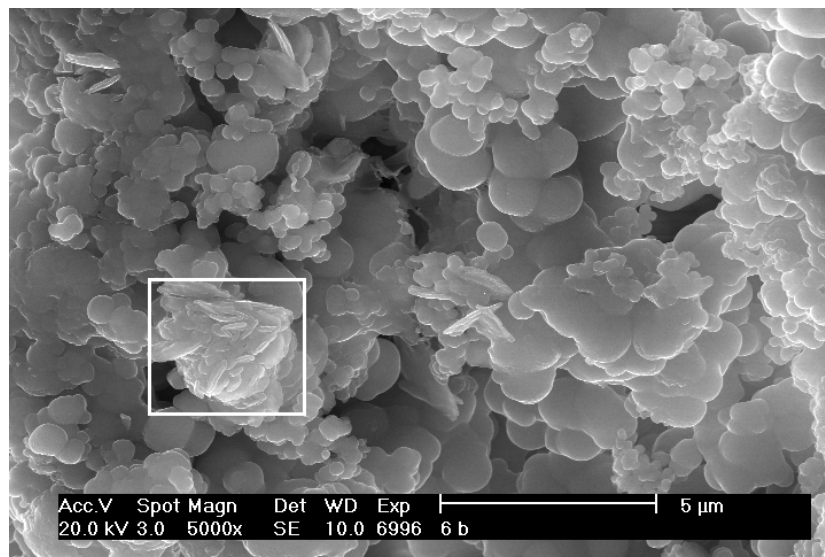
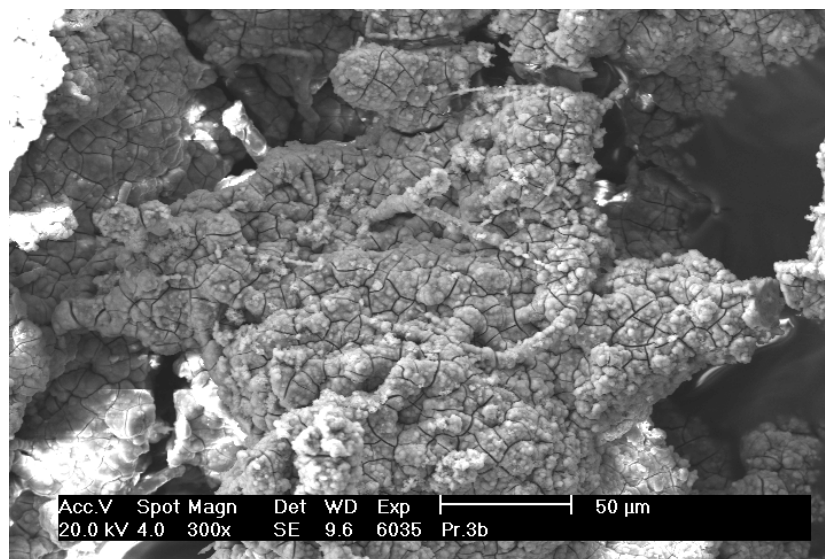


Abb. 15: Röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Kruste mit einer gelartigen Oberflächenmorphologie.



Tafel IV



Bild 1: Gelartige Abscheidungen in einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Kruste.

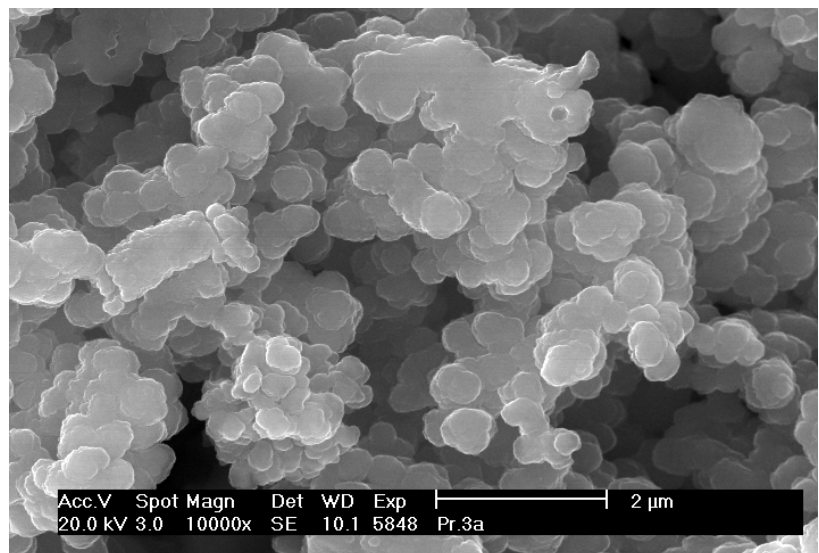


Bild 2: Gelartige Abscheidungen in einer röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Kruste (Ausschnitt aus Taf. IV, Bild 1).

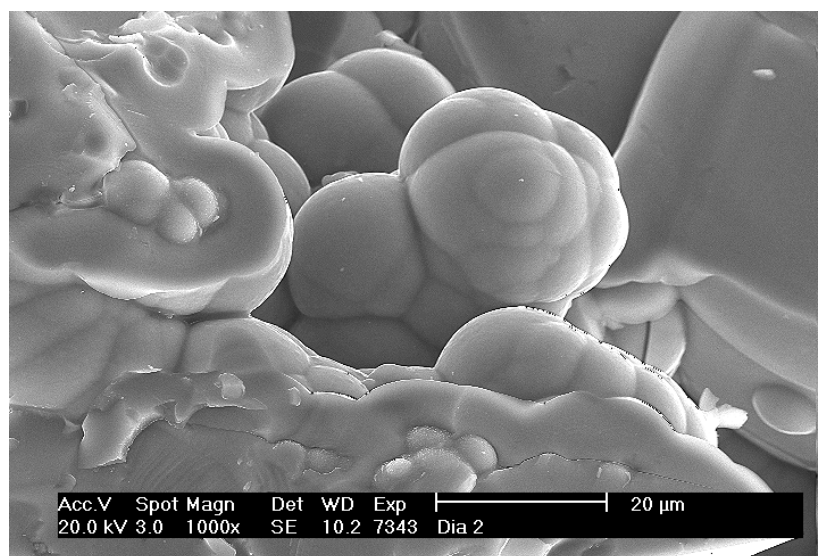


Bild 3: Morphologische Ausbildung einer „Diadochit“-Vergleichsprobe aus den Saalfelder Feengrotten.

Anhang

Tab. 5: Beispiele zum thermischen Verhalten, zu Metaphasen- und Hochtemperaturphasenbildungen der kristallinen Phosphat-Phasen und der röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen aus der Grube „Morassina“ und einer „Diadochit“-Vergleichsprobe aus den Saalfelder Feengrotten.

Erläuterungen zur Tabelle 5: T_{max} - Maximumtemperatur der exothermen Reaktion gemäß Abb. 4; +++ - Reaktion mit sehr starker Intensität / Phase dominierend; ++ - Reaktion deutlich ausgebildet / Phase gut ausgebildet; + - Reaktion vorhanden mit geringer Intensität / Phase vorhanden; (+) - Reaktion nur angedeutet / Phase nachweisbar; n. n. - Reaktion / Phase nicht nachweisbar; Fe-OH-PO₄ - dehydratisierter Giniit als Eisen-Phosphat-Hydroxid (Lipscombit); SO₄ - wasserfreies Eisensulfat; PO₄ - wasserfreies Eisenphosphat als FePO₄; PO₇ - wasserfreies Eisenphosphat als Fe₃PO₇; unbek. Phase - nicht identifizierbare Phase mit Röntgenreflexen bei rund 4,4 Å, 4,20 Å und 3,96 Å.

	T_{max} der exothermen Reaktionen		röntgenographisch nachgewiesene Metaphasen			Hochtemperaturphasen bei 1 000 °C		
	1. Exothermie	2. Exothermie	vor Beginn der 2. Exothermie	nach der 2. Exothermie	bei ca. 760 °C bis 800 °C	FePO₄	Fe₃PO₇	Hämatit
Giniit mit Anteilen röntgenamorpher Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen Mo 6 (Abb. 4, Tab. 3)	n. n.	ca. 639 °C +	Fe-OH-PO ₄ SO ₄ unbek. Phase	Fe-OH-PO ₄ SO ₄ PO ₄ PO ₇ unbek. Phase	PO ₄ PO ₇ Hämatit	++	+++	n. n.
Röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit einer Exothermie Mo 3 (Abb. 4, Tab. 3)	n. n.	ca. 626 °C +++	amorph bis zu 600 °C	SO ₄ PO ₄ PO ₇ unbek. Phase	PO ₄ PO ₇ Hämatit	+	+++	n. n. bis (+)
Röntgenamorphe Eisen-Phosphat-Sulfat-Phase mit zwei exothermen Reaktionen Mo 15 (Abb. 4, Tab. 3)	ca. 595 °C ++	ca. 634 °C ++	amorph bis zu 450 °C SO ₄ unbek. Phase	SO ₄ unbek. Phase PO ₄	PO ₇ PO ₄ SO ₄	++	++	n. n.
„Diadochit“-Vergleichsprobe aus den Saalfelder Feengrotten	n. n.	ca. 635 °C (+)	Fe-OH-PO ₄ SO ₄ unbek. Phase	Fe-OH-PO ₄ SO ₄ PO ₄ unbek. Phase	PO ₄ Hämatit PO ₇	+++	+ bis ++	+