

# FID Biodiversitätsforschung

## Decheniana

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der Rheinlande und  
Westfalens

Annabergit-Mischkristalle aus dem Steinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath  
(Niederbergisches Land) - Mineralchemie und Bildungsbedingungen

**Harms, Udo**

**2010**

---

Digitalisiert durch die *Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main* im  
Rahmen des DFG-geförderten Projekts *FID Biodiversitätsforschung (BIOfid)*

---

### **Weitere Informationen**

Nähere Informationen zu diesem Werk finden Sie im:

*Suchportal der Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main.*

Bitte benutzen Sie beim Zitieren des vorliegenden Digitalisats den folgenden persistenten  
Identifikator:

[urn:nbn:de:hebis:30:4-196727](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hebis:30:4-196727)

## Annabergit-Mischkristalle aus dem Steinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath (Niederbergisches Land) – Mineralchemie und Bildungsbedingungen

### Annabergite Solid Solution from the Rohdenhaus Quarry Near Wülfrath (Niederberg Area) – Mineral Chemistry and Formation Conditions

UDO HARMS

(Manuskripteingang: 29. April 2009)

**Kurzfassung:** Annabergit-Mischkristalle aus dem Steinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath wurden quantitativ mit der Elektronenstrahlmikrosonde analysiert. Die Kristalle enthalten im wesentlichen NiO (4,61–17,83 Gew.-%), CoO (2,75–12,63 Gew.-%) und ZnO (6,00–28,64 Gew.-%). Die FeO und MgO-Gehalte bleiben jeweils unter 1,5 Gew.-%. As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schwankt zwischen 37,23 und 40,68 Gew.-%. Die Kristalle zeigen eine fast vollständige Mischkristallbildung in Richtung Köttigit-Endglied. (a Ni<sup>2+</sup>/a Co<sup>2+</sup>) Verhältnisse von 18,05 bis 23,8 und (a Ni<sup>2+</sup>/a Zn<sup>2+</sup>) Verhältnisse von 1,76 bis 4,66 sind in den wässrigen Verwitterungslösungen, die sich mit den Annabergit-Mischkristallen equilibriert haben, abgeschätzt worden. Mit Hilfe eines berechneten Stabilitätsdiagramms wird die Bildung für reinen Annabergit auf hohe Ni<sup>2+</sup>- und Arsenat-Aktivitäten, sowie bezogen auf den pH-Wert für schwach saure bis ± neutrale oxidierende Verwitterungslösungen qualitativ abgeschätzt.

**Schlagworte:** Annabergit-Erythrin-Köttigit Mischkristalle, Annabergit-Bildungsbedingungen, Niederbergisches Land

**Abstract:** Annabergite solid solutions from the Rohdenhaus quarry near Wülfrath were quantitatively determined with electron-probe microanalysis. The crystals contain NiO (4.61–17.83 wt %), CoO (2.75–12.63 wt %) and ZnO (6.0–28.64 wt %). FeO and MgO are well below 1.5 wt % respectively. As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ranges between 37.23 and 40.68 wt %. The crystals display an almost complete solid solution towards Köttigit endmember. (a Ni<sup>2+</sup>/a Co<sup>2+</sup>) ratios from 18.05 to 23.8 and (a Ni<sup>2+</sup>/a Zn<sup>2+</sup>) ratios between 1.76 and 4.66 resulting from equilibrium between Annabergite solid solutions and aqueous weathering solutions are estimated. With the aid of a calculated stability diagram the formation conditions for pure Annabergite are constrained to weak acid to ± neutral oxidizing solutions with high Ni<sup>2+</sup> and arsenate activities.

**Keywords:** Annabergite-Erythrine-Köttigit solid solutions, Annabergite formation conditions, Niederberg area

#### 1. Einleitung

Annabergit, Erythrin und Köttigit sind Mineralien der Vivianit-Arsenat- und Phosphatgruppe (Tab. 1). Alle Mineralien dieser Gruppe kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe C2/m (ANTHONY et al. 2000) und entstehen bei niedrigen Temperaturen aus wässrigen Verwitterungslösungen. Detaillierte Untersuchungen zu Mischkristallbildungen sind bis jetzt nur im ternären System Annabergit-Erythrin-Hörnesit durchgeführt worden. YAKHONTOVA et al. (1981) ermittelten auf Grund von Analysen natürlicher Mineralproben eine Mischungslücke zwischen Annabergit und Erythrin bei 60–80 Mol % Annabergit-Endglied und zusätzlich Mischungslücken ausgehend vom binären Annabergit-Erythrin System in Richtung Hörnesit-Endglied. JAMBOR & DURIZAC (1995) konnten experimentell eine komplette Mischkristallbildung im binären Anna-

bergit-Erythrin-System und in Richtung Hörnesit-Endglied, im Rahmen der experimentellen Grenzen, eine komplette Mischkristallbildung bis zu etwa 60 Mol % Hörnesit-Endglied darstellen. Eine Untersuchung der Mischkristallbildung von Annabergit-Erythrin in Richtung des Zn-Endgliedes Köttigit fehlt bislang. Die vorliegende Untersuchung will diese Lücke an natürlich gebildeten Kristallen aus dem Steinbruch Rohdenhaus schließen. Zusätzlich wird eine grobe Abschätzung der Bildungsbedingungen gegeben.

#### 2. Vorkommen

Der Steinbruch Rohdenhaus liegt etwa 18 km nordöstlich von Düsseldorf bei Wülfrath im Niederbergischen Land (Gauss-Krüger Koordinaten: R 72000 H 87000, topographische Karte 1 : 25000, Blatt 4608 Velbert).

Tabelle 1. Mineralien der Vivianit Arsenat-Phosphat Gruppe.

Table 1. Minerals of the Vivianite arsenate-phosphate group.

Arsenate	Mineralformel
Annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Hörnesit	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Parasympleisit	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Köttigtit	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Erythrin	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Phosphate	Mineralformel
Arupit	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Baricit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Vivianit	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Das Nebengestein wird im Steinbruch Rohdenhaus aus variszisch gefalteten Massenkalken des Mittel- bis Oberdevons (Givet-Adorf) gebildet und baut neben siliziklastischen, mittel- bis oberdevonischen Flinzschiefern und Velberter Schiefern (Tonschiefer, Sandsteine und Konglomerate) den Kern des Velberter Großsattels (Streichrichtung NNE-SSW) auf, dessen Faltenachse nach NNE unter die ebenfalls variszisch gefalteten oberkarbonischen Schichten des



Abbildung 1. Annabergit-Mischkristalle, rosafarben mit einem leichten Braunstich. Bildbreite 3 mm.

Figure 1. Annabergite crystals, pink with a slight brownish tint. Wide of photo 3 mm.

südlichen Ruhrgebietes abtaucht. Die Flanken des Velberter Großsattels werden durch Gesteine des Unterkarbons (Kohlenkalk (teilweise dolomitisiert), Alaunschiefer, Kieselschiefer) gebildet. RICHTER (1996) präsentiert einen ausführlichen Überblick der Stratigraphie und Tektonik des Niederbergischen Landes. In allen stratigraphischen Gesteinsserien des Niederbergischen Landes treten hydrothermale, postvariszische Pb-Zn Gangvererzungen auf, die die variszischen Faltenstrukturen etwa NNW-SSE schneiden. Die Mineralausfüllung der Gangvererzungen besteht im wesentlichen aus grobkristallinem Galenit (PbS), Sphalerit/Schalensblende (ZnS), Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>), Pyrit, Markasit (beide FeS<sub>2</sub>) und untergeordnet Gersdorffit (NiAsS). Als Gangarten treten Quarz (SiO<sub>2</sub>), Dolomit (CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), Calcit (CaCO<sub>3</sub>) und seltener Siderit (FeCO<sub>3</sub>) auf. HARMS & HECKMANN (2004) ermittelten an Hand von Fluideinschlussuntersuchungen für Quarz Homogenisierungstemperaturen von 90–160 °C und für Sphalerit 60–130 °C. Die hydrothermalen Fluide gehören dem Ca-Na-Cl Typ an und weisen eine Salinität von ca. 22. Gew.-% CaCl<sub>2</sub>-Äquivalent auf. Sphalerit weist Fe-Gehalte von 0,1–0,5 Gew.-% und Cd-Gehalte von 0,2–0,6 Gew.-% auf (HARMS & HECKMANN 2004). Schwefelisotopen-Untersuchungen ergaben für die Mehrheit der Buntmetallsulfide δ <sup>34</sup>S-Werte zwischen 0 und +12 Promille und für die Markasitmineralisation δ <sup>34</sup>S-Werte 16–21 Promille (HARMS & HECKMANN 2004). Für die Buntmetallmineralisation wird als Quelle reduziertes Sulfat des Zechsteins gefolgt (durch Subrosion entsprechender Anhydrit-Lagen) und für die Markasitmineralisation kretazisches Meerwassersulfat. Somit werden die Vererzungen zeitlich von HARMS & HECKMANN (2004) als postpermisch (< 248 Mio.a.) eingestuft. HARMS (2007) konnte auf Grund petrographischer Untersuchungen ein Mindestalter der Vererzungen von ca. 32 Mio. a. (mittleres Oligozän) plausibel machen, sodass die Bildung der hydrothermalen Gangvererzungen im Niederbergischen Land auf den Zeitraum zwischen 32–248 Mio. a. eingegrenzt werden kann.

Die untersuchten Annabergit-Mischkristalle wurden im Mai 2007 auf der 190 m Sohle im Nordostteil des Steinbruch Rohdenhaus in einem drusig ausgebildeten Calcitgang aufgesammelt (der Calcitgang stand nicht mehr im Gesteinsverband an, sondern war bereits abgesprengt worden). Die Kristalle zeigen eine deutliche monokline Symmetrie, werden bis etwa 3 mm groß und weisen einen flachtafeligen Habitus auf (Abb. 1). Das Farbspektrum der Kristalle variiert zwischen blaßrosa und himbeerrot. In den



Drusen des Calcitganges sitzen die untersuchten Annabergit-Mischkristalle entweder einzeln oder in radialstrahligen Gruppen aggregiert den weißen Calcitkristallen auf. Keine weiteren sekundären Begleitminerale wurden beobachtet. Im gleichen Fundgebiet wurden wenige Nebengesteinsbruchstücke gefunden, die mit zahlreichen xenomorphen Gersdorffit-Körnern imprägniert waren. Manche Nebengesteinsbruchstücke sind von feinen Sphalerit-führenden Adern durchsetzt. In einer Calcitgangprobe des untersuchten Fundes ist ebenfalls ein Nebengesteinsbruchstück eingebettet, imprägniert mit zahllosen xenomorphen Gersdorffit-Körnern. Hier treten neben dem Gersdorffit xenomorphe Sphalerit- und Galenitkörner (Galenit wird in einem Fall von Gersdorffit verdrängt), sowie idiomorpher Pyrit (der teilweise eine Gersdorffitumwachsung aufweist) mit auf. Ein schmales, Sphalerit-führendes Äderchen durchläßt auch hier das Nebengesteinsbruchstück. Die Grundmasse des Gesteinsbruchstücks besteht aus Quarz und Calcit. Die Annabergit-Mischkristall Mineralisation ist in der Nähe des Gersdorffit, Sphalerit und Galenit führenden Nebengesteinsbruchstücks sehr ausgeprägt. Im festen Gesteinsverband anstehend konnte die Gersdorffit-führende Vererzung nie beobachtet werden.

Aus dem gleichen Fundgebiet, als Fundpunkt 20 aufgelistet, beschreiben HECKMANN & BRANDSTÄTTER (2005, 2006, ) mit Annabergit-Erythrin-Mischkristallen vergesellschaftete zusätzliche sekundäre Begleitminerale wie Adammin ( $Zn_2 [AsO_4] [OH]$ ) und Mimetesit ( $Pb_5 [AsO_4]_3 Cl$ ).

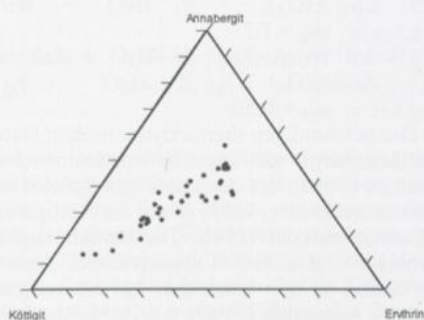


Abbildung 2. Ternäre Zusammensetzung im Annabergit-Erythrin-Köttigit System.

Figure 2. Composition in the ternary Annabergite-Erythrine-Köttigite system.

### 3. Untersuchungsmethode

Die chemische Zusammensetzung der Annabergit-Erythrin-Köttigit Mischkristalle wurde mit einer Wellenlängen-dispersiven JEOL JXA 8900R Elektronenstrahlmikrosonde am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre an der RWTH Aachen gemessen. Die Meßbedingungen sind 20 kV Anregungsspannung, Strahlstrom 23 nA bei einem Strahldurchmesser von etwa 10  $\mu m$ . Meßzeiten: acht Sekunden auf dem Peak und vier Sekunden auf dem Hintergrund. Benutzte Standards und Strahlung sind wie folgt: NiAs (As-L $\alpha$ , Ni-K $\alpha$ ), Co-Metall (Co-K $\alpha$ ), ZnS (Zn-K $\alpha$ ), Spinell (Mg-K $\alpha$ ), Plagioklas<sub>64</sub> (Ca-K $\alpha$ ), Sb-Metall (Sb-L $\alpha$ ), CuFeS<sub>2</sub> (Cu-K $\alpha$ ), Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fe-K $\alpha$ ). Die Nachweisgrenzen (in ppm) betragen: As = 370, Ni = 283, Co = 239, Zn = 283, Mg = 127, Ca = 125, Sb = 279, Cu = 244, Fe = 159. Die Korrekturmethode ist ZAF.

### 4. Ergebnisse

#### 4.1. Mineralchemie

38 Kristalle sind jeweils mit einer Einzelmessung analysiert worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 (Anhang) aufgelistet. Inspiziert man die Werte in Tab. 2 so fällt auf, dass die Kristalle neben As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (37,23–40,68 Gew.-%) im wesentlichen NiO (4,61–17,83 Gew.-%), CoO (2,75–12,63 Gew.-%) und ZnO (6,00–28,64 Gew.-%) enthalten. Die FeO- und MgO-Gehalte bleiben jeweils unter 1,5 Gew.-%. Das heißt die Mischkristallbildung in Richtung Parasymplesit und Hörnesit ist sehr gering. Die CaO- und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte sind vernachlässigbar. CuO bleibt bis auf eine Ausnahme unterhalb der Nachweisgrenze.

In Abb. 2 sind die aus den Mineralformeln Tab. 2 (Anhang) berechneten Endgliedkomponenten im ternären Annabergit-Erythrin-Köttigit System in Mol-% eingezeichnet. Auffällig ist die relativ geringe Streubreite der Annabergit-Erythrin Molverhältnisse aus dem Steinbruch Rohdenhaus. Dies wird auch durch das molare Ni/Co-Verhältniss von 0,91–2,1 – Mittelwert: 1,39 – deutlich (Anhang, Tab. 2). Die Annabergit-Komponente überwiegt meist den Erythrin-Anteil. Diesen Sachverhalt erwähnen bereits HECKMANN & BRANDSTÄTTER (2005, 2006). Allerdings untersuchten sie ihre Proben mineralchemisch lediglich qualitativ mittels SEM-EDS. Desweiteren ist in Abb. 2 die fast komplette Mischkristallbildung in Richtung Köttigit-Endglied zu erkennen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass die Zunahme des Zn-Gehaltes in den Mischkristallen aus dem Steinbruch Rohdenhaus nicht mit einer

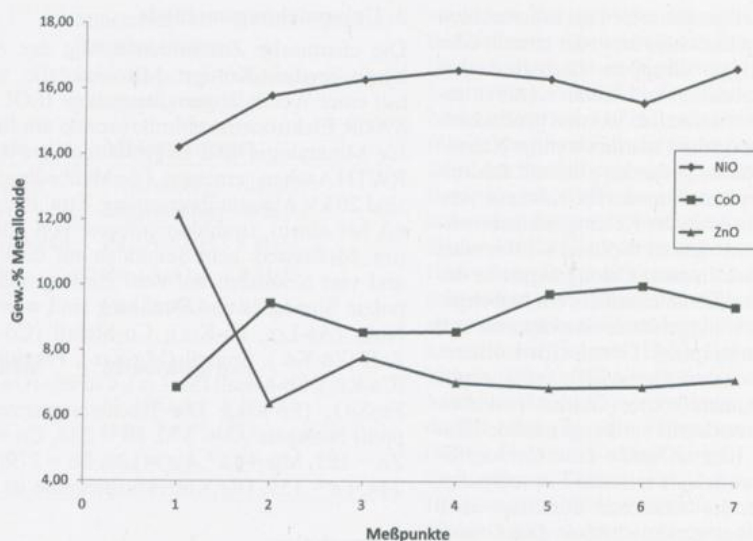


Abbildung 3. Chemisches Profil über einen Annabergit-Mischkristall.

Figure 3. Composition across an Annabergite solid solution.

Farbänderung korrespondiert. Um eine chemische Zonierung der Kristalle auszuschließen wurde über einen Kristall, der im BSE-Bild eine schwache Zonierung zeigte, ein Meßprofil von Rand zu Rand gelegt (Abb. 3). Es ergab sich im Hinblick auf Ni, Co und Zn nur eine sehr schwache, insgesamt betrachtet aber keine signifikante Zonierung.

Mineralien der Vivianit Arsenat-Phosphat Gruppe sollten stöchiometrisch 3 Metallatome pro Formeleinheit auf der Kationenposition aufweisen (Tab. 1). Summiert man die in Tab. 2 aufgelisteten Metallatome pro Formeleinheit für jeden analysierten Kristall auf, so ergibt sich eine systematische Abweichung der Summen zu niedrigeren Werten zwischen 2,732 und 2,861. Arsen hingegen weicht vom stöchiometrischen Wert, 2 A.p.F.E., (Atome pro Formeleinheit) nur geringfügig zu höheren Werten (2,053–2,105) ab.

#### 4.2 Bildungsbedingungen

Die  $\log(a_{\text{Ni}^{2+}/a_{\text{Co}^{2+}}})$  und  $\log(a_{\text{Ni}^{2+}/a_{\text{Zn}^{2+}}})$  Verhältnisse in den wässrigen Verwitterungslösungen, die sich mit den Annabergit-Mischkristallen ins chemische Gleichgewicht gesetzt haben, wurden abgeschätzt. Aus Gründen der Vereinfachung wurde eine ideale Mischung innerhalb der Annabergit-Mischkristalle ange-

nommen. Dabei reduziert sich die Aktivität der jeweiligen Mischkristallkomponenten nach NORDSTROM & MUNOZ (1994) zu:

(1)  $a_i, \text{ideal} = X_i$  ( $a_i$  = Aktivität der jeweiligen Komponente,  $X_i$  = Molenbruch der jeweiligen Komponente (= Annabergit, Erythrin, Köttigit, aus Tab. 2 zu berechnen))

Die für die Berechnung zu Grunde liegenden Gleichungen sind wie folgt:

(2)  $1/3 \text{ Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} \leftrightarrow 1/3 \text{ Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{Ni}^{2+};$   
 $\log k_{25^\circ\text{C}, 1\text{bar}} = 1,27$

(3)  $1/3 \text{ Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 1/3 \text{ Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{Ni}^{2+}$   
 $\log k_{25^\circ\text{C}, 1\text{bar}} = 0,50$

Die notwendigen thermodynamischen Daten für Annabergit und Erythrin entstammen INGWERSEN (1990), die der wässrigen Spezies aus WAGMANN et al. (1982), sowie für Köttigit aus MAGALHÃES et al. (1988). Die Berechnungsergebnisse sind in Abb. 4 eingezeichnet. Danach ist Nickel in den wässrigen Verwitterungslösungen gegenüber Cobalt mit  $(a_{\text{Ni}^{2+}/a_{\text{Co}^{2+}}})$  Verhältnissen von 18,05 bis 23,8 das dominante Metall. Die Streubreite ( $\Delta = 5,75$ ) ist vergleichsweise schmal, was insofern nicht überraschend, da in Abb. 2 bereits eine geringe Streuung bezüglich der Annabergit- und Erythrin-komponente festgestellt wurde. Die Übermacht von Nickel gegenüber Zink ist mit  $(a_{\text{Ni}^{2+}/a_{\text{Zn}^{2+}}})$



$Zn^{2+}$ ) Verhältnissen zwischen 1,76–4,66 (Abb. 4) nicht so ausgeprägt. Erstaunlich ist jedoch, dass die  $(a Ni^{2+}/a Zn^{2+})$  Verhältnisse in den Verwitterungslösungen eine im Vergleich zu den  $(a Ni^{2+}/a Co^{2+})$  Verhältnissen noch geringere Streubreite ( $\Delta = 2,9$ ) aufweisen, verglichen zu der fast vollständigen Mischkristallbildung in Richtung Köttigig-Endglied (Abb. 2).

Ein Stabilitätsdiagramm ist für Annabergit berechnet und in Abb. 5 aufgezeichnet ( $\log a$  Arsenat-Spezies gegen pH-Wert) worden, um qualitative Aussagen bezüglich der Bildungsbedingungen der Annabergit-Mineralisation treffen zu

bildet sich bezogen auf den pH-Wert aus schwach sauren bis  $\pm$  neutralen  $Ni^{2+}$ -haltigen Verwitterungslösungen und entsprechend hoher Arsenat-Aktivität (vom Tripelpunkt der Annabergit- $Ni(OH)_2-Ni^{2+}_{(aq)}$  Stabilitätsfelder ausgehend  $\rightarrow$   $pH < 7,37$  und  $\log$  Arsenat-Aktivität  $> -6,06$ ). Sinkt die  $Ni^{2+}$ -Aktivität ( $\log a Ni^{2+} = -4$ , gestrichelte Linie in Abb. 5), so schrumpft das Annabergit-Stabilitätsfeld dramatisch zusammen. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit der weiter oben getroffenen Feststellung, dass Nickel in den Verwitterungslösungen relativ zu Cobalt und Zink das dominante Metall darstellt.

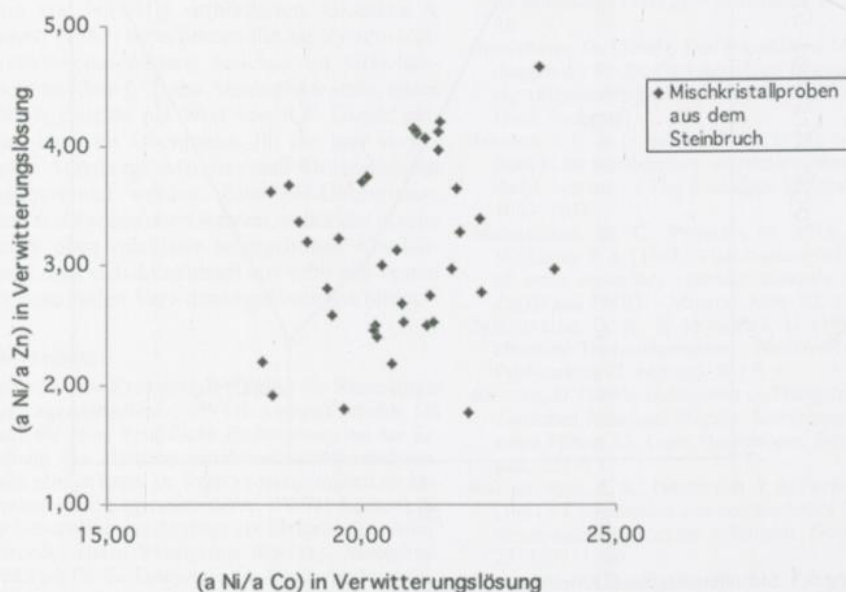


Abbildung 4.  $(a Ni^{2+}/a Zn^{2+}) - (a Ni^{2+}/a Co^{2+})$  Verhältnisse der wässrigen Verwitterungslösungen.  
Figure 4.  $(a Ni^{2+}/a Zn^{2+}) - (a Ni^{2+}/a Co^{2+})$  ratios of the aqueous oxidizing solutions.

können. Dabei wurde aus Vereinfachungsgründen bei den Berechnungen reiner Annabergit zugrunde gelegt. Es ist davon auszugehen, dass sich die wässrigen Verwitterungslösungen mit dem  $CO_2$ -Partialdruck der Atmosphäre ( $10^{-3.5}$  bar) ins Gleichgewicht gesetzt haben. Diese Annahme ist bei der guten Klüftung des devonischen Massenkalkes begründet. Bei diesem oben angenommenen  $CO_2$ -Partialdruck ist  $Ni(OH)_2$  stabil und begrenzt das Annabergit-Stabilitätsfeld zu hohen pH-Werten. Desweiteren entwickelt Annabergit nur bei hoher  $Ni^{2+}$ -Aktivität ein ausreichend großes Stabilitätsfeld ( $\log a Ni^{2+} = -2$ , durchgezogene Linie in Abb. 5) und

## 5. Diskussion

Die in der Nähe der Annabergit-Mischkristall-Mineralisation aufgefundene Gersdorffit-Imprägnierung (s. Kap. Vorkommen) des Nebengesteins mit Äderchen, die stellenweise Sphalerit führen, wird als ursächlich für die Annabergit-Bildung angesehen. Bei der oxidativen Verwitterung von Gersdorffit werden im wesentlichen wässrige Nickelkationen ( $Ni^{2+}_{(aq)}$ ), wässrige Cobaltkationen ( $Co^{2+}_{(aq)}$ ), sowie Arsen in Form von wässrigen Arsenat-Anionen ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ) freigesetzt. Die oxidative Verwitterung von Sphalerit liefert die wässrigen Zink-

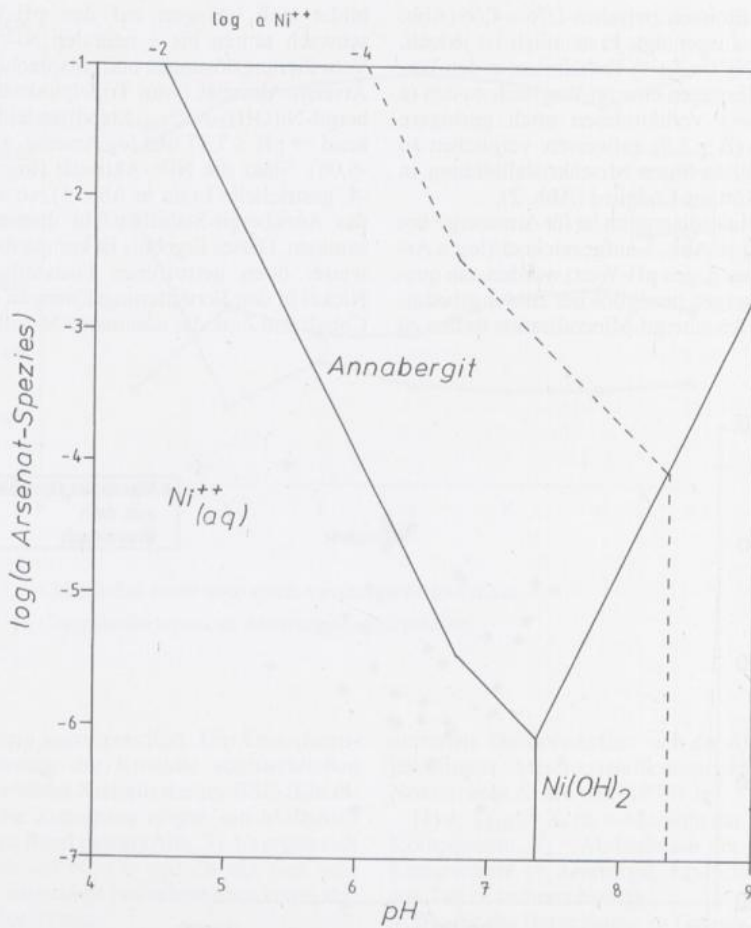


Abbildung 5. Stabilitätsdiagramm für reinen Annabergit (25 °C, 1 bar).

Figure 5. Stability diagram of pure Annabergite (25 °C, 1 bar).

kationen ( $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ ) für die Mischkristallbildung in Richtung Köttigit. Diese vorgenannten Elemente finden sich in den Annabergit-Mischkristallen wieder (Tab. 2, Abb. 2). Das molare Ni/Co-Verhältnis der Annabergit-Mischkristalle schwankt zwischen 0,91–2,1 – Mittelwert: 1,39 und dasjenige der begleitenden Gersdorffit-Körner zeigt eine wesentlich größere Streubreite von 1,42–7,33 mit einem Mittelwert von 3,55 (unveröffentlichte Mikrosondenanalysen). Demnach ist das Ni/Co-Verhältnis der Gersdorffit-Mineralisation nicht hereditär von den Annabergit-Mischkristallen übernommen worden. Auf Grund der thermodynamischen Berechnungen ist festgestellt worden, dass Annabergit nur bei hohen  $\text{Ni}^{2+}$ -Aktivitäten in den Verwitterungslösungen ein ausreichend großes Sta-

bilitätsfeld besitzt (Abb. 5) und  $\text{Ni}^{2+}$  gegenüber  $\text{Co}^{2+}$  in den Verwitterungslösungen das dominante Metall darstellt (Abb. 4). Ni scheint sich vermehrt auf die wässrige Lösung zu verteilen, während Co stärker in das Kristallgitter eingebaut wird. Dies bietet eine Erklärung dafür, dass das molare Ni/Co-Verhältnis der Annabergit-Mischkristalle kleiner ist, als dasjenige der elementliefernden Gersdorffit-Mineralisation. Zink scheint in die Annabergit-Mischkristalle nicht so bevorzugt eingebaut zu werden, da die ( $a_{\text{Ni}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}}$ ) Verhältnisse der Verwitterungslösungen in Abb. 4 deutlich niedriger ausfallen, relativ zu den ( $a_{\text{Ni}^{2+}}/a_{\text{Co}^{2+}}$ ) Verhältnissen. Auf Grund der geringen Streubreite der ( $a_{\text{Ni}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}}$ ) Verhältnisse dürften bereits geringste Schwankungen dieser Verhältnisse große Unterschiede in



der chemischen Zusammensetzung der Annabergit-Mischkristalle bezüglich des Köttiggit-Endgliedendes verursachen.

In den Calcitdrusen des hier untersuchten Vorkommens wurden nur Annabergit-Mischkristalle ohne weitere sekundäre Begleitminerale beobachtet. Entsprechend dem Stabilitätsdiagramm (Abb. 5) wäre aber noch  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  stabil, ist aber in dem untersuchten Vorkommen nicht entdeckt worden. Das weist darauf hin, dass die Gleichgewichte  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  und Annabergit  $\leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  in Abb. 5 ( $\text{pH} > 7,35$ ; durchgezogene Linie) nicht überschritten wurden und gleichzeitig hohe Arsenat-Aktivitäten in den Verwitterungslösungen vorlagen, die eine Stabilisierung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  verhinderten. GARRELS & CHRIST (1965) berechneten für das System Calciumkarbonat-Wasser, welches im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre steht, einen Gleichgewichts pH-Wert von 8,4. Dieser pH-Wert kann als Obergrenze für die hier vorgestellte Annabergit-Mischkristall Mineralisation angenommen werden. Eine pH-Untergrenze kann nicht angegeben werden, außer der bereits weiter oben qualitativ angegebenen Abschätzung, dass sich Annabergit aus schwach sauren bis  $\pm$  neutralen Verwitterungslösungen bildet.

#### Danksagung

Herrn ROMAN KLINGHARDT (Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, RWTH Aachen) schulde ich Dank für seine freundliche Hilfestellung bei der Erstellung der Elektronenstrahlmikrosondenanalysen. Dank geht an Herrn Dr. SVEN SINDERN (Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, RWTH Aachen) für die Gewährung des Zugangs zur Elektronenstrahlmikrosonde. Herrn EVERHADUS SCHAKEL, Wuppertal, danke ich für die Fotografie der Annabergitkristalle.

#### Literatur

- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W. & NICHOLS, M. C. (2000): Handbook of Mineralogy. Vol. IV Arsenates, Phosphates, Vanadates. – Mineral Data Publishing, Tuscon, 680 S.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1965): Solutions, minerals and equilibria. – Jones and Bartlett Publishers (Nachdruck 1990), 450 S.
- HARMS, U. & HECKMANN, H. (2004): Die Vererzungen des Niederbergischen Landes am Nordwestrand des Rechtsrheinischen Schiefergebirges: Beiträge zu Bildungsbedingungen und Genese anhand Sphalerit-Chemie, Fluideinschlussuntersuchungen und Schwefel-Isotopengeochemie. – N. Jb. Miner. Abh. (Stuttgart) **180**: 287–327
- HARMS, U. (2007): Markiert die sedimentäre Glaukonitbildung in Ratingen-Lintorf (Rheinland) eine Zeitmarke für die postvaristische hydrothermale Mineralisation im Niederbergischen Land? – Eine Kurzmitteilung. – Z. dt. Ges. Geowiss. **158**, 207–211
- HECKMANN, H. & BRANDSTÄTTER, F. (2005): Der Kalksteinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath und seine Mineralien (Teil 1). – Mineralien Welt **16**, 28–47
- HECKMANN, H. & BRANDSTÄTTER, F. (2006): Der Kalksteinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath und seine Mineralien (Teil 2). – Mineralien Welt **17**, 18–36
- INGWERSEN, G. (1990): Die sekundären Mineralbildungen der Pb-Zn-Cu-Lagerstätte Tsumeb, Namibia. (Physikalisch-chemische Modelle). – Diss. Univ. Stuttgart
- JAMBOR, J. L. & DUTRIZAC, J. E. (1995): Solid solutions in the annabergites – erythrite – hōmesite synthetic system. – The Canadian Mineralogist **33**, 1063–1071
- MAGALHÃES, M. C., PEDROSA DE JESUS, J. D. & WILLIAMS, P. A. (1988): The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). – Mineral. Mag. **52**, 679–690
- NORDSTROM, D. K. & MUNOZ, J. L. (1994): Geochemical Thermodynamics – Blackwell Scientific Publications (2. edition), 493 S.
- RICHTER, D. (1996): Ruhrgebiet und Bergisches Land. Zwischen Ruhr und Wupper. Sammlung Geologischer Führer 55. Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 222 S.
- YAKHONTOVA, L. K., GRUDEV, A. P. & PETROVA, A. A. (1981): Composition and nomenclature in the erythrite-annabergit series. – Internat. Geology Rev. **23**, 1291–1296
- WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., PARKER, V. B., SCHUMM, R. H., HALOW, I., BAILEY, S.M., CHURNEY, K.L. & BUTALL, R. L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units. – J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, suppl. 2, 392 S.

#### Anschrift des Autors:

Dipl. Min. UDO HARMS, Luxemburger Allee 47, D-45481 Mülheim/Ruhr.



## ANHANG

Tabelle 2. Analysen der Annabergit-Mischkristalle.

Tabelle 2. Analysis of the Annabergite solid solutions.

Nr.	Gew.-%										A.p.F.E. (ohne Wasser auf 8 Sauerstoffatome berechnet)									
	NiO	CoO	ZnO	CuO	FeO	MgO	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Ni	Co	Zn	Fe	Mg	Ca	Sb	As	Ni/Co	
1	10,30	6,82	17,11	0,00	0,28	0,00	0,02	0,05	39,25	73,82	0,850	0,561	1,296	0,024	0,000	0,002	0,002	2,105	1,52	
2	11,15	6,43	17,90	0,00	0,33	0,30	0,03	0,06	39,53	75,73	0,899	0,517	1,325	0,028	0,044	0,003	0,002	2,072	1,74	
3	9,81	7,04	17,70	0,00	0,45	0,45	0,00	0,04	38,93	74,40	0,803	0,575	1,331	0,038	0,068	0,000	0,001	2,073	1,40	
4	11,69	7,30	15,37	0,00	0,12	0,60	0,00	0,00	38,29	73,37	0,969	0,603	1,170	0,011	0,092	0,000	0,000	2,063	1,61	
5	12,87	10,23	8,42	0,00	0,22	0,93	0,03	0,00	37,23	69,92	1,104	0,874	0,663	0,019	0,148	0,003	0,000	2,075	1,26	
6	13,35	10,76	9,03	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	37,77	71,75	1,120	0,900	0,696	0,000	0,131	0,000	0,000	2,061	1,24	
7	8,69	6,72	19,36	0,00	0,63	0,60	0,02	0,02	39,09	75,11	0,706	0,544	1,444	0,053	0,090	0,002	0,001	2,064	1,30	
8	13,39	8,16	13,03	0,00	0,00	0,55	0,00	0,03	38,58	73,74	1,102	0,669	0,984	0,000	0,084	0,000	0,001	2,063	1,65	
9	6,93	5,11	23,68	0,00	0,89	0,28	0,00	0,02	40,00	76,92	0,553	0,407	1,735	0,074	0,042	0,000	0,001	2,075	1,36	
10	11,24	10,71	11,92	0,00	0,03	0,57	0,05	0,00	37,99	72,51	0,939	0,892	0,915	0,003	0,087	0,005	0,000	2,063	1,05	
11	15,16	10,43	7,49	0,00	0,00	0,95	0,01	0,02	37,82	71,87	1,268	0,869	0,575	0,000	0,147	0,001	0,001	2,056	1,46	
12	13,76	7,96	12,09	0,00	0,00	0,66	0,01	0,00	38,43	72,92	1,141	0,658	0,921	0,000	0,102	0,002	0,000	2,071	1,73	
13	10,01	8,97	15,76	0,00	0,00	0,47	0,03	0,06	38,95	74,25	0,819	0,732	1,185	0,000	0,072	0,003	0,002	2,073	1,12	
14	14,96	10,04	7,62	0,00	0,00	1,09	0,03	0,05	38,27	72,06	1,243	0,832	0,582	0,000	0,168	0,003	0,002	2,067	1,49	
15	11,54	9,98	11,80	0,00	0,09	1,11	0,05	0,00	38,17	72,74	0,956	0,824	0,897	0,008	0,171	0,005	0,000	2,056	1,16	
16	4,76	4,04	28,64	0,00	0,17	0,19	0,00	0,06	40,34	78,20	0,376	0,318	2,078	0,014	0,028	0,000	0,002	2,072	1,18	
17	9,04	7,96	18,13	0,00	0,00	0,78	0,00	0,00	39,00	74,91	0,735	0,645	1,353	0,000	0,117	0,000	0,000	2,060	1,14	
18	12,05	8,78	13,64	0,00	0,23	0,64	0,02	0,01	38,89	74,26	0,984	0,715	1,023	0,019	0,096	0,002	0,000	2,064	1,38	
19	8,96	5,98	19,93	0,00	0,18	1,05	0,00	0,00	39,59	75,68	0,719	0,478	1,468	0,015	0,156	0,000	0,000	2,065	1,50	
20	5,12	5,44	25,96	0,00	0,18	0,22	0,00	0,10	40,42	77,43	0,406	0,430	1,892	0,015	0,032	0,000	0,004	2,086	0,94	
21	10,94	8,32	13,99	0,00	1,43	0,60	0,01	0,02	38,68	73,99	0,897	0,680	1,053	0,122	0,091	0,001	0,001	2,062	1,32	
22	12,32	12,43	8,54	0,00	0,08	0,73	0,03	0,00	37,82	71,94	1,032	1,038	0,657	0,007	0,113	0,003	0,000	2,060	0,99	
23	12,05	5,75	15,93	0,00	0,40	0,46	0,01	0,08	39,12	73,80	0,990	0,471	1,202	0,034	0,070	0,001	0,003	2,090	2,10	
24	15,28	10,59	7,32	0,00	0,02	0,47	0,02	0,00	37,59	71,30	1,293	0,893	0,569	0,002	0,074	0,002	0,000	2,067	1,45	

Tabelle 2. Fortsetzung.  
Table 2. Continued.

Nr.	Gew.-%										A.p.F.E. (ohne Wasser auf 8 Sauerstoffatome berechnet)								
	NiO	CoO	ZnO	CuO	FeO	MgO	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Ni	Co	Zn	Fe	Mg	Ca	Sb	As	Ni/Co
25	9,40	6,16	20,14	0,00	0,02	0,69	0,00	0,00	39,64	76,04	0,754	1,483	0,001	0,103	0,000	0,000	2,067	1,53	
26	8,41	6,48	21,24	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	39,63	76,40	0,673	1,560	0,000	0,094	0,000	0,000	2,062	1,30	
27	15,60	10,11	7,66	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	37,52	71,61	1,313	0,849	0,000	0,113	0,000	0,000	2,053	1,55	
28	17,83	8,82	6,00	0,03	0,00	1,04	0,03	0,01	38,22	71,98	1,482	0,731	0,458	0,000	0,160	0,003	0,000	2,065	2,03
29	15,62	10,05	7,16	0,01	0,00	0,58	0,00	0,06	37,54	71,01	1,325	0,849	0,557	0,000	0,091	0,000	0,002	2,069	1,56
30	14,46	8,92	10,27	0,00	0,00	0,54	0,01	0,00	37,97	72,16	1,211	0,745	0,790	0,000	0,083	0,001	0,000	2,068	1,63

Nr.	Gew.-%										A.p.F.E. (ohne Wasser auf 8 Sauerstoffatome berechnet)								
	NiO	CoO	ZnO	CuO	FeO	MgO	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Ni	Co	Zn	Fe	Mg	Ca	Sb	As	Ni/Co
31	15,04	9,73	8,29	0,00	0,01	0,74	0,02	0,01	38,33	72,16	1,252	0,808	0,634	0,001	0,114	0,002	0,000	2,075	1,55
32	4,61	2,75	29,40	0,00	0,95	0,14	0,01	0,08	40,68	78,62	0,362	0,216	2,121	0,078	0,020	0,001	0,003	2,078	1,68
33	9,31	6,65	20,04	0,00	0,23	0,22	0,01	0,00	39,86	76,32	0,746	0,532	1,475	0,020	0,033	0,001	0,000	2,078	1,40
34	15,23	10,53	7,38	0,00	0,00	0,50	0,00	0,02	37,50	71,17	1,290	0,890	0,574	0,000	0,078	0,000	0,001	2,066	1,45
35	6,65	7,34	22,07	0,00	0,04	0,92	0,00	0,04	39,77	76,83	0,529	0,581	1,611	0,003	0,135	0,000	0,001	2,055	0,91
36	8,72	6,80	20,31	0,00	0,07	0,46	0,00	0,00	39,45	75,81	0,704	0,547	1,504	0,006	0,068	0,000	0,000	2,069	1,29
37	11,58	11,33	10,48	0,00	0,04	1,27	0,03	0,02	38,76	73,51	0,946	0,922	0,786	0,003	0,193	0,003	0,001	2,058	1,03
38	11,82	12,63	8,56	0,00	0,07	1,06	0,04	0,01	38,32	72,51	0,978	1,042	0,650	0,006	0,162	0,005	0,001	2,062	0,94

A.p.F.E. Atome pro Formeleinheit

Kationensummen : 2,732-2,861



Main body of faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Decheniana](#)

Jahr/Year: 2010

Band/Volume: [163](#)

Autor(en)/Author(s): Harms Udo

Artikel/Article: [Annabergit-Mischkristalle aus dem Steinbruch Rohdenhaus bei Wülfrath \(Niederbergisches Land\) - Mineralchemie und Bildungsbedingungen 169-177](#)