©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Der Bayerische Wald	27 / 1+2 NF S. 43-61	Dezember 2014	ISSN 0724-2131

Die Reaktionen der Phosphatminerale (Schema) am Beispiel Hühnerkobel bei Rabenstein (Zwiesel/Bayerischer Wald)

Thomas Hirche, Stuttgart, & Fritz Pfaffl, Zwiesel

Einleitung

Nachdem Granite erstarrt sind, können sich Restlösungen mit Ionen, die sich nicht im Haupterstarrungskörper anlagern konnten, im Dachbereich des Granits anlagern, wobei zunächst wiederum die Hauptminerale Quarz, Feldspat (Mikroklin/Albit) und Glimmer (in sauren Außenbereichen meistens Biotit, ab und an auch in Innenzonen, wie hier, anzutreffen sind, und Muskovit in noch saureren Innenbereichen), sowie gelegentlich Limonit und auch Manganoxydminerale, teils derb (Hühnerkobel), teils sogar dendritisch (Steinbruch Fischl, Zwiesel) auskristallisieren, wenn eine Randzone vorhanden ist, dann aplitisch bis schriftgranitisch, in ersterem Fall Normalzusammensetzung wie Granit, in letzterem Fall können auch schon Akzessorien, d.h. seltenere Begleitminerale, beigemengt sein, die ansonsten im grobkörnigen und an Glimmer reichstem Gemenge einer oder mehrerer Zwischenzonen, so am Hühnerkobel die zu besprechenden Phosphate, Anatas, Schörl, Beryll, diverse Eisenerze und Seltenerd-Uranmineralisationen, konzentriert sind, oft in unteren Bereichen (Wurzelzonen). Der Kern ist dann zumeist reiner Quarz, im Nördlichen bis Mittleren Bayerischen Wald oft Rauchquarz bis Rosenquarz, als Mischformen beider, in ihn ragen buchtartig Teile von der Randzone, wenn Mikroklin, kann er dort bis 1m große Kristall(it)e ausbilden, wie im Untertagebau oberhalb des Wasserspiegels des unterirdischen Sees sichtbar (jetzt durch Fledermaus-Stahlgitter versperrt und Decke nachgesackt). Auch Phosphate (Zwieselit) sind manchmal von größeren Quarzzonen des äußeren Kerns umgeben.

Wird die Hauptmasse der erstgebildeten Phosphate (Primärphosphate) Zwieselit, Triphylin, Apatit, Hühnerkobelit, Graftonit (sehr selten!) noch im pegmatitischen Milieu (bei ca. 600-550 °C) zugeführt und füllt mehr oder minder derb noch zäh plastische Hohlraumblasen (die „Phosphatkavernen“) mit Durchmessern von ca. 5mm bis 15, selten 25 cm aus, nur in geeigneten Beruhigungszonen auch Kristalle bildend, die heute eher selten als Querschnittsbruch (Triphylin noch eher wie Zwieselit) auf Halde aufsammelbar sind, bildet sich das „Mittlerphosphat“ Rockbridgeit bereits hydrothermal, wie spektroskopische Beobachtungen an Material des Tip Top – Pegmatits in South Dakota, USA zeigen, durch Oxydation von teils noch aszendenten, aber immer mehr Oberflächenwasserströmen, wird das Mineral selbst wieder Materialspender für eine große Reihe anderer Sekundärphosphate, die eigentlich in Bezug auf die Stellung von Rockbridgeit/Frondelit als Erstumwandlungen der Primärphosphate „Tertiärphosphate“ lauten müssten. Im Folgenden wird versucht, die Bildungsabfolge, reduziert auf die Hühnerkobel-Phosphate, wie sie als bewiesene Phasen vorkommen, in Reaktionsgleichungen und Paragenesebeziehungen, oft an eigenem Material beobachtet, zusammen zu stellen.

Untersuchungslokalität

Der alte Quarzbruch, 3km N von Rabenstein entfernt und auf dem Wanderweg 3-rot von Rabenstein zum Parkplatz Schönebene und über den N-Abhang des Brandtner Riegels und Silberberges weiter nach Bodenmais erreichbar, liegt im Sattel zwischen diesem und dem Arber-Hauptkamm, der sich rasch über den Emahlenriegel (990m) zur Roten Höhe (1049m) sammelt und aufschwingt, in 915m Höhe etwas höher als der Sattel-TP (910m) mit Walddistrikt Kiesau, mitten in teilweise gelichtetem Fichten-Buchen-Altwald. Das Gebiet gehört zum Naturpark Mittlerer Bayerischer Wald, der alte Tage-/Untertagebau ist etwas näher an Zwiesel denn an Bodenmais situiert. Der Forstweg ist „Kiesweg“ tituliert, was im Volksmund der Waldler Quarz bedeutet, dem hauptsächlich der Abbau von 1756 bis 1877 galt.

Geologischer Rahmen

Geologisch gehört die flächenmäßig eng beschränkte Lokalität zum Moldanubikum, dem uralten, böhmischen Festlandssockel. Im bayerischen Raum gliedert er sich in zwei Hauptteile, die durch die lange, markante Störungslinie des Bayerischen Pfahls voneinander getrennt sind: der bunten Zone (Serie/Gruppe) (bm1-4) mit Perlgneis, Palitgesteinen und die vier eigentlichen bunten Bereiche mannigfaltiger, teils an Graphit reichen Gesteine (Granite, Marmor bis Silikatmarmor, Biotit-Gneise, Kersantit, Störungsgesteine (Mylonite)), und die monotone Zone (mm), in der Hauptsache aus dem Rahmen aus Biotit-Plagioklas-Gneisen (BPGn) mit diversen lokalen Gehalten vor allem an Cordierit, seltener Almandin (Granat) und Sillimanit, sowie ihrer noch härteren Unterart, die genannte Leitminerale (CSA) deutlich häufiger, beständiger, führen: Cordierit-Sillimanit-Almandin-Gneise (CSAGn), sie tritt als breiter SW-Saum zur Hauptmasse der Gneise und der fast monotonen Porphyrgranite (Weinsberger Ausprägung auf): Kristallgranit. Als lokale Unterart tritt grobkörniger Lusengranit auf. Auf die Zone aufgesetzt ist das höhere Osserstockwerk mit 2 Teilstockwerken: Osserphyllite / graphithaltige (Schiefer)Gneise, teils sillimanithaltig. Buchtartig greift auch noch der Gabbroamphibolitausläufer der Gabbromasse von Neukirchen Hl. Blut – Kdyně (Neugedein), als Bohémikum beschrieben, ins Osser-Gesamtstockwerk samt Randzonen ein.

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Reich ist die monotone Zone an Pegmatitbildungen, die alle im „Basement“ des Verbandes monotone Gneise samt eingedrungener Plutone (Arnbrucker Pluton, Zwieseler Inselgranit und die Kristallgranitformationen) anzusiedeln sind. Verursacher sind die Granite Arnbrucker Pluton, dessen aluminiumreiche Akzessorien Dumortierit, Saphir, Almandin, Schörl, Andalusit bezeichnend für den „Hybridtyp“ Fersmans (Fersman et al. 1947) sind, öfters treten Kalksilikatkontakte auf, sowie Apatit und seltener sulfidisch-oxydische Erze (Fe, Ti); sowie der Zwieseler Inselgranit, der die Bezeichnung von der inselartigen Lage inmitten weiter (mm)-„Gneismeere“ erhalten hat. Er tritt in einem Hauptkörper rings um die Lenau am Stadtrand Zwiesels auf, aufgeschlossen durch den Steinbruch Zwiesel am Pauliberg und bis zur Lichtenthaler Umbiegung an der Umgehungsstraße reichend, sowie in mehreren „Klein-Inseln“ mitten im Stadtgebiet Zwiesels (z. B. Ferdinandshöhe, total vergrust am Aufschluß Wand hinterm Janka-Bräuhaus, so auch im Bereich Stadtplatz (lagige Ausläufer im Gneis)) und als Umrahmungsform eines dick tropfenförmigen Pegmatitkörpers (Ausmaße ca. 90m in der Längserstreckung und 15-20m maximale Breite) am Hühnerkobel. Da auch im Stadtbereich Zwiesels (Innenstadt) Zwieselit und sehr vereinzelt Heterosit bei Neubauten auftrat, kann dies als Beweis angesehen werden, dass der, im Übrigen auch im Vergrusungsverhalten (fein bis mittel sandig mit langsamer, doch hoher Schüttungstendenz) in der Körnung und den ab und an etwas gelängten Biotitkörnern dem Hauptkörper in Zwiesel gleichenden, Granit am Hühnerkobel dem Zwieseler Typ zuzurechnen ist. Er bildet zwei Pegmatitsorten aus: eine offenbar frühe Phase, die noch genug Platz hatte, großräumig als Körperpegmatit zu erstarren, diese ist die Hauptträgerin der Phosphate, Schörl tritt im Stadtgebiet minder zurück (Mischform), am Hühnerkobel stark, der öfters große Kern ist reich an Rosenquarz, meist mäßig gefärbt, am Hühnerkobel auch stark, und Rauchquarz. Der andere, etwas spätere Erstarrungstyp konnte nur noch Gänge ausfüllen, ist sehr stark an Bor und in einer noch späteren Phase mit Uran angereichert (hydrothermale Umlagerungen zu Autunit im Steinbruch Fischl, Zwiesel), hier ist Schörl außerordentlich angereichert, teils in gesteinsbildenden Dimensionen bis fast zum Hauptgemengteil hin, Apatit begleitet als Durchläufermineral ab und an, aber charakteristische Eisenmanganphosphatparagenesen, wie sie für den ersten Typ des Zwieseler Granits typisch sind, sind hier äußerst selten anzutreffen.

Der erste Typ, also Phosphatpegmatit, bildet am Hühnerkobel die vollständige Zonierung aus: Randzone Aplit, Zwischenzone grobkörnig und riesenkörnige Feldspäte, im Wurzelbereich, aber auch etwas gestreut, sind die Phosphate und andere Akzessorien anzutreffen, ein großer Kern aus Quarz. Die Hauptmasse von umgebendem Material von Phosphatkavernen ist Albit, gefolgt von Biotit, auch Muskovit, das Kieselsäuremilieu in den Wurzelzonen eher mäßig sauer, basischer als in der Kernzone und den an Akzessorien ärmeren Kalifeldspatzonen auf jeden Fall, in etwa aber der Hauptgranitmasse entsprechend. Muskovit reichert sich eher in den recht sauren Zonen zum Kern hin, als auch im Aplit an. Im Falle der Pegmatite des Arnbrucker Typs ist Muskovit Hauptbegleiter akzessorienhöffiger Bereiche, am Hühnerkobel fehlt ein eigentlich optisch auffallendes „Signalmineral“ für Phosphate, selber nicht $(PO_4)^{3-}$-Anionen enthaltend. Selbst die dünnen Limonitüberzüge, die sehr häufig auf Feldspat anzutreffen sind, konzentrieren sich nicht auf phosphatreiche Wurzelzonen, sondern sind allerorten in der Zwischenzone anzutreffen. Sie sind sehr viel reicher als unauffällige braunschwarze Manganomelanflecken, die ab und an im Mikroklin, als Albit, öfters, wenn er selber sericitisiert ist, auftreten. Dieses stärker zugunsten Eisen verschobene Ionenverhältnis ist eigentlich der Normalfall für die Elementkonzentration in der Erdkruste (Eisen vierthäufigstes Element in der Erdkruste, Mn : Fe nur ca. 1 : 50), trotzdem gibt es auch manganbetonte Phosphate in diversen Mischreihen (Fairfieldit/Frondelit/Strunzit) in den Phosphatkavernen. Auch Manganomelan streut in der gesamten Zwischenzone, ist also kein Signalmineral.

Die Phosphatzone

Für Sammler wichtig waren (bzw. sind noch) Gesteinsstücke, die eher dunklen Gesamtcharakter tragen, nicht nur glimmer-limonitdunkel sind, sondern auch mal leicht fahl grünlich, weiß ausgelaugt, rotbraun (Zwieselit) runde Zonen im eher wirr bunten Glimmer-Albitgemenge aufweisen, seltener auch bunter erscheinen (Purpurit deutlich purpurfarben, strohgelbe Kleinzonen in dunkel grünschwärzlicher Knolle (Rockbridgeit: Strunzitparagenese, o.ä.), winzige violette Partien (Strengit/Phosphosiderit) oder gelblich ausgelaugte Rockbridgeitknollen (Keckit und Begleiter) sowie blaue Flächen (meist nur Überzüge: Vivianit), frisch dunkel rotbraune Knollen (Zwieselit), lachsrosa Pulver mit Manganoxyden: Apatit, licht graugrüne Partien mit auffälliger Spaltbarkeit (Triphylin), oder ähnlichen Effekten. Feuerrote bis rotockrige, oft locker pulverige Anhäufungen sind nicht mehr sammelwürdig, sie deuten auf die letzte Endreaktion diverser Sekundärphosphate, auch Rockbridgeit, zu Hämatit bis Limonit hin.

Außer den normal grob- bis riesenkörnigen, bunt-interessanten Stücken kamen seit der teilweisen Haldenumlagerung zunächst auffallend häufig Hand- bis große Stücke, auch verschleppt in die Rückewege, eines zweiten Fundtyps in Umlauf: frisch weißer Feldspat (Mikroklin, auch etwas Albit) ist engständig zwischen fächerförmig ausladenden Biotitscheitern eingekeilt. Je enger die Biotitscheiter radial zusammenstehen, desto mehr war das Fundstück ehemals an der Randzone situiert. Wenn die Scheiter nicht zu eng stehen und auch Partien von 0,5-1,5cm Abstand zueinander zulassen, sind oft kleinere Zwieselitkavernen eingelagert, Durchmesser 3mm-2cm. Der Zustand des Primärphosphates ist öfters selbst in einer Kaverne stark schwankend: reliktisch tief rötlich kastanienbraune Partien im Kern können im Saum weiß werden: es entstand sekundärer Apatit, der optisch auch gering Messelit vortäuschen kann. Für Letzteren ist der 2. Fundtyp die höffigste Möglichkeit: Messelit, wenn einmal als Keim vorhanden, streut teppichweise in einzelnen Rosetten auf den Biotitscheitern. Es können gar kurze Lagen entstehen.

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Ansonsten kamen gelbe derbe indefinite Sekundärphosphate öfters vor, aber auch die besten Montgomeryitigel (Fund 2003 Neuhalde) mit 2mm Durchmesser auf Mikroklin und sek. Apatit aufgewachsen, stammen aus einem Fundstück Typ zwischen 1 und 2.

Halden-Situation am Hühnerkobel

Bis etwa 1979 oder 1980 war der Zugangsweg innerhalb des Tagebaues zum Untertagebau gepflastert voll mit dem Fördermittel Quarz (autochthon!), öfters sehr schöner Rosenquarz, wohingegen die feldspatreichen und phosphathaltigen Stücke in reichen Haldenfüßen zusammen mit Aplit, Granit und phosphatfreien, muskovitreichen Stücken so vermengt waren, das außer dem damals noch reich lagernden Zwieselit und etwas Heterosit der Rest nur mit Wühleinsatz und (auch heute noch!) scharfem Blick zu bergen war. Dafür war Zwieselit formenreicher wie heute.

Zuerst verschwand bald drauf fast sämtlicher Quarz vom Weg, er wurde offenbar als Schotter verwendet, aber die seitlichen Haldensäume an der Bruchwand sind bislang nur wenig abgemagert. Zwieselit war jetzt äußerst häufig, auch frisch, aber fast nur noch in Knollen- und Linsenform bis ca. 8 cm Durchmesser, sehr selten mit gelben Sekundärphosphaten, minder selten mit dünnem Heterosit-Purpurit-Saum und charakteristischer Farbe zu finden. Triphylin blieb zunächst recht selten, auch die umgewandelten Pseudomorphosebereiche mit Ferrisicklerit und Heterosit relativ unauffällig und unbeachtet. Etwas häufiger traten jetzt grüne Krusten um Zwieselit auf, maximal 1-2mm dick, wenn „Kraurit“ (= Rockbridgeit (ca. 95-98%) und Dufrenit) vorlag, dann eher gleichmäßig, z. T. mit Biotit, der die Kavernen auch lidförmig umfließen kann, in wenigen Fällen zeigte sich statt dessen Hühnerkobelit mit charakteristisch schwarzgrünem Ton und deutlich spätigem Bruch (Schillereffekt der Kristallitflächen), da eher partiell begrenzt um einen Teil von Zwieselit. Sekundärphosphate außer Heterosit waren noch recht selten zu orten, auch der Rockbridgeit ist noch kaum aufgetaucht. Auffallend dezent-bunte Knollen und Flächen waren Garant für höffige Stücke für die Raritäten, am ehesten noch winzige blaue bis grüne Zwickel von derbem Vivianit in Albit. In dieser Zeit ist auch das Fledermausgitter ins Stollenmundloch eingebaut und dient sogar als Stabilisator der etwas später vom Dachbereich abgebrochenen und nachgesackten Granittrümmer.

Dies änderte sich fast schlagartig, als 2001/2 im Wald WNW der Kiesau unscheinbare Pfade etwas als Rückewege hergerichtet wurden, talwärts etwas hinter der Feuchtfläche an der ersten Rechtskurve. Auf einmal konnten zumindest dort, als auch auf einem Saum von 3-4m Breite neben dem Forstweg gegenüber dem Weiher (Anmoorwasser!) kurz vor dem Tagebau bzw. kurz nach der Abzweigung der linken Forststraße „Grenzweg“, die nach einer Landschaftsöffnung mit vereinzelten Quarzspuren bergwärts in Schusslinie des Tagebaues die Halden vom Wißgerstollen (heute noch an kleinen Quarzbröckeln mit ab und an gutem Rosenquarz und auch Rauchquarz an der herantretenden Böschung kenntlich) und Unterbaustollen (Pingen im dichten Wald unmittelbar dabei; Haldensaum aus Granit) tangiert, vermehrt etwas stärker verwitterte Zwieselitknollen mit weißem sekundärem Apatitsaum gefunden werden. Heterosit wurde häufiger bemerkt, meist in der Nähe von Zwieselit, Limonit und Manganomelan. Gelbe, feinkrustige indefinite Sekundärphosphate sind in den Hohlräumen von derartigen, teils fast die Form von Blumenkohl annehmenden Kavernen kleinflächig angesiedelt, erster Beraunit auf Rockbridgeit (noch relativ selten, aber schon deutlich häufiger als zuvor), sowie einmal Messelit auf Biotit in charakteristisch seidig weißen Rosettenpaketen und etwas mehr Vivianit (Talweg) und besserer Laueit (Bergweg) auf Zwieselit. Das Gesamtbild wurde bunter, interessanter, deutlich höffiger.

2003 kam dann, im Rahmen einer Umstrukturierung des alten Tagebaues zu einem Geotop („Lehrgebiet“), mit Errichtung der 3 Lehrtafeln samt Auflistung der Minerale (Stand: Pfaffl 1993) totale Bewegung in die Bruchstruktur: Bis außer einem zunächst dünnen und fast platt verbliebenen Haldensaum („Althalde“) wurde auch äußerst höffiges Pegmatitmaterial zum kleinen Teil noch auf die bergwärtigen, vorher erwähnten Rückewege (vereinzelt jetzt noch Grund-Pegmatitmaterial zu finden) gekarrt, die Hauptmasse „endete“ jedoch auf einer neu aufgeschütteten Halde links, talwärts am Grenzweg, ca. 100m nach Passieren der Wißger-Halde, am nächsten schärferen Linksknick des unmarkierten Weges gelegen. Heute ist sie nur noch an der rund-kegelförmigen Struktur im Altwald und dem kurzen, breiten Zufuhrplateau vom Weg aus zu erkennen, äußerst vereinzelt deuten noch Mikroklinstücke mit Albit, Muskovit, Biotit und Limonit aufs hier parautochthone Hühnerkobel-Material hin.

2003 aber war hier die etwas größere Masse an höchst interessanten und seltenen Sekundärphosphaten (Strunzit in Albit/Mikroklin: Fasern 2mm!), Montgomeryitigel auf Mikroklin, leicht von Limonit überzogen: Durchmesser 2mm!), aber auch die verbliebene Althalde blühte auf. Fortan galt das Hauptaugenmerk schwärzlichen und durch Verwitterung fahlgelbbraun aufgehellten Rockbridgeitpartien mit sensationellen 8cm Durchmesser. Rockbridgeit ist nämlich der Hauptverantwortliche für alle Folgephosphate und war 2003-2007 reichlich zu finden, ja sogar ca. 1m über der damals noch platten Althalde an einem Wandfuß anstehend(!) in 3 Knollen um 6cm Durchmesser aufgeschlossen. Lediglich Ludlamit und Phosphoferrit, sowie Graftonit (Childro-Eosphorit folgte wenige Jahre später von der Althalde) blieben der Sammlung vom Autor fern. Aller Rest (Phosphate) gemäß (Pfaffl 1993) ist in mindestens 2 Stufen vertreten. Dabei konnten bis ca. 12 Minerale auf einem Handstück geortet werden. Vivianit ist etwas häufiger geworden und typische Paragenesen von Rockbridgeit/Keckit/Diadochit/(Robertsit)/Strunzit/Laueit/Beraunit traten etwas häufiger auf.

Nach 2007 verebbten die Fundmöglichkeiten auf der Neuhalde rasch (letzte Phosphate ca. 2010), doch auf der Althalde konnte noch bis 2011 relativ häufig Triphylinmaterial in umgewandelten Spaltstücken, vereinzelt in recht frischen Knollen mit Vivianitumrahmung gefunden werden. Zwiese-

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

lit blieb zunächst häufig, wurde 2012 einmal selten, ist 2013 aber wieder etwas mehr aufgetaucht. Hühnerkobelit kam ständig in Einzelfunden im 2-5-Jahresabstand wieder. Auch Montgomeryit ist bis heute ab und an aufgetaucht.

Es folgt die tabellarische Auflistung aller sicher bis ca. 2005 bekannten Phosphate. Da (mündliche Mitteilung Pfaffl) vom Hühnerkobelit für diverse Untersuchungen kein Originalmaterial der Typlokalität vorlag, muß die Existenz (laut der ASTM-Kartei 17-513) am bayerischen Fundort (noch) geglaubt werden. Rösler hat 1987 noch eine eigene Formel angegeben, die der Strunz'schen von 2001 ähnelt. Es ist, wenn man die Ionen zusammenrechnet, keine neutrale Formel. Alle Kationen (positive Wertigkeit) zusammenaddiert, ergeben (2oder1)+((2oder)2•3) = 7 (wenn Na^+ als einwertiges Kation dominiert, oder (Normalfall) 8, wenn Ca^{2+} als zweiwertiges Kation vorherrscht. Das „oder" deutet auf Ersetzbarkeit der Kationen als Mischung(sreihe) untereinander. Jetzt Anionen: Sie sind negativ geladen, haben also negative Wertigkeit und werden von den Kationen abgezogen. Phosphatanion ist 3-, es kommt 3• vor, somit negative Summe -9. 8-9 ergibt für die Gesamtformel -1, quasi ein Elektron übrig, sollte die Formel so stehen gelassen werden, ist sie als Strukturformel zu deuten. Bestes Beispiel Pyrit: FeS_2. Schwefel als Sulfidion: 2-, also (-2) • 2 = -4. Eisen ist aber stets entweder zweiwertig, oder (häufiger) dreiwertig. Soll die Formel eine neutrale Summenformel ergeben, müssten {Σ Kationen}-{Σ Anionen} 0 ergeben, sich die positiven Wertigkeiten (Eisen 2 oder 3) mit den negativen (Sulfid) zu Null aufheben. Dieses ist bei den normalen Wertigkeiten des Eisens aber nicht gegeben: Bilanz: -2 (Fe^{2+}) oder -1 (Fe^{3+}). Jetzt wurde in der Struktur geforscht und herausgefunden, dass sich je 2 Schwefeleinheiten wie eine Hantel um das Zentralkation Eisen anlagern, ständig in gleiche Richtung weisend (so halbe kubische Symmetrie beim Pyrit), das Aussehen ähnelt ς-Orbitalen einer chemischen, meist organischen Molekülverbindung, in den zwei Hantelhälften ist die Wahrscheinlichkeit am größten, dass sich dort Elektronen aufhalten. So in etwa ist es beim Pyrit als auffälligstes „Gegenbeispiel" zu einer normalen Summenformel mit dem Sulfidion zu deuten. Quasi als Konvention wurde daraufhin eine Elementarzelle mit einem Zentralkation Eisen (in einer gemischten Wertigkeit?) und den orientiert angelagerten Sulfidhanteln festgelegt und gesagt: Es finden sich in ihr 1 Eisenkation und 2 Sulfidanionen und die Formel FeS_2 festgelegt. Offenbar ist der Anteil solcher Strukturformeln im Mineralbereich nur zu maximal wenigen % vertreten, eher einiges geringer. (Strunz 2001) hat einige Lückenpositionen in der Hühnerkobelit-Formel angegeben, die dieses „Manko" tilgen sollen. Als Rechenkompromiß zur Reaktion Hühnerkobelit zu Arrojadit sei postuliert: der Na^+ und Ca^{2+}-Anteil sei genau 1:1 vertreten, also festgenagelt, dann ergeben die Kationen: 2+1+((2oder)2•3) = 3+6 = 9, Anionen -9, Formel neutral. Alle anderen Formeln sind tatsächlich Summenformeln, Ausnahme Gruppe G (Rockbridgeit). Ein paar Rechenbeispiele nach der Tabelle.

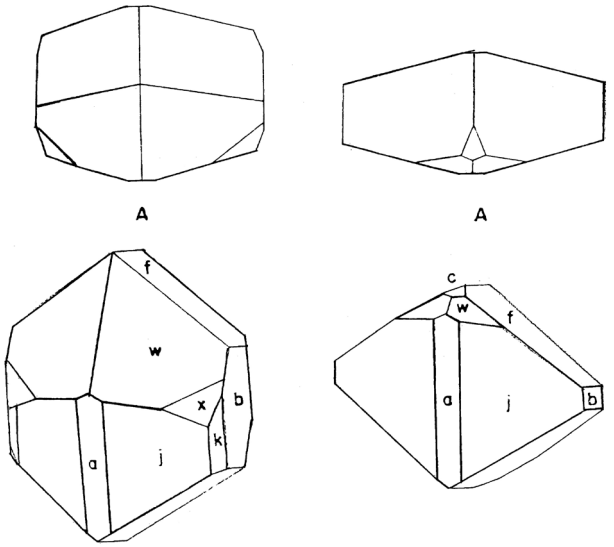

Abb. 1:

Kristallformen des Hühnerkobelits von der Palermo Mine, USA, mit den Flächen c(001), b(010), a(100), y(211), x(321) und f($\bar{1}$321).

Zur folgenden Tabelle:

Die Formeln sind nach der möglichst einfachsten Version nach (Strunz) bzw. (Rösler) zusammengestellt. Sind Abweichungen zueinander groß, wurden beide Varianten explizit hingeschrieben, ansonsten kurze Anmerkung. Es sollen schließlich mögliche Reaktionen einleuchtend formuliert werden können. Die Wertigkeit ist dann explizit in den Formeln notiert, wenn sie nicht sofort einleuchtet bzw. ein Element mehrwertig (Fe^{2+} als $^{3+}$) in selber Formel auftaucht. Beim Mangan ist vorzugsweise Mn^{2+} und nur in wenigen Mischreihen Mn^{3+} anzutreffen.

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Phosphateliste Hühnerkobel

Autunit	$Ca_2[UO_2\|PO_4]_2 \cdot 12\ H_2O$	(8 H_2O in der Meta-Form)
Zwieselit	$(Fe,Mn)_2FPO_4$	
Triphylin	$Li(Fe,Mn)PO_4$	
Hühnerkobelit	$(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_3(PO4)_3$	Rösler, ionensortiert
Graftonit	$(Ca,Mn)(Fe,Mn)_2(PO4)_2$	Strunz
Apatit	$Ca_5F(PO_4)_3$	Mn-haltig
sekundärer Apatit	$Ca_5(F,OH)(PO_4)_3$	Mn-arm bis frei
Arrojadit	$Na_2(Fe,Mn)_5{}^{2+}(PO_4)_4$	
Ferrisicklerit	$Li_{<1}(Fe^{3+},Mn^{2+})PO_4$	
Sicklerit	$Li_{<1}(Mn^{2+},Fe^{3+})PO_4$	
Heterosit	$(Fe,Mn)PO_4$	Endglied $Fe^{3+}PO_4$
Purpurit	$(Mn,Fe)PO_4$	Endglied $Mn^{3+}PO_4$
Strengit	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	orthorhombisch
Phosphosiderit	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	monoklin, dimorph zu Strengit
Vivianit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	Erythringruppe
Frondelit	$Mn^{2+}Fe_4{}^{3+}\ (OH)_5(PO_4)_3$	
Rockbridgeit	$Fe^{2+}Fe_4{}^{3+}\ (OH)_5(PO_4)_3$	
Dufrenit	$Fe_3{}^{2+}Fe_6{}^{3+}[(OH)_3\|(PO_4)]_4$	Rösler
Kakoxen	$Fe_4{}^{3+}[OH\|PO_4]_3 \cdot 12\ H_2O$	Rösler (Strunz komplex)
Beraunit	$Fe_6{}^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 5\ H_2O$	Rösler (Strunz $1Fe^{2+}$/-(OH) + 1 H_2O)
Strunzit	$MnFe_2{}^{3+}[OH\|PO_4]_2 \cdot 6\ H_2O$	triklin Strunz * (Rö.: mkl)
Laueit	$MnFe_2{}^{3+}[OH\|PO_4]_2 \cdot 8\ H_2O$	monoklin * (Strunz: triklin)
Stewartit	$MnFe_2{}^{3+}[OH\|PO_4]_2 \cdot 8\ H_2O$	triklin, dimorph zu Laueit *
Keckit	$Ca(Mg,Zn)_2Fe_3{}^{3+}(OH)_3(PO_4)_4 \cdot 2\ H_2O$	Rösler/Strunz +Mn
Diadochit	$Fe_2{}^{3+}(OH)(SO_4)(PO_4)$	Strunz
Robertsit	$Ca_3Mn_4{}^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 3\ H_2O$	Rösler / Strunz s. Mitr.:Mn
Messelit	$Ca_2(Fe^{2+},Mn)(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$	
Fairfieldit	$Ca_2(Mn,Fe^{2+})(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$	
Whitmoreit	$Fe^{2+}Fe_2{}^{3+}[OH\|PO_4]_2 \cdot 4\ H_2O$	
Ludlamit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$	
Phosphoferrit	$(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$	
Mitridatit	$Ca_3Fe_4{}^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 2\ H_2O$ $Ca_2Fe_3{}^{3+}O_2(PO_4)_3 \cdot 3\ H_2O$	Rösler Strunz
Montgomeryit (Kingsmountit-Reihe)	$Ca_4MgAl_4[(OH)_2\|(PO_4)_3]_2 \cdot 12\ H_2O$ $Ca_4Al_5(OH)_5(PO_4)_6 \cdot 12\ H_2O$	Strunz Rösler
Huréaulith	$(Mn,Fe)_5[PO_3OH\|PO_4]_2 \cdot 4H_2O$	Strunz, gerafft
Switzerit	$(Mn,Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$	Rösler; Strunz: 7 H_2O
Childro-Eosphorit	$(Fe,Mn)^{2+}Al\ (OH)_2PO_4 \cdot H_2O$	Hük: Fe-reicher Mischkristall
Indefinit	Pseudomorphose X nach Stewartit (Rewitzer & Lang 1980)	

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Ähnlichkeiten der Phosphate untereinander und grober Umwandlungsweg

So vielfältig das Sortiment der Phosphate am Hühnerkobel ist, es ergeben sich doch gruppenweise größere Ähnlichkeiten. Gelten als Primärphosphate Zwieselit, Triphylin, (Mn-) Apatit und Hühnerkobelit, auch der äußerst seltene Graftonit (2 Funde bisher) rechnet sich normalerweise zu den Primärphosphaten, ist der Rockbridgeit das einzige direkte Sekundärphosphat der Hauptumwandlungsreihe, denn wenn er auch nur anwittert, dient sein Material zur Bildung der zahlreichen anderen Sekundärphosphate (eigentlich folgerichtig: „Tertiärphosphate"). Das andere, so betrachtete Sekundärphosphat der Neben-Umwandlungsreihe Triphylin ⇨ Endprodukt ist die Mischreihe Sicklerit ⇨ Ferrisicklerit, woraus nur die Mischreihe Heterosit ⇨ Purpurit folgt, als relativ stabiles Tertiärprodukt, nur schwer zum Endstadium Hämatit ⇨ Limonit oxydierbar. Auch der Hühnerkobelit hat offenbar sein Sekundärprodukt: Arrojadit.

Die Reaktionswege können insofern vereinfacht dargestellt werden, indem oft Mischungsreihen vorliegen, oder, wie im Falle der Strunzitgruppe Di- bis Trimorphie der selben chemischen Substanz existieren. Als Postulat gelten die Mineralformeln in der Tabelle. Sie sind von einem Klammersalat etwas entworren und somit lesbarer und bei den Reaktionen besser deutbar geworden. In die Kastenklammern braucht eigentlich nur ein in der Anzahl gleiches Anionenset $(OH)^-$ und $(PO_4)^{3-}$ mit dem Verhältnis 1:1 gesetzt werden, wenn es mehrfach vorkommt. Wenn das Verhältnis unterschiedlich untereinander bei einfachem Satz ist, reichen runde Klammern aus.

Dominiert wird die Phosphatparagenese von den Kationen der Elemente Fe, Mn, Ca, Al. Zn tritt beim Keckit noch hinzu und Na beim Hühnerkobelit und Arrojadit, letztere 3 Elemente sind also an die 3 genannten Minerale gebunden. Der Keckit empfängt etwas Zn von der sehr raren Zinkblende, aber die Hauptmasse ist ein quantitativ eher geringer Anteil im Rockbridgeit. Al beschränkt sich auf Childro-Eosphorit und auf Montgomeryit, die zahlreichen Glimmer und auch der Albit sind Lieferant. Nur bei der isolierten Umwandlungs-Direktreihe von Triphylin spielt Li eine große Rolle, es verschwindet bei der Umwandlung vom Primärträger Triphylin unregelmäßig partiell in Ferrisicklerit, dann bei der Endreaktion ganz. Als flüchtiges Element kann es z. B. rasch dem Bodenkreislauf zugeführt und in Pflanzen / Tiere eingebaut werden. Mg ist gar nur noch im Montgomeryit (Strunz'sche Formel) vertreten. Es kann reichlich aus den Glimmern bezogen werden, vor allem aus Biotit, der gegenüber Muskovit relativ leicht chemisch verwittert und entweder chloritisiert wird, oder gelbbraun verwittert. Letzteres ist ab und an am Fundort beobachtet worden, meistens in der Nähe von Gewässern, die mindestens periodisch auftauchen, allerdings selbst im den Atmosphärilien ausgesetzten Tagebau sind die meisten Glimmerpartien rings um die Phosphate dunkelbraun bis frisch schwarz. Somit entweicht eher Eisen als Magnesium. Es dominieren denn auch die anderen Kationen Ca und Al in der Formel, ja, in der Rösler'schen Darstellung fehlt Mg ganz. Al wiederum braucht ein an Al^{3+} reicheres Lösungsmilieu, woraus in Hagendorf z. B. Variscit und Vauxit (Paravauxit) resultieren und am Dünsberg, in der Nähe von Giessen, Wavellit in Gesteinsklüften mit den anderen genannten Mineralen auftritt. Allerdings sind die Bildungsbedingungen am Dünsberg nicht pegmatitisch. Hagendorf dagegen entspricht in etwa dem „erweiterten Hühnerkobel" in der Paragenese und Bildungsmilieu. Dort treten noch Zn, Cu, Mo und Bi hinzu, erstere für eine Reihe weiterer Phosphate verantwortlich (Jungit, Segelerit, Phosphophyllit, etc.).

Die Hauptumwandlungswege sind grob: die Primärphosphate zersetzen sich in spät-hydrothermalem bis Oberflächenmilieu, zunächst entsteht Rockbridgeit. Wenn sich dieser weiter zersetzt, jetzt wohl hauptsächlich im Verwitterungsmilieu („weathering"), bei Zufuhr deszendenter Haldenwässer und Regenwasser über Risse im Pegmatitkörper (wohl bevorzugt an ebeneren Stellen und Korngrenzen grob- bis riesenkörniger Partien der Zwischen- bis Kernzone), entstehen bereits bei relativ leichter Anwitterung von Rockbridgeit-Frondelit-Material die meisten anderen Folge-Sekundärphosphate. Außer bei den Fortwuchsstrukturen von Keckit aus Rockbridgeit, makroskopisch sind die dunklen Knollen leicht fahlgelb angelaufen, sind keine direkten Pseudomorphosen von Folgephosphaten nach Rockbridgeit sichtbar, auffällig ist aber die bevorzugte Ansiedelung der Folgephosphate in Drusenräumen von Rockbridgeitknollen. Dies ist der Weg der meisten Phosphate. Verwittert Triphylin, gibt es nur eine Zwischenstation (Ferrisicklerit) und ein Endprodukt (Heterosit). Eventuell verschiebt sich bei lokaler Mn^{3+}-Zufuhr das Gleichgewicht zu Sicklerit (sehr selten) und Purpurit (häufiger). Zwieselit dagegen zersetzt sich erst kräftig, bevor in lokal recht aggressivem Milieu solche Folgephosphate (Laueit derb dunkelgelb beobachtet) in Spaltrissen von Zwieselit entstehen. Die Verwitterung muß in diesem Fall in etwa halbwegs fortgeschritten sein, es ist eine Röterwerdung des rotbraunen Farbtons (hell „corned-beef"-farbig) (z. T. in Überlagerung mit glasigem Gelb von Laueit) festzustellen, auch treten Zerfressungs-Porenräume, teils etwas linear angeordnet, im sonst kompakten Zwieselit-Material auf. Später schlägt der Ton in heller bräunliche Nuancen um, der deutliche Rotstich verschwindet rasch, das Endprodukt ist licht weißlich caramelfarben getönt. Ab und an ist sekundärer Apatit als Saum in solchen lockeren Knollenmassen vertreten. Meist kleinere Knollen sind betroffen, was für eine relativ hohe Stabilität von Zwieselit spricht. Triphylin ist in Haldenmilieu ebenfalls relativ metastabil, weswegen auch größere frische Stücke noch vor wenigen Jahren aufgesammelt werden konnten. Vivianit kann zwar einerseits etwas Triphylin-Oberfläche in seine dünne Krustenmasse umstrukturieren, schützt dann aber den >90% Restbereich einer größeren Partie (2<x<6cm) vor weiterer autigener Umwandlung in Ferrisicklerit und Heterosit, bremst sozusagen also den Li^--Schwund aus Randbereichen der Triphylinmasse, wie 3 frische Kristallteile mit ca. 4cm Längserstreckung eines 2012er Fundes beweisen. Allerdings kann Vivianit auch in kleinste Spalten bis Haarrisse von Triphylin eindringen und ihn deutlich dunkelblau färben (guter Haldenfund 2009). Es ist eine

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

schwache Nebenreaktion, gegenüber dem größeren Drang zu Heterosit. Dieser siedelt sich oft auch auf Zwieselit an, ohne ihn direkt umzuwandeln. In letzterer Form waren immer wieder Haldenfunde mit deutlich purpurfarbenen Zonen zu tätigen, sowohl auf der Althalde, als im Ablagerungssaum gegenüber dem Weiher, und im bergwärtigen Rückeweg wie weiter vorn erwähnt, selten auch auf der Neuhalde. Ein weiterer Nebenweg ist die Reaktion von Hühnerkobelit zu Arrojadit, welcher als Sekundärprodukt angesehen wird. Aus Uraninit entsteht Autunit durch Verwitterung, das Ca^{2+} wird aus Apatit-Material bezogen. Es wird auch gebraucht, um die Phosphate Keckit, Robertsit, Mitridatit, Montgomeryit und die Mischreihe Messelit <=> Fairfieldit zu bilden. Von diesen, von Apatit abhängigen Folgephosphaten (Hühnerkobelit ist zu selten, um genügend Masse an Ca^{2+} zu liefern), ist keine Pseudomorphose nach Apatit zu beobachten. Wie beim Zwieselit stabilisiert das Fluoridion F^- offenbar die Struktur. Trotzdem verwittert Apatit leichter, er existiert in einer Mn-reichen, rosa pulverigen Form, kann also in Lösung auch unter Regenklima und Humussäurebedingungen gehen, womit Ca^{2+} mobilisiert werden kann. Treffen dann bestimmte Verhältnisse an $Fe^{2+}/Mn^{2+}/Fe^{3+}$ und anderen Ionen zu Ca^{2+} und verbinden sich mit den Phosphatanionen, teils unter Zuhilfenahme der häufigen $(OH)^-$-Ionen, in basischem Milieu, entstehen daraus die genannten speziellen Phosphate, wovon Messelit noch am häufigsten in Erscheinung tritt. $Ca_2(Fe^{2+},Mn)(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ im Anlagerungszustand ist im Keimbereich noch ziemlich mobil, so dass an Messelit gesättigte Lösung in vorhandene Spaltrisse in pegmatitischem Material außerhalb der Phosphatkavernen wandern und sich auf Biotit ansiedeln kann, ebenso auf Rockbridgeit, der offenbar gelegentlich bei Anwitterung eine neue Mobilität von gelöstem Material aufweist, welches ebenfalls in solche Spalten eindringen kann und dort sich nierig bis feinkrustig und von etwas hellerem Farbton (schmutzig jägergrün) auf oft größerer Fläche (>5cm bei 1-2mm Krustendicke!) absetzen kann. Rockbridgeit kann seine entstandenen Lösungsanteile auch in situ auf den angelösten primären Knollen in Form einer zweiten Generation spatelförmiger Kristalle mit jetzt offenbar besser geordneter Internstruktur ansiedeln kann. Diese Kristalle sind 150-500µm groß. Unter dem Mikroskop zeigen sie orthorhombische Symmetrie.

Bevor wir jetzt zu den Reaktionen kommen, werden die aufgelisteten Phosphate noch einmal aufgestellt, nach in der Formel ähnlichen Gruppen aber umgestellt. Dies vereinfacht die Reaktionswege deutlich und bündelt die komplexen Beziehungen zueinander erheblich. Am Hühnerkobel sind relativ wenige Gruppen beteiligt.

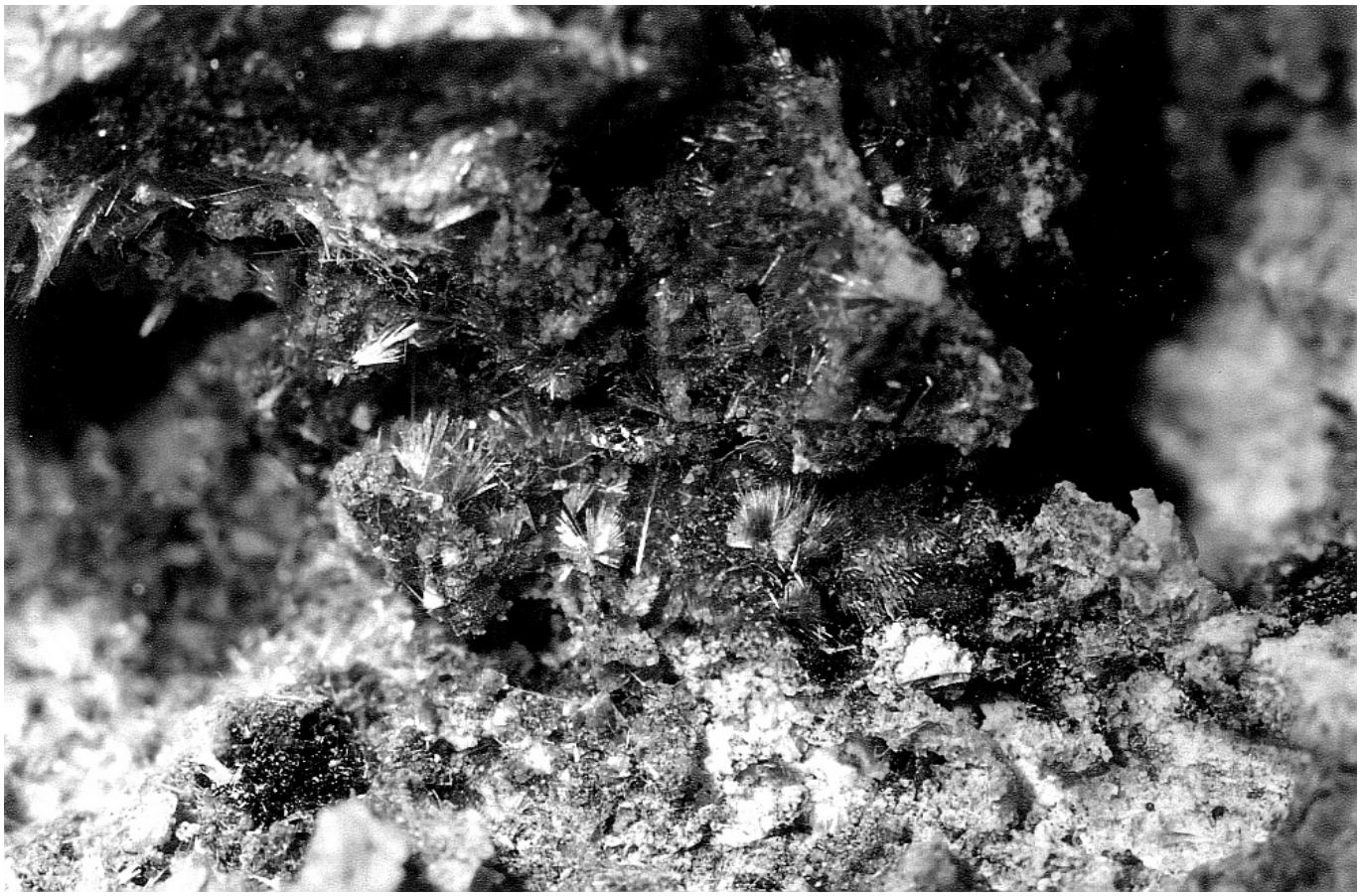

Abb. 2:

Blick in eine Hühnerkobel-Mineraldruse mit der typischen Phosphat-Paragenese (speziell Beraunit). Im Bildmittelpunkt befinden sich Büschel von Strunzit. Vergrößerung 10-fach. (Bild: Hirche)

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Die Gruppierung der Phosphate

Sie geht von Primär- zu Sekundärphosphaten und dann innerhalb diesen zu immer komplexeren Verbindungen hin, als Prämisse: alle – ca. 2005 bekannten Phosphate.

Es werden folgende Ionen angetroffen:

positiv (Kationen): einwertig: Li^+ / Na^+, zweiwertig: Fe^{2+} / Mn^{2+} / Ca^{2+} / (Mg^{2+}) / (Zn^{2+}), dreiwertig: Fe^{3+} / Mn^{3+} / Al^{3+}

negativ (Anionen): einwertig: $(OH)^-$ / F^- und dreiwertig $(PO_4)^{3-}$, beim Diadochit auch $(SO_4)^{2-}$ zweiwertig. Anionen: Hydroxydion / Fluoridion / Phosphation, das wichtigste Ion, sowie auch Sulfation. $[OH|PO_4]^{4-}$ Komplexanion Hydroxyphosphat 1:1 4wertig

Gruppe A (willkürlich festgelegt):

Zwieselit $(Fe,Mn)_2FPO_4$

Formelkontrolle: 2 zweiwertige Kationen, zweimal vorhanden, jedoch sich ersetzend, 1 Fluoridion einfach negativ, 1 Phosphatanion: 3 fach negativ: 2•2-1-3 = 0, Formel ist neutral. Einziger der Gruppe mit einem Fluoridion und einem Phosphation. Diese Gruppe ist mineralogisch auch unter „Wagnerit-Gruppe“ bekannt und hat auch die gleichwertigen Arsenate notiert.

Gruppe B

Hühnerkobelit	$(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_3$
Graftonit	$(Ca,Mn)(Fe,Mn)_2(PO_4)_2$
Triphylin	$Li(Fe,Mn)PO_4$
Ferrisicklerit	$Li_{<1}(Fe^{3+},Mn^{3+})PO_4$
Sicklerit	$Li_{<1}(Mn_{3+},Fe_{3+})PO_4$
Heterosit	$(Fe,Mn)PO_4$
Purpurit	$(Mn,Fe)PO_4$
Strengit	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
Phosphosiderit	$FePO_4 \cdot 2H_2O$

Gruppe mit Primärphosphaten nur im Zahlenverhältnis auch etwas komplexerer Zusammensetzung, aber einfacher Phosphatverbindung ohne $(OH)^-$ - Einfluß. In den Sekundärphosphaten Gruppe mit einzelnem Phosphation, Manchmal mit 2 Kristallwasser, dann mineralogisch zur Mansfielditgruppe zu stellen. Charakteristisch sind einmal dreiwertige Kationen vorhanden, sich aber auch gegenseitig ersetzend, zur Neutralmachung der Formel.

Formelkontrolle für Arrojadit: zwei einwertige und 5 zweiwertige Kationen stehen 4 negativen Phosphatanionen gegenüber: 2 • 1+ 5 • 2 = 12 Anionen: 4 • (-3) = -12, 12-12 = 0. ==> Summenformel. Graftonit: 2 + 2 • 2(oder2) = 6; 2 • -3 = -6; 6-6=0 ==> Summenformel.

Gruppe C

Apatit-Mn primär	$Ca_5F(PO_4)_3$
Apatit sekundär	$Ca_5(F,OH)(PO_4)_3$

Eigene Gruppe, mineralogisch die Apatit-Gruppe mit einigen Vertretern. Apatit ist Durchläufer, sowohl organisch vorhanden (Knochen, Zähne), als anorganisch in hydrothermalen alpinen Klüften (gute Kristalle: Prehnitinsel, Habachtal), kontaktmetamorph als Begleiter in Silikatmarmoren (z, B. Wimhof b. Vilshofen), sogar magmatisch (Kiruna / Gällivare, Schweden; mit Magnetit riesige Lagerstätten), sedimentär (Guano, Phosphoritlager), und natürlich pegmatitisch, sowohl in Phosphatpegmatiten, als in dem Nordbayerwälder A-Pegmatittyp; und in Pegmatitgängen des Schörl-Beryll-typs (Fischl / Zwiesel Schörl-dominant, Steinbruch Luftenberg bei Linz Beryll-dominant). Am Hühnerkobel sowohl primär, als sekundär.

Formelkontrolle: 5 zweiwertige Ca-Ionen stehen einem einwertig negativem Fluoridion und 3 Phosphatanionen gegenüber: 5 • 2 – (1 + 3•3) = 0 ==> Summenformel.

Gruppe D

Arrojadit $Na_2(Fe,Mn)_5^{2+}(PO_4)_4$

Einzelner Vertreter der Gruppe.
Formelkontrolle bei Gruppe B.

Gruppe E

Ludlamit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$
Vivianit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$
Phosphoferrit	$(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$
Switzerit	$(Mn,Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$
Messeli	$Ca_2(Fe^{2+},Mn)(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$
Fairfieldit	$Ca_2(Mn,Fe^{2+})(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$

Gruppe X_3^{2+}(dreiwertiges Anion)2 • y Kristallwasser. Wenn y=8, Vivianitgruppe oder Gruppe der Blüten geheißen. Hier auch die mit minderen Kristallwasseranteilen dazugerechnet, macht eventuellige Umwandlungsreaktionen zu ihnen nicht komplexer.

Formelkontrolle Fairfieldit-Subgruppe: Ca zweiwertig, 2• vorhanden, ein anderes 1•, Als Neutralisatoren stehen 2 Phosphatanionen zur Verfügung: (2+1) • 2 – (2 • 3) = 0 ==> Summenformel.

Gruppe F

Whitmoreit	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \cdot 4\ H_2O$
Strunzit	$MnFe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \cdot 6\ H_2O$
Laueit	$MnFe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \cdot 8\ H_2O$

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Stewartit $MnFe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \cdot 8\ H_2O$

Kakoxen $Fe_4^{3+}[OH|PO_4]_3 \cdot 12\ H_2O$

In dieser Gruppe ist das Vorhandensein eines Komplexanions Hydroxyphosphat mit in Summe 4 fach negativer Wertigkeit und dem einfachen Verhältnis (OH) : (PO_4) = 1:1 charakteristisch. Nahezu alle Glieder besitzen es zwecks Ausgleich zweifach, daraus resultiert -8 als Gesamtwertigkeit. Etwas Sonderform, da dreimal das Komplexanion (12- Wertigkeit) beanspruchend, nimmt Kakoxen ein.

Formelkontrolle Whitmoreit: Ein zweiwertiges Kation und zwei dreiwertige Kationen stehen zwei Komplexanionpaaren gegenüber: 2 + (2 • 3) – (2 • 4) = 0. ==> Summenformel. Laueit „et al“: Statt Eisen Mangan. Gleicher Rechengang. Mangan muß zweiwertig sein. Kakoxen („Sonderling“ mit 3 Komplexionen): 4 3-wertige Eisenkationen stehen 3 Komplexe gegenüber: 4 • 3 – (3 • 4) = 0 ==> Summenformel.

Gruppe G

Rockbridgeit $Fe^{2+}Fe_4^{3+}\ (OH)_5(PO_4)_3$

Frondelit $Mn^{2+}Fe_4^{3+}\ (OH)_5(PO_4)_3$

Nur aus obiger Mischreihe bestehend. Verhältnis OH : PO_4 5:3. Formelkontrolle Rockbridgeit: 1 zweiwertiges und 4 3-wertige Eisenkationen stehen 5 Hydroxydionen (einfach negativ) und 4 3-fach negativen Phosphatanionen gegenüber: 2 + (4 • 3) – {(5 • 1) + (4 • 3)} = (2 + 12) – (5+12) = 14-17 = -3! ==> Strukturformel, sowohl in Rösler (1987) als Strunz (2001) als Hochleitner (1996) dargelegt. Der am einfachsten zu deutende mögliche Überschuß in der Formel ist ein Phosphation mehr. Es findet sich in der Struktur irgendwo gekuppelt als Binder des Restmoleküls. Das drängt die These auf, wonach Rockbridgeit nur metastabil vorliegt und als Ausgangsmaterial für die vielen anderen Sekundärphosphate außer der Direkt-Reaktionsreihe von Triphylin dient. Alle solchen haben in sich wieder eine „stabile“, ausgeglichene Ladung pro Formeleinheit. Frondelit reagiert ähnlich, doch träger, ist aber aufgrund des Materialverhältnisses Fe : Mn (50 : 1) der Ionen selber deutlich seltener als das eisenreiche Glied der Mischreihe anzutreffen. Trotzdem kann durch Sammlung einiges Mangan in der Oxydationslösung konzentriert werden, sonst würde nicht die relative Häufigkeit der Mn-reichen Glieder der Gruppe F am Hühnerkobel zu erklären sein. Insgesamt sind sie eher selten, doch (v. a. Strunzit) deutlich häufiger als manch andere Sekundärphosphate.

Gruppe H (=G*)

Dufrenit $Fe_3^{2+}Fe_6^{3+}[(OH)_3|(PO_4)]_4$

„Krummes“ Verhältnis der Anionen (3 : 4) im mehrfach vorhandenen Komplexanion mit 6fach negativer Wertigkeit, also ähnliches Verhältnis wie die Beraunitgruppe (OH verdoppelt) und Montgomeryit (Anionen 2 : 3), doch enger Bezug zu Gruppe G.

Formelkontrolle: Positive Seite: 3 zweiwertige und 6 dreiwertige Eisenkationen; negative Seite: 4 Komplexanionen mit -6; es resultiert: (3 • 2) + (6 • 3) – {(3+3) • 4)} = 6 + 18 – 24 = 0 ==> Summenformel. Dufrenit kann eng auf leicht rauen Rockbridgeit-Oberflächen als dichte, feinkörnige und dünne Kruste aufwachsen und ist nur aufgrund seiner anderen Farbnuance (dunkel malachitgrün) vom schwärzlichgrünen Rockbridgeit zu unterscheiden.

Gruppe I

Beraunit $Fe_6^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 5\ H_2O$

Mitridatit $Ca_3Fe_4^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 2\ H_2O$

Robertsit $Ca_3Mn_4^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \cdot 3\ H_2O$

Aufgrund des Anionenverhältnisses mit 6 : 4 ähnelt die Gruppe der verwandten Beudantitgruppe mit Arsenationen. Dadurch hat es auch bei den Phosphaten etwas mehr Beispiele. Die Ca-reichen Minerale bilden eine Mischreihe zueinander, wobei die eisenreiche Komponente Mitridatit (grasig olive Kruste) deutlich häufiger als Robertsit (fast rostbraune nierig kompakte Massen in sehr kleinen Arealen in Keckit-Paragenese) auftritt. Formelkontrolle Beraunit: 6 dreiwertige Eisenionen stehen einerseits 6 einwertigen OH^--Ionen als 4 dreiwertigen Phosphationen gegenüber:

(6 • 3) – {(6 • 1) + (4 • 3)} = 18 – (6 + 12) = 0 ==> Summenformel. Rasch noch die komplexeren Glieder: Nur die Kationen sind anders: 3 zweiwertige Calciumionen kommen zusammen mit 4 dreiwertigen Kationen (Fe, Mn) vor, 6 + 12 ergeben 18, wie das Eisen beim Beraunit ==> sofort Formel = 0 (neutral) ==> Summenformel. Mitridatit ist dabei deutlich häufiger als Beraunit, obwohl Ca im Bruch seltener und hauptsächlich an Apatit gebunden vorkommt.

Gruppe J

Childrenit $(Fe,Mn)^{2+}Al\ (OH)_2PO_4 \cdot H_2O$
bzw. Childro-Eosphorit

Verhältnis der Anionen 2 : 1; Formelkontrolle: 2 sich ersetzende zweiwertige Kationen und 1 dreiwertiges kontra 2 OH und 3 Phosphationen:

2(oder2) + 3 – (2 + 3) = 0 ==> Summenformel.

Gruppe K

Keckit $Ca(Mg,Zn)_2Fe_3^{3+}(OH)_3(PO_4)_4 \cdot 2\ H_2O$

Übrig bleibendes Phosphat mit krummem Anionenverhältnis ohne Komplex, aber zusätzlich mit zweiwertigem Zink. Formelkontrolle: Zwei 2wertige Kationen, wobei eines von einem dritten ersetzt werden kann, und 3 dreiwertige Eisenkationen haben 3 OH^--Ionen und 4 Phosphatanionen gegenüber: 2 + 2(oder2) + (3 • 3) – {(3 + (4 • 3)} = 4 + 9 – (3 + 12) = 13-15 = -2! Noch eine Strukturformel, die durch ein 1:1 Verhältnis des stabilisierenden Zinks mit Magnesium ausgeglichen werden könnte. Da sich Keckit direkt pseudomorph

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

aus Rockbridgeit bilden kann, regelrecht als Fortwuchs, kann angenommen werden, dass sich der Defekt Kationenmangel vom Wirtsmineral in die Neubildung überträgt.

Gruppe L

Montgomeryit $Ca_4MgAl_4[(OH)_2|(PO_4)_3]_2 \cdot 12\ H_2O$

Sondermineral der Kingsmountit-Gruppe. Auch Calcioferrit, welcher Fe^{2+} statt Mg^{2+} hätte, kann am Hühnerkobel erwartet werden. Ehedem sehr selten (Funde F. X. Schmidt (Schmidt 1980) in recht großer derber Hühnerkobelitmasse – lagern jetzt in einem Depot der mineralogischen Abteilung des Naturkundlichen Museums (NKM) am Löwentor, Stuttgart), taucht das Mineral, meist kleinere Kristalllängen als 1mm aufweisend, außer dem Fund mit 2mm-Igeln 2003 auf der Neuhalde, in diversen Paragenesen, erst unter dem Binokular bei 1 : 30 gut entdeckbar und in der typischen Parallelogrammform mit mäßiger, doch deutlicher Abschrägung, weniger spitz als Stewartit, farblos und ansatzweise zu Igeln gruppiert, auch wohl noch heute auf (letzter Fund 2012 mit Beraunit und Strunzit im Rockbridgeit. Messelit kommt auf der Stufe ebenfalls (auf Rockbridgeit) vor).

Formelkontrolle Montgomeryit: Als zweiwertige Kationen (2+) stehen einerseits 4 Ca, aber auch ein Mg zur Verfügung, dazu kommen noch 4 dreiwertige Al, die Anionen sind in einem Komplexanion mit „krummem“ Verhältnis OH : PO_4 = 2 : 3, zu allem Überfluß auch noch doppelt vorhanden, es wird aber gebraucht:

(4+1) • 2 + (4 • 3) – {[2 + (3 • 3)] • 2} = 10 + 12 – (11 • 2) = 22 – 22 = 0 ==> Summenformel.

Gruppe M

Huréaulith $(Mn,Fe)_5[PO_3OH|PO_4]_2 \cdot 4H_2O$

Sonderling, da außer dem normalen Phosphatanion ein Phosphitanion mit zweifach negativer Wertigkeit: $(PO_3OH)^{2-}$ auftritt und dieses sehr selten ist, obschon, ebenfalls sehr selten, auch als Arsenition $(AsO_3OH)^{2-}$ in der $(XO_4)^{3-}$ -Hauptgruppe mit X = 5. Hauptgruppe im Periodensystem, wegen ähnlichem Ionenradius auch mit Vanadium mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wie Phosphor und Arsen: P / As / V, vertreten. Zudem ist das normale Phosphation und das Phosphit 1 : 1 als Komplexanion mit – (2+3) = Wertigkeit 5- zusammengefasst und zweimal vorhanden. Dem stehen gegenüber 5 zweiwertige Kationen, die sich gegenseitig ersetzen. Formelkontrolle: 5 • 2(oder2) – {(2 + 3) • 2} = 10 – (2 • 5) = 0 ==> Summenformel.

Gruppe N

Diadochit $Fe_2^{3+}(OH)(SO_4)(PO_4)$

Seltener Einzelfall mit Sulfation (2 fach negativ) und Phosphation. Ähnlicher Vertreter der lockeren Gruppe: Parnauit als Verwitterungsmineral von Fahlerzlagerstätten. Die beiden Eisenionen werden durch drei zweiwertige Kupferionen ersetzt, Phosphat durch Arsenat. Formelkontrolle: (2 • 3) – 1 – 2 – 3 = 0 ==> Summenformel.

Paragenesen am Hühnerkobel

Diese sind zahlreicher als die direkten Verwitterungsbildungen aus Pseudomorphosereaktionen. Diese bilden zwingende Paragenesen miteinander. Alle anderen Paragenesen sind in gewissem Grad austauschbar, obwohl auch da sich Vorliebeparagenesen einstellen. Solche kommen in Frage, wenn sich bei den zusammen gekommenen Mineralen ihre Formeln ähneln (Gruppe F ganz charakteristisch!) oder zumindest über ein Leitkation (Mg^{2+} / Ca^{2+}) ein Bezug hergestellt werden kann. Dabei kann das Spendermineral das Leitkation per auftretender Verwitterungslösung oder spät hydrothermalem Einfluß zum Bildungsort der neuen Phase diffundieren lassen, ohne selber als Edukt für irgendwelche in-situ-Umwandlungen (Pseudomorphosen) zu dienen. Dieser Fall ist beim Rockbridgeit augenfällig: nur Keckit taucht als Fortwachsstruktur mit Reaktionsfront pseudomorph nach leicht gealtertem Rockbridgeit auf, obwohl sich ca. 20 andere in seinem Innenbereich bilden können oder außen aufkrusten können. Trotzdem sind die Umwandlungsreaktionen per Lösung relativ zahlreich.

Standardminerale

Quarz, Feldspat: Mikroklinperthit, Albit, Glimmer: Biotit, Muskovit, Limonit, Hämatit, Manganomelan.

Erzminerale und Nicht-Phosphat-Akzessorien: Pyrit, Arsenkies, (Zinkblende), Columbit, (Uraninit), Schörl, Beryll, Anatas

Phosphate

Zwieselit, Triphylin, Hühnerkobelit, Graftonit, Apatit(Mn), Apatit sekundär, Arrojadit, Ferrisicklerit, Sicklerit, Heterosit, Purpurit, Strengit, Phosphosiderit, Vivianit, Rockbridgeit, Frondelit, Dufrenit, Kakoxen, Beraunit, Strunzit, Laueit, Stewartit, Keckit, Diadochit, Robertsit, Messelit, Fairfieldit, Whitmoreit, Ludlamit, Phosphoferrit, Mitridatit, Montgomeryit, Huréaulith, Switzerit, Childro-Eosphorit, Indefinit (gelb derb bzw. feinnadelig und sehr klein, auf Trph/Viv beige; hart krustig), Autunit.

Wichtige Reaktionen von Phosphaten untereinander

Auch in den Reaktionsgleichungen gilt: Die Reaktion ist stoff-“neutral“, d. h. links der Gleichung muß gemäß dem Massenerhaltungssatz exakt das Gleiche stehen, wie rechts. Bei der Reaktion von Rockbridgeit zu Keckit hat es links wie rechts eine Strukturformel, die Lücken werden von links nach rechts transferiert, das Zink durch die Anwitterung von Rockbridgeit freigesetzt (Postulat). Es muß ferner angenommen werden, dass zwei Phasen (Primärphosphat ⇨ Sekun-

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

därphosphat) auch ohne Pseudomorphosenbildung, also in der Verwitterungslösung den Reaktionsweg beschreiten. Zwecks besserer Verfolgbarkeit liegen Gleichungen mit Ionen vor.

Als Erstes die direkte Verwitterungsreihe
Triphylin ⇨ Ferrisicklerit ⇨ Heterosit
bzw. ⇨ Sicklerit ⇨ Purpurit

$Li(Fe,Mn)PO_4$ – ca. $1/2Li^+$ ⇨ $Li_{<1}(Mn^{2+},Fe^{3+})PO_4$ – Rest $Li^+ + e^-$ ⇨ $(Fe,Mn)PO_4$
Triphylin Ferrisicklerit Heterosit |1|

bzw bei lokalem Mn^{2+}-Überschuß:
$Li(Fe,Mn)PO_4$ – ca. der Hälfte Li^+ + div. Mn^{2+} ⇨ $Li_{<1}(Mn^{2+},Fe^{3+})PO_4$ ⇨ $(Mn,Fe)PO_4$
Triphylin Sicklerit Purpurit |1a|

Triphylin verliert etwa die Hälfte der Lithiumionen, quasi als „Stöpselzugreaktion" oxydiert das zweiwertige Eisenkation auf zum dreiwertigen, es entsteht die noch labilere Zwischenphase, je nach dem, wie viel Manganionen sich lokal im Reaktionsmilieu tummeln, entsteht bevorzugt Ferrisicklerit, seltener Sicklerit, womöglich nur als kurze Reaktionsfront, bei auch nur leichtem Druck (im Experiment nachvollziehbar) wandelt sich das Zwischenprodukt unter endgültigem Verlust aller Lithiumionen und Aufoxydation des trägeren zweiwertigen Manganions zu Heterosit (hauptsächlich dunkelbraun) und Purpurit (typisch purpurfarben, Pigment wird durch Druck erzeugt). |1| und |1a| sind an den Pseudomorphosen ersichtlich.

Zwieselit, angewittert. In Spaltrissen bildet sich eine dünne, durchsichtig gelbe Substanz, die in einem Mikrokristall unter 1:30 mühevoll als Laueit identifiziert werden konnte: Schräge Dachfläche, Kristall zuckerartig blockig. Demnach ist folgende Reaktion denkbar:

Zwieselit ⇨ Laueit. Bei der Aufstellung der Gleichungen im Folgenden ist noch festzuhalten, dass nur bei Energiegewinn die Reaktion auch (direkt) stattfinden kann. Zuerst wird also der Weg festgehalten: Edukt ⇨ Produkt. Dann werden so diverse Ionen wie $(OH)^-$ und $(PO_4)^{3-}$ oder auch Kationen aufgestellt, die im Reaktionsmilieu möglich sind, und entweder links benötigt oder rechts frei werden, damit am Ende links die gleiche Anzahl der Atomsorte X wie rechts steht. Einzelne Ionen stehen zwar ab und an „im Raume" der Gleichung, können aber sofort für andere Reaktionen zur Verfügung stehen: der Kreislauf ist chemisch abgeschlossen, da nur physikalisch durch Abtransport per Verwitterung (Lockerung ⇨ Fracht) Stoffmasse verloren gehen kann. Da die Verfügung mannigfaltig sein kann, werden die „freien" Ionen in Bezug auf das bestimmte, betrachtete System in der Reaktionsgleichung im Raume stehen gelassen.

Zurück zum System Zwieselit ⇨ Laueit:

$(Fe,Mn)_2FPO_4 + 2\,(OH)^- + (PO4)^{3-} + 8\,H_2O$ ⇨ $MnFe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \cdot 8\,H_2O$ (+ etwas Mn^{2+}) + F^-
Zwieselit Laueit |2|

Unter Aufnahme von zwei Hydroxydionen im (leicht) basischen Verwitterungsmilieu, einem Phosphation und 8 Wassermolekülen entsteht (immer: bei günstiger Zusammenkunft) Laueit und wird Fluorid frei. Dieses kann in sekundären Apatit eingebaut werden.

Nächstes System:
Primärer Mangan-Apatit verwittert zu sekundärem Apatit:

$Ca_5F(PO_4)_3$ mit Mn^{2+} + <0,5 $(OH)^-$ ⇨ $Ca_5(F,OH)(PO_4)_3$ + <0,5 F^- + Mn^{2+}
Primärer Apatit sekundärer Apatit |3|

Eigentlich werden die Gleichungen (gemäß der Dalton'schen Atomtheorie) nur mit ganzen Stückzahlen vor die Atom-, Ionen- oder Verbindungsformel geschrieben, hier soll es die Menge veranschaulichen, die hinzukommt bzw. an Ionenpartner auf der Produktseite verschwindet. Der Fluoridanteil wird sicherlich noch überwiegen, aber gegen einen nicht unerheblichen Hydroxydanteil ausgetauscht werden, das Reaktionsmilieu ist schwach bis stärker basisch, in ihm ist das Phosphatanion am stabilsten, in Richtung abnehmendem pH-Wert wird zuerst $(HPO_4)^{2-}$, dann $(H_2PO_4)^-$, schließlich die Phosphorsäure H_3PO_4 stabil. Letzteres gilt für alle Umwandlungen.

Nächstes System: Zwieselit kann sich auch mit einem Saum sekundärem Apatit umgeben, wenn die Verwitterung hinreichend fortgeschritten ist:

$(Fe,Mn)_2FPO_4 + 5\,Ca^{2+}$ + <0,5 $(OH)^-$ + 2 $(PO_4)^{3-}$ ⇨ $Ca_5(F,OH)(PO_4)_3$ + <0,5 F^- + [2 bis <4] Fe^{2+} + [>0 bis <2] Mn^{2+}
Zwieselit sekundärer Apatit |4|

Eigentlich eine ganz „waghalsige" Reaktion. Sie kann als Pseudomorphosierung vorliegen. Das Calcium wird aus primärem Apatit, Graftonit, Hühnerkobelit oder auch organischen Kreisläufen bezogen. Gebraucht werden 5 Calciumionen, 2 Phosphationen und OH wie bei der internen Apatitreaktion; 2-4 Eisen- und 0-2 Manganionen stehen für den weiteren Phosphatweg zur Verfügung.

Nächstes System: Eine komplexere Umwandlung von Hühnerkobelit zu Arrojadit:

$(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_3 + 2\,(Fe,Mn)^{2+} + (PO_4)^{3-}$ ⇨ $Na_2(Fe,Mn)_5^{2+}(PO_4)_4 + Ca^{2+}$
Hühnerkobelit Arrojadit |5|

Wenn Pseudomorphosebildung, kommt nur die direkte, obige Gleichung in Betracht, geschieht es im Lösungsmilieu, könnte unter Freiwerdung von einem Fluoridion statt der hier frei dargestellten Kationen und Phosphatanion ein Zwieselit als Hilfskatalysator dienen: Zwieselit besteht aus den zwei diadochen Kationensätzen und einem Phosphat nebst Fluor, aber die direkte Reaktion ist wahrscheinlicher, obschon Hühnerkobelit öfters als Rinde um Zwieselit auftritt, meistens aber nicht komplett Grenzflächen füllend als Saum, sondern partiell asymmetrisch. Der „Umweg":

$(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_3 + (Fe,Mn)_2FPO_4$ ⇨ $Na_2(Fe,Mn)_5^{2+}(PO_4)_4 + F^-$
Hühnerkobelit Zwieselit Arrojadit |5a|

Das Calcium kann wieder für andere Sekundärphosphate verwendet werden, vornehmlich sekundärer Apatit, da auch hiefür das Fluoridion zur Verfügung steht.

Nächstes System: Rewitzer & Lang (1980) erwähnt Pseudomorphosen von Mn-Apatit nach Triphylin. Meistens liegen beide Phosphate einträchtig nebeneinander vor. Offenbar herrschten lokal besonders aggressive Bedingungen vor.

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

$Li(Fe,Mn)PO_4 + 5\ Ca^{2+} + 2\ (PO_4)^{3-} + F^- \Rightarrow Ca_5F(PO_4)_3 + Li^+ + Fe^{2+} + Mn^{2+}$

Triphylin primärer(!) Apatit |6|

Wegen des großen Stoffumsatzes, über die Hälfte der Ionen werden getauscht, ist der freiwillige Ablauf der Reaktion eher unwahrscheinlich. Die Manganionen wandern zu einem gewissen Teil in den reinen Apatit.

Nächstes System: Triphylin ⇨ Vivianit

$3\ Li(Fe,Mn)PO_4 + 8\ H_2O \Rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8\ H_2O + 3\ Li^+ + 3\ Mn^{2+} + (PO_4)^{3-}$

Triphylin Vivianit |7|

Es werden zwecks Ausgleich der Eisenatommengen (Triphylin hat 1, Vivianit aber 3 Eisenatome bzw. –ionen) drei Triphylin-Einheiten gebraucht. Mittels 8 Wassermolekülen (spät hydrothermal bis eventuell auch auf Halde) bildet sich Vivianit. Auch hier ist der Stoffumsatz groß, denn Lithium und Mangan werden abgegeben und das Eisen von zweiwertig auf dreiwertig aufoxydiert. So ist verständlich, dass sich der Vivianit bevorzugt auf der Oberfläche und in Störungszonen des Wirtsminerals ansiedelt, meist nur als sehr dünne Kruste, die aber durch ihr kräftiges Blau die Eigenfarbe des Triphylins übertönen. So ist die Reaktion selber eher träge anzusetzen, und Triphylin wird, außer vielleicht an der Reaktionsfront ganz schmal, kaum verdrängt. Allerdings ist denkbar, dass die Reaktion durchs freiwerdende Lithium als Katalysator der Direktumwandlung |1| dienen mag. Ein freigewordenes Manganion kann mit dem restlichen Phosphat Heterosit ergeben (Umwegreaktion).

Nächstes System: Triphylin / Graftonit: Trotz innig schlieriger Verwachsung sind keine Reaktionen bekannt.

Nächstes System: Triphylin ⇨ Rockbridgeit. (Rewitzer & Lang, 1980) schreibt: „Bemerkenswert sind die Pseudomorphosen von Rockbridgeit nach Triphylin-Kristallen.“ Hier der Versuch der Gleichung:

$Li(Fe,Mn)PO_4 + 5\ (OH)^- + 4\ Fe^{3+} + 2\ (PO_4)^{3-} \Rightarrow Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + Li^+ + Mn^{2+}$

Triphylin Rockbridgeit |8|

Lithium und Mangan verschwinden, eine basische Nebenreaktion sammelt 4 dreiwertige Eisenionen (Ferri-Kationen) und bringt 5 Hydroxydionen an, mitsamt 2 zusätzlichen Phosphatanionen entsteht Rockbridgeit. |8| dient als Katalysator für |9|, der Endreaktion zu Limonit, die sogleich auch in (Rewitzer & Lang, 1980) erwähnt wird.

Vorbereiter: Fe^{2+} ⇨ gibt relativ sofort Fe^{3+} |9a|

$Fe^{2+}Fe_4^{3+}\ (OH)_5(PO_4)_3 \Rightarrow Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4(OH)_5(PO_4)_3 + 2{,}5\ O_2 \Rightarrow FeO(OH) + 15\ (PO_4)^{3-}$

Zwecks Erhaltung ganzer Atome wird die Baueinheitenmenge je Sorte links wie rechts verdoppelt:

$2\ Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4(OH)_5(PO_4)_3 + 5\ O_2 \Rightarrow 10\ FeO(OH) + 30\ (PO_4)^{3-}$

2 Rockbridgeit Limonit (hauptsächlich Goethit) |9|

Solch ein Mords-Phosphatumsatz bringt die Anionen in die Lösung und in Milieus des Wirtsminerals Rockbridgeit, wo er nur leicht angewittert ist. Dies wirkt als Treiber für noch etwas mehr Sekundärphosphate aus dem Rockbridgeit. Auch diese können der Endreaktion anheim fallen, manchmal über Zwischenstufen mit immer mehr wässrigen und basischen Phosphaten. Dies entspricht dann der Ostwald’schen Stufenregel zur Erreichung des energetisch niedrigsten Niveaus der zugehörigen Phase (hier: Limonit) über Umwege, wie sie auch beim Markasit im Vitriolisierungsvorgang zu beobachten sind. Ein zweiwertiges Eisen wandelt sich bei Annäherung an ein sauerstoffreiches Milieu zu dreiwertigem um, worauf die Struktur vom Rockbridgeit instabil wird, allein 5 Sauerstoffmoleküle genügen, um nach der Reaktion oft knallrote Pseudomorphosen von Limonit nach Rockbridgeit entstehen zu lassen. Diese sind heute noch auf der Althalde auffindbar. Nur selten ist der Ton braunrot, was auf ein etwas trockeneres Reaktionsmilieu hindeutet, so dass auch Hämatit am zerfallenden Stückwerk beteiligt ist. Beobachtet wurden radialstralige Eduktformen, also eindeutig Rockbridgeit, ferner auch Schalenbau, ebenfalls Rockbridgeit, aber auch nadelige Aggregate (Beraunit?).

Jetzt folgen noch Beispiele aus dem Umsatz von Rockbridgeit-Masse zu Folgephosphaten. Als Erstes die Reaktion Rockbridgeit zu Keckit. Als einzige Reaktion ist ein direkter Bezug Edukt ⇨ Produkt durch Pseudomorphosenbildung an der Reaktionsfront zu erkennen. Die Zink-Ionen seien im Rockbridgeit enthalten. Damit es nicht zu komplex wird, wird die Röslersche Formel als Standard angenommen.

$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)^3 + Ca^{2+} + 2\ Mg^{2+} + 2\ Zn^{2+} + 2\ H_2O \Rightarrow\ Ca(Mg,Zn)_2Fe_3^{3+}(OH)_3(PO_4)_4 \bullet 2\ H_2O + 2\ (OH)^- + \{\ F^{2+} \text{->} Fe^{3+}\ \} + Fe^{3+}$

Rockbridgeit Keckit |10a|

Die Ionen brauchen hier nun nicht so “nackt” im Raume zu stehen. Nur ein zusätzliches Sauerstoffmolekül (O_2) langt, damit das Eisen als Limonit gebunden wird, welches sich seltener im Folgephosphatraum direkt auf anderen Sekundärphosphaten abscheidet, das Gros ist z. B. auch für die Färbung im Mikroklinperthit verantwortlich. Endgültige, in sich abgeschlossene Reaktion:

$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4(OH)_5(PO_4)_3 + Ca^{2+} + \text{>}2\ Mg^{2+} + \text{<}2\ Zn^{2+} + 2\ H_2O + O_2 \Rightarrow Ca(Mg,Zn)_2Fe_3^{3+}(OH)_3(PO_4)_4 \bullet 2\ H_2O + 2\ FeO(OH)$

Rockbridgeit Keckit + Limonit |10|

Magnesium dominiert Zink in der diadochen Ersatzreihe, so sind die Mengenangaben als „Ungleichung“ angegeben.

Nächstes System: Rockbridgeit ⇨ Strunzit / Laueit / Stewartit / Whitmoreit

Bei den Formeln der Gruppe F ist die offenbar vielerorts übliche Schreibweise, dass die Ionen mit steigender Wertigkeit nacheinander hingeschrieben werden, merkbar: Es scheint, als ob das Mangan dominiert, in Wahrheit ist Mn:Fe 2:3. Rockbridgeit ist selten ein reines Endglied, es mischt sich mit diversen, stufenlos wechselnden Mangan-Anteilen (zweiwertig) in Richtung Endglied Frondelit, so kann daraus das Mangan für die Gruppe F bezogen werden. Auch Whitmoreit entsteht so, nur ist jetzt als Edukt ein relativ reiner Rockbridgeit bei geringerer Wasserzufuhr geboten, weshalb Whitmoreit auch nur selten zu finden ist.

$(Fe,Mn)^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3\ MnFe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \bullet 8\ H_2O\ + 8|4\ H_2O$

$\Rightarrow + 2(Mn/Fe)^{3+} + 3\ (OH)^-\ Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3\ Fe^{2+}Fe_2^{3+}[OH|PO_4]_2 \bullet 4\ H_2O\ + (PO_4)^{3-}$

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Rockbridgeit/Frondelit ⇨ Strunzit / Laueit / Stewartit |11| bzw. |11a|

Mittels Wasserzufuhr bilden sich die Sekundärphosphate und es werden je 2 dreiwertige Kationen, 3 Hydroxyd- und 1 Phosphatanion für den Kreislauf frei.

Für Strunzit wird die Formel postuliert, in der sechs Kristallwasser angenommen werden (Strunz, 2001), sie kommt der Gruppenformel am nächsten und mittelt gewissermaßen zwischen Whitmoreit und dem Rest der Gruppe.

Nächstes System: Rockbridgeit ⇨ Beraunit. Es wird in der Gruppe I die Reaktionen für Beraunit und Mitridatit verwendet.

Vorbereiter: Fe^{2+} ⇨ Fe^{3+}

$$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + Fe^{3+} + (OH)^- + 3\,(PO_4)^{3-} + 5\,H_2O \Rightarrow Fe_6^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \bullet 5\,H_2O$$

Rockbridgeit Beraunit |12|

Als Vorbedingung gilt die Vorbereiterreaktion: das zweiwertige Eisenkation oxydiert zu dreiwertig auf. Sodann ist noch ein dreiwertiges, ein Hydroxydion und 3 Phosphatanionen samt 5 Wasser nötig, um Beraunit zu bilden.

Rockbridgeit ⇨ Mitridatit

Hier müssen als Formalausgleich 3 Calciumionen her, deren Quelle Apatit sein dürfte. Nur ein (!) zweiwertiges Eisenion verschwindet jedoch, ebenso braucht kein dreiwertiges zugeführt zu werden, damit die Gleichung wieder stimmt. Alle anderen Ionen bleiben in der Menge gleich.

$$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + 3\,Ca^{2+} + (OH)^- + 3\,(PO_4)^{3-} + 5\,H_2O \Rightarrow Ca_3Fe_4^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \bullet 2\,H_2O + Fe^{2+}$$

Rockbridgeit Mitridatit |13|

Durch höhere Wandelbarkeit von den Calciumionen streut Mitridatit in der gesamten Phosphatzone und ist relativ häufig anzutreffen, so auch auf Quarz.

Nächstes System:
Messelit auf Rockbridgeit. a) direkter Weg

$$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + Ca^{2+} + Mn^{2+} + 2\,H_2O \Rightarrow Ca_2(Fe^{2+},Mn)(PO_4)_2 \bullet 2\,H_2O + 4\,Fe^{3+} + 5\,(OH)^- + (PO_4)^{3-}$$

Rockbridgeit Messelit |14a|

|14a| ist relativ unwahrscheinlich, bei der stufenweisen Oxydation kriegen die Phosphate mehr und mehr Kristallwasser angehängt, das Milieu wird aber immer basischer, so dass immer mehr Hydroxydionen in die Mineralformel eingebunden werden, die Substanz also immer mehr Hydroxyphosphat wird, bevor endgültig der Phosphatanteil abgestoßen wird, so dass Eisen und Manganoxyde bzw. Hydroxyde übrig bleiben. Denkbar wäre ein Denk-Umweg: Nicht Rockbridgeit, sondern primärer Mn-Apatit ist Stofflieferant, in der Lösung bildet sich Messelit, wie bei |14a| hingeschrieben, Rockbridgeit dient dann auf rauen Oberflächen, die von feinkörnigem sekundären Rockbridgeit, der in Feldspatspalten dringen konnte, bevor er auskristallisiert ist, oder Ausläufern mit dünnem Mitridatitüberzug (s. a. (Rewitzer & Lang, 1980) S. 14) als Fällungsbarriere für den Messelit.

$$Ca_5F(PO_4)3 + Fe^{2+} + Mn^{2+} + 2\,H_2O \Rightarrow Ca_2(Fe^{2+},Mn)(PO_4)_2 \bullet 2\,H_2O + F^- + (PO_4)^{3-} + 3\,Ca^{2+}$$

Apatit Messelit |14|

Durch die Beweglichkeit der Ca^{2+}-Ionen kann Messelit wie Mitridatit streuen, ist insgesamt auf den Halden daher nicht zu selten vorhanden gewesen, und ist auf Biotit und sogar auf Feldspat (Mikroklin bei Fächer-Biotit-Typ der Zwischenzone), teils dünn lagenweise gehäuft, zu finden.

Nächstes System: Rockbridgeit ⇨ Beraunit

Vorbereiter: Fe^{2+} ⇨ Fe^{3+} für 1 Kation beim Rockbridgeit

$$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + Fe^{3+} + [OH|PO_4] + 5\,H_2O \Rightarrow Fe_6^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \bullet 5\,H_2O$$

Rockbridgeit Beraunit |15|

Einfache, eingängige Addition zu einem komplexeren Sekundärphosphat. Da die Zufuhr von Hydroxyd- und Phosphation gleich viel ist, erfolgt die Schreibweise in Komplexionklammern.

Nächstes System: Vivianit / Ludlamit / Phosphoferrit

Da die Formeln sich ähneln, könnten zwei monotrope (in eine Richtung bis zum Erreichen der Zwischenstufe ablaufende) Reaktionsstufen geschrieben werden, wobei rückwärts die Entwässerung, vorwärts die Zunahme von Kristallwasser (normaler oxydativer Weg) steht. Bei Mn^{2+}-Zufuhr entsteht im 2. Schritt Switzerit.

$$(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_2 \bullet 3\,H_2O + H_2O \Rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \bullet 4\,H_2O + 4\,H_2O \Rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8\,H_2O$$

Phosphoferrit Ludlamit Vivianit |16a|

Der Häufigkeit nach ist Vivianit am stabilsten, gefolgt von Ludlamit und dem seltenen Phosphoferrit, bei dem noch etwas Mn^{2+}-ionen eingebaut werden. Trotzdem läuft die Hin- und Her-Wandlung eher recht träge ab. Jede Phase, einmal gefällt, bleibt im Normalrahmen stabil. Nur Vivianit kann bei lokal ungünstigem Klima (Krim: Kertsch / Керч) relativ direkt nach Limonit oxydieren; die Farbe wechselt von blau über stumpf (grau)grün schließlich zu ockerbraun. Am Hühnerkobel sind trotz relativ humidem Klima offenbar keine aggressiven Bedingungen gegen Vivianit gegeben, das Mineral ist, wo es auftaucht, typisch mittelblau gefärbt, selten ins grautürkise reichend, Verdunkelungen rühren von Überlagerungen des durchsichtigen Materials mit anderen Flächen (Triphylin) her. Die Paragenese Triphylin, Keckit, Ludlamit (Rewitzer & Lang, 1980) dürfte zwar typisch sein, auch Phosphoferrit (Hagendorf!) kann sich dazu gesellen, aber es bestehen keine Reaktionsbeziehungen untereinander. Allenfalls mag Triphylin als Spender herhalten, verliert aber bei der Abgabe von anderen Ionen unweigerlich das Li^+, und wird per Direktumwandlung gemäß |1| vom System abgezogen. Der Rest des total (von der Natur!) gecrashten Eigenfundes Switzerit (Abdruck übrig) ist mit der erhöhten Mn^{2+}-Konzentration (Manganomelan um den Abdruck) zu erklären und formelgemäß im Stoffbestand des Hühnerkobels zu erwarten.

Nächstes, jetzt sehr seltenes System:
Rockbridgeit ⇨ Kakoxen

$$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + 12\,H_2O \Rightarrow Fe_4^{3+}[OH|PO_4]_3 \bullet 12\,H_2O + Fe^{2+} + 2\,(OH)^-$$

Rockbridgeit Kakoxen |17|

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Interessant: Nur ausreichend wässrige Milieuzufuhr bei etwas sinkendem pH-Wert reicht aus, um Kakoxen bei Abgabe zweier Hydroxydionen entstehen zu lassen. Das Mineral ist denn auch, wie Beraunit und andere Sekundärphosphate auch, direkt auf dem Nährgrund von leicht gealtertem Rockbridgeit in den Phosphatkavernen aufgewachsen.

Nächstes System: Rockbridgeit ⇨ Dufrenit.

Durch die enge Verwachsung beider kann eine leichte Pseudomorphosefront auf der Oberfläche von Rockbridgeit in nieriger Ausbildung entstehen.

$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(OH)_5(PO_4)_3 + 2\,Fe^{2+} + 2\,Fe^{3+} + 7\,(OH)^- + 3\,(PO_4)^{3-} \Rightarrow Fe_3^{2+}Fe_6^{3+}[(OH)_3|(PO_4)]_4$

Rockbridgeit Dufrenit

Rockbridgeit spendet außer seiner Grundformel in der basischeren Lösung zusätzlich Einzelbausteine seines Ionensatzes in solch einem Verhältnis, dass Dufrenit daraus entstehen kann. Dadurch lässt sich die enge Verwachsung (s. o.) erklären. Whitmoreit, wie 2012 auf der Althalde gefunden, ist mit Dufrenit verwachsen. Der eigentliche Wirt liegt knapp darunter: Rockbridgeit.

Nächstes System: Phosphosiderit / Strengit aus Triphylin

$Li(Fe,Mn)PO_4$ – ca. $1/2Li^+ \Rightarrow Li_{<1}(Mn^{2+},Fe^{3+})PO_4$ – Rest $Li^+ - Mn^{2+} + e^- + 2\,H_2O \Rightarrow FePO_4 \bullet 2H_2O$

Triphylin ⇨ Ferrisicklerit / Wässerung ⇨ Strengit / Phosphosiderit |1b|

Zwar siedelt das Mineral sich oft auf Rockbridgeit an (Strengit: offenbar fast nur), aber es drängt sich viel zwingender vom Stoffhaushalt die direkte Verwitterungsreihe von Triphylin in einer Variante auf: im relativ instabilen Ferrisicklerit-Schritt wird Wasser ins Milieu so geschleust, dass es sich an bildende Heterositkeime anlagern kann und so die neue Struktur von Phosphosiderit resp. in weniger Fällen Strengit bilden kann. Phosphosiderit ist etwas weniger selten, wie einige andere Sekundärphosphate, doch aufgrund der nicht dauernd herrschenden, günstigen Anlagerungsbedingungen für die Wassermoleküle eher mikrokristallin.

Nächstes System, jetzt mit einem Phosphitanteil im Komplex-Ion mit Phosphat:

Rockbridgeit ⇨ Huréaulith.

Es findet eine Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem statt. Es ist gewissermaßen ein Widerspruch zur normalen fortschreitenden Verwitterung, weil das Edukt trotzdem der gelöste Rockbridgeit ist, bzw. zur Vereinfachung der Gleichung Frondelit, der an sich schon wegen der Eisendominanz selten ist. Entsprechend selten ist Huréaulith.

Erste Vorbereitungsreaktion: $4\,Fe^{3+} \Rightarrow$ red. $4\,Fe^{2+}$ |18a|

Zweiter Vorbereiter:

Anionenregulierung: $1\,(PO_4)^{3-} + 1\,(OH)^- \Rightarrow PO_3OH + 0{,}5\,O_2$
bzw.: $2\,(PO_4)^{3-} + 2\,(OH)^- \Rightarrow 2\,PO_3OH + O_2$ |18b|

Der Gesamtumsatz bedarf zweier Vorbereitungsreaktionen (Vorbereiter): als erstes müssen, ähnlich |9a|, diesmal in umgekehrtem Verlauf, 4 dreiwertige Eisenkationen zu zweiwertigen reduziert werden, ein widersprüchlicher Schritt |18a|. Mit |18b|, der mit |18a| wohl einhergeht, zwei Phosphationen zu Phosphit um eine Wertigkeit reduziert werden, Phosphit ist zweiwertig negativ. Dazu werden zwei Hydroxydionen gebraucht, am Ende wird ein Sauerstoffmolekül frei.

$Mn^{2+}Fe^{3+}_4(OH)_5(PO_4)_3 + 4\,H_2O \Rightarrow (Mn,Fe)_5[PO_3OH|PO_4]_2 \bullet 4H_2O + 3\,(OH)^- + O_2$

Frondelit Huréaulith |18|

Man braucht für die Hauptgleichung b nicht wieder mit 2 zu kürzen, denn exakt der erweiterte Schritt passt ins Hauptschema. Als Nebeneffekt ist dann der Sauerstoff „befriedigt“, d.h. es treten keine Radikale auf, sondern ein gesättigtes Atompaar als Molekül. Im Endeffekt von der gesamten Hauptreaktion, die die Vorbereiter quasi synchron als Teilreaktionen beinhaltet, werden bloß 4 Wassermoleküle gebraucht, damit Huréaulith entsteht. Dabei werden 3 Hydroxydionen neben dem Sauerstoff frei.

Nächstes System: Beraunit ⇨ Limonit

Beraunit ist (laut (Rewitzer & Lang, 1980)) relativ instabil gegenüber Verwitterungseinflüssen. Dies kann auch nadelige Pseudomorphosen von Limonit (Goethit) nach Beraunit erklären. Es muß allerdings ein recht feuchtes Milieu herrschen, einmal aus dem System {Klima ↔ Lösungsverhältnisse an der Fundstelle auf Halde und in Spalten der übriggebliebenen Phosphatpartien} gezogen, bleibt Beraunit in der Sammlung stabil. Die Eigenfunde haben ihn bräunlich ziegelrot bis blass bräunlichrot in den Rockbridgeitdrusen, so dass eine leicht oxydierte Form („Oxy-Beraunit“) vorliegt. Die feinen Nadeln und die deutlich radial sonnenförmige Büschelstruktur sind sehr gut erhalten.

$Fe_6^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \bullet 5\,H_2O + 3\,O_2 + 2\,H_2 \Rightarrow 6\,FeO(OH) + 4\,H_3PO_4 + H_2O + 2\,O_2$

Beraunit Goethit |19a|

Obige Gleichung bringt zwei neue Aspekte: Es wird einmal eine Menge Phosphorsäure frei, was bei den phosphatinternen Reaktionen nicht der Fall war, diese steht sofort dem Phosphatkreislauf wieder zur Verfügung, und es tritt ein die Gleichung leichter zu verdauender plausibler Denkumweg ein: Einerseits wird Sauerstoff (3 Moleküle) gebraucht, um aus dem „Eisenhydroxyd mit Phosphatanhang“ ein Eisenoxyhydroxyd (-oxydhydrat neuerer Lehrbezeichnungen; Limonit) zu erzeugen, das Kristallwasser vom Beraunit kann aber die freiwerdenden Phosphationen zur Phosphorsäure (ladungsneutral!) neutralisieren, neben einem Restwasser (nötig, um am Ende wieder ganze Sauerstoffmoleküle zu kriegen), bleiben, da der Wasserstoff jetzt an der Phosphorsäure gebunden ist (mit 2 zusätzlichen Wasserstoffmolekülen zusätzlich klappt das, die anderen stammen vom Kristallwasser), vom Kristallwasser die 4 Sauerstoffatome resp. 2 Moleküle übrig und sind wieder frei. |19a| ist also eine vom Stoffumsatz leicht zu verfolgende Gleichung. Im Endeffekt kann man aber, wie in einer mathematischen Gleichung aus Produkten z. B. gleicher Variablen (2X; 4X, oder 3(HF/2)

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

und 5(HF/2), etc.) soviel von einer Seite wegnehmen, dass sie nur noch auf einer Seite zu finden ist (gewissermaßen: kürzen). Ebenso kann man eine chemische Gleichung (|19a|) auf diese Weise vereinfachen, in dem man gleiche Atom-/ Molekül-/Verbindungssorten, die beidseitig der Gleichung stehen, durch „Kürzen" auf eine Seite isoliert und so die Gleichungslänge kürzt. Hier bietet sich der Sauerstoff an, so dass |19| endgültig aussieht:

$$Fe_6^{3+}(OH)_6(PO_4)_4 \bullet 5\,H_2O + O_2 + 2\,H_2 \Rightarrow 6\,FeO(OH) + 4\,H_3PO_4 + H_2O$$

Beraunit Limonit |19|

Es ist dem Gleichungslook (fälschlich interpretierbar!) offenbar zu entnehmen, dass lediglich ein zusätzlich eingebrachtes Sauerstoffmolekül die Distribution auf Phosphorsäure und Limonit bei einem Restwasser ausführt.

Letztes System: Phosphat mit Sulfatanteil: Rockbridgeit / Pyrit ⇨ Diadochit

Den Schwefelanteil für das Sulfation $(SO_4)^{2-}$ erhält Diadochit durch Oxydation von Pyrit und Zufuhr von Phosphorsäure, wie sie z. B. von |19| erhalten werden kann.

Vorbereiter: Sulfid oxydiert zu Sulfat:

$$FeS_2 + O_2 \Rightarrow FeS + SO_2\uparrow \text{ und gleich Weiterreaktion: } FeS + 2O_2 \Rightarrow FeSO_4 \quad |20a/b|$$

$$FeSO_4 + (OH)^- + H_3PO_4 + Fe^{3+} \Rightarrow Fe_2^{3+}(OH)(SO_4)(PO_4) + H_2O \quad |20|$$

Dabei liefert Rockbridgeit die Phosphorsäure und das basische Milieu. Eine direkte Reaktion des Rockbridgeits zu Diadochit ist formell sehr umständlich. Eisensulfat, was im basischen Milieu sich offenbar rasch zum komplexen Phosphat aufbauen lässt, kriegt die nötigen Teile wie in einem Baukasten zugeschoben. Hernach wird nur ein Wassermolekül frei. Ein saures Salz wird durch die Phosphatreaktion und schließlich das $(OH)^-$ in etwa neutralisiert. Bevor die Vitriolvorstufe gemäß der Ostwaldschen Stufenregel vollends zu Ende (Limonit) reagieren kann (Hirche & Pfaffl 2005), wirkt das Phosphatmilieu hemmend und Diadochit puffert.

Nachtrag

(Habel, 2006) hat dank dauernder und intensiver Suche in seiner „Aktion Hühnerkobel" außer den bis dahin aufgelisteten Mineralien noch 2 neue unbekannte, fernerhin Halloysit-10Å, Hyalit, Jahnsit-(CaMnMn), Kidwellit, Leukophosphit, Manganosegelerit, Scorzalith, Spessartin, ß-Uranophan, Uricit (Urea/Trona?), Zirkon und Zodacit (Zodiacit?) finden können. Zu erwarten waren Jahnsit, Kidwellit und Leukophosphit, die anderen drei Phosphate sind Überraschungen. Auch die jetzt sehr rare Zinkblende ist mit Vivianit, zwar selten, aber erneut aufgetaucht. Denkbar wären noch extrem rare Funde von Zinkphosphaten, wie sie in Hagendorf auftauchen, so (Para-)Scholzit, Hopeit, Jungit und vor allem Phosphophyllit.

Auch Prof. Strunz hat sich eingehend mit Pegmatiten im Allgemeinen (Strunz 1971) und dem Hühnerkobel-Pegmatit (davon: S. 61-74 Kapitel (B)) befasst und eine erste Abfolgeskizze der mindestens ihm bekannten Phosphate diagrammartig (S.73) gebracht. Ihm waren bekannt: Zwieselit, Triphylin, Mn-Apatit (und der sekundäre Apatit), Hühnerkobelit, Rockbridgeit*, Sicklerit /Ferrisicklerit, Vivianit, Huréaulith, Fairfieldit, Ca-Alluaudit (als Verwitterungsprodukt von Hühnerkobelit angenommen, Arrojadit), Strengit*, Phosphosiderit*, Beraunit*, Laueit**, Stewartit**, Strunzit**.

* und ** sieht Strunz als zweiten Schritt der Umwandlung an, also quasi die Entstehung von „Tertiärphosphaten". Die anderen, vor allem Ca^{2+}-haltigen, sind der erste Umwandlungsschritt. Dies entspricht in etwa der Position = Stellung auf dem Organigramm Abb. 3. Die *-Gruppe bestünde heute nur noch aus dem Strengit und Phosphosiderit, Beraunit steht der **-Gruppe nahe, Rockbridgeit ist auf die erste Umwandlungsstufe zu stellen. Wunderbar erkannt wurde der Apatit als Lieferant für Fairfieldit (Gleichung |14| basiert darauf) und die enge Zusammengehörigkeit der Gruppe **. Strunzit wird mit 6 Kristallwassern angenommen, die Kernstruktur der Gruppe ** ist trimorph. Offenbar noch nicht bekannt war der zweite Umwandlungsschritt aus Triphylin zu Heterosit/ Purpurit.

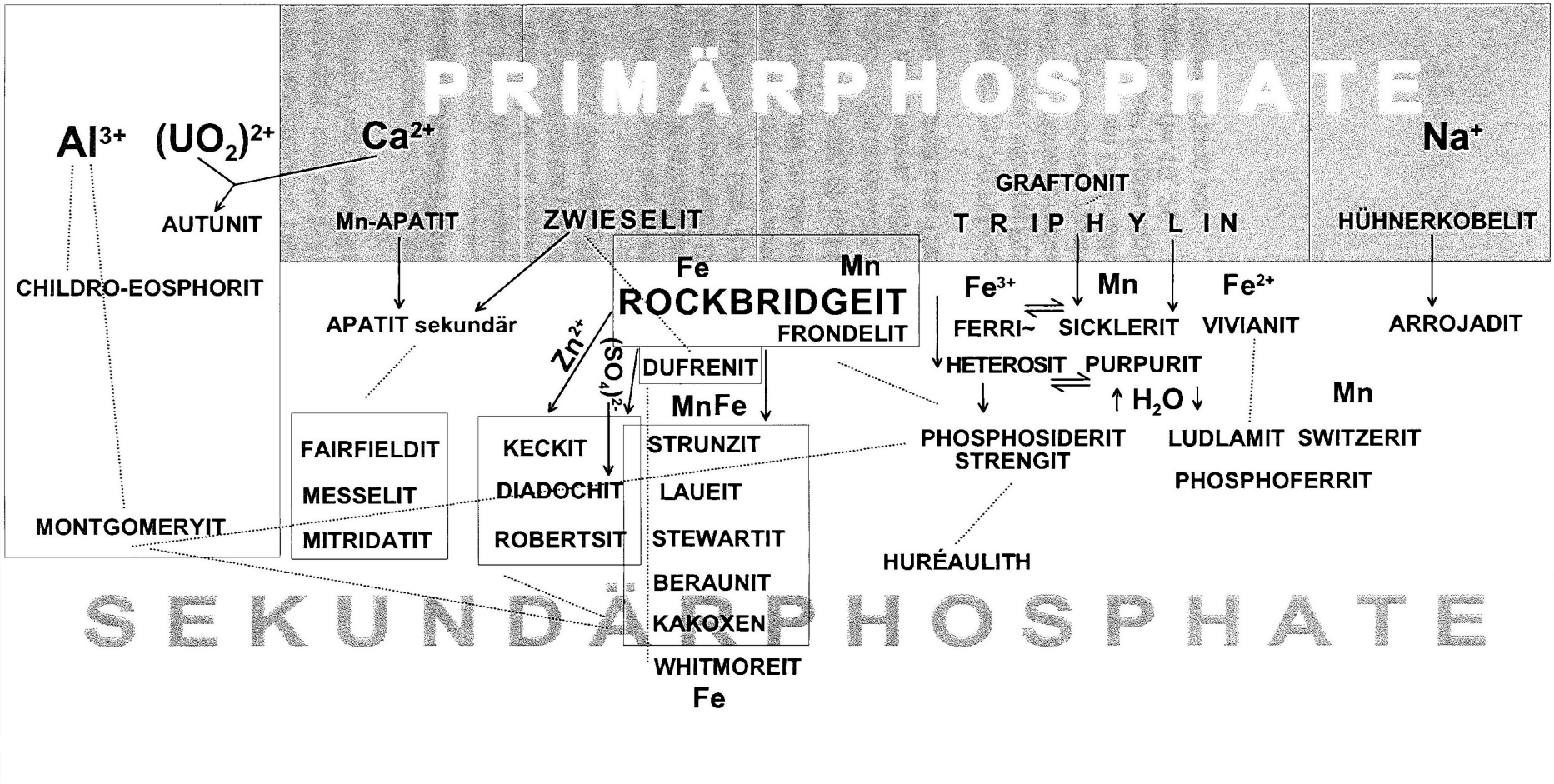

Abb. 3:

Beziehungsschema der Hühnerkobel-Phosphate

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

17-513

d	2.70	6.24	3.09	8.18
I/I_1	100	70	55	40

$(Na,Ca)(Fe,Mn)_2(PO_4)_2$

Sodium Calcium Iron Phosphate Hühnerkobelite

Rad. FeKα λ 1.937 Filter Mn Dia. 114.6mm
Cut off I/I_1 Visual (NaF standard)
Ref. Moore, Am. Min. 50 713-717 (1965)

Sys. Monoclinic S.G. I2/a (15)
a_0 10.89 b_0 12.54 c_0 6.46 A 0.868 C 0.515
α β 97°33' γ Z 8 Dx 5.054
Ref. Ibid. for $Na_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{1.6}Mn_{0.4}(PO_4)$

εα 1.727 nωβ εγ 1.738 Sign +
2V D mp Color Greenish black
Ref.

*Not analysed completely, FeO 19.2%, Fe_2O_3 11.4%, MnO 8.0%.
Specimen from Palermo No. 1 pegmatite, North Groton, New Hampshire, USA.
Varulite group.

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
8.18	40	110	2.055	30	
6.24	70	020	1.978	20	
5.41	50	200	1.945	20	
3.465	20	310			
3.196	30	002			
3.085	55	$11\bar{2}$			
3.035	20	$23\bar{1}$			
2.938	30	$32\bar{1}$			
2.876	50	112			
2.841	20	231			
2.760	20	$14\bar{1}$			
2.703	100	240			
2.659	20	$22\bar{2}$			
2.601	20	$41\bar{1}$			
2.531	50	$13\bar{2}$			
2.481	20	$31\bar{2}$			
2.360	10				
2.192	10				
2.135	20				
2.102	40				

Abb. 4:

Hühnerkobelit: Die ASTM hat als Kartei 17-513 einen Röntgendatensatz von 23 d-Werten 1980 ins „Mineral Powder Diffraction File - Data Book" (Debye-Scherrer/ Pulverdiffraktometer Datenwertekarteien sämtlicher bis dahin bekannter Minerale / gebundenes Buch) aufgenommen, deren Untersuchungsmaterial ebenfalls nicht vom Originalfundort Hühnerkobel stammt, aber durch die Aufnahme als Hühnerkobelit beglaubigt wurde. Den eher groben Schwärzungsintensitäts-Wertabständen (I=10,20,...in 10er Schritten bis 100) nach zu folgen, lag eine Schnelluntersuchung vor.

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

©Bot. Arbeits- und Schutzgem. Bayer. Wald e.V. & Naturw. Ver. Passau e.V.;download www.zobodat.at

Quellen

Birch, W. D., Grey, I. E., Mills, S. J., Pring, A., Bougerol, C., Ribaldi-Tunicliffe, A., Wilson, N. C., Keck, E. (2011): Nordgauite $MnAl_2(PO_4)_2(F,OH)_2$ 5 H_2O, a new mineral from the Hagendorf-Süd pegmatite, Germany: description and crystal structure. - Mineral. Magazine, vol 75 (2), pp 269-278.

Habel, M. (2006): Neues vom Hühnerkobel bei Rabenstein/ Zwiesel, Bayerischer Wald. – Mineralienwelt, Heft 2, S. 16-32, Haltern.

Hirche, Th. (2011): Mineralien-Fundbericht Hühnerkobel 2010. - Der Bayerische Wald, Folgen 65/66, S. 39-41, Passau.

Hirche, Th. (2013): Fundbericht Pegmatit Hühnerkobel 2012. - Der Bayerische Wald, dieses Heft, Passau.

Hirche, Th. (2014): Fundbericht Hühnerkobel 2013. - Der Bayerische Wald, in Druckvorbereitung, Passau.

Hirche, Th., Pfaffl, F. (2005): Die Vitriol-Minerale von der Sulfiderzlagerstätte Silberberg bei Bodenmais (Bayerischer Wald). - Geol. Bl. NO-Bayern, Bd. 55, S. 257-262, Erlangen.

Hochleitner, R. (1996): Mineralien und Kristalle. – 256 S., GU - Naturführer, Gräfe und Unzer Verlag, München.

Kastning, J. & Schlüter, J.(1994): Die Mineralien von Hagendorf. - 96 Seiten, Schriften des mineralogischen Museums Hamburg, Band 2.

Lindberg, M. L. (1950): Arrojadite, hühnerkobelite, and graftonite. - Amer. Miner., Vol. 35, pp 59-76.

Mason, B. (1942): Some iron-manganese phosphate minerals from the pegmatite at Hühnerkobel in Bavaria. - Geol. Fören. Fürhandl. Bd. 64/3, pp. 335-340, Stockholm.

Moore, P. B. & Ito, J. (1979): Alluaudites, wyllieites, arrojadites; crystal chemistry and nomenclature. - Mineralogical Magazine, vol. 43, pp. 227-235.

Pfaffl, F. (1986): Chemical composition of Zwieselite. – Abstracts, 14, IMA-Meeting 1986, p. 198, Stanford University (California, USA).

Pfaffl, F. (1993): Die Mineralien des Bayerischen Waldes. - Band 1 der Mineralogie Bayerns, 4. Auflage, 291 Seiten, Morsak Verlag Grafenau.

Rewitzer, Ch. & Lang, (1980): Hühnerkobel bei Zwiesel im Bayerischen Wald. – in: Lapis Jahrgang 5.1, S. 9-15, Christian Weise Verlag, München.

Rösler, H. J. (1987): Lehrbuch der Mineralogie. – 4. Auflage, 844 S. VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig.

Schmid, H. (1955): Verbandsverhältnisse der Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes (Hagendorf-Pleystein-Hühnerkobel). - N. Jb. Miner. Abh. 88,(3), S. 309-404, Stuttgart.

Schmidt, F. X. (1980): Zwei weitere sekundäre Phosphatmineralien vom Hühnerkobel (Bayerischer Wald). - Der Aufschluß, 31, S. 50, Heidelberg.

Strunz, H. (1971): Mineralien und Lagerstätten des Bayerischen Waldes (B) Der Pegmatit am Hühnerkobel bei Zwiesel. - Der Aufschluß, 21. Sonderheft, S. 61-74, Heidelberg.

Strunz, H. & Nickel, E. (2001): Mineralogical Tables. – 9. Aufl. IX + 870 S., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Anschrift der Verfasser

Thomas Hirche

Nikolausstraße 2

D-70190 Stuttgart

Fritz Pfaffl

Pf.-Fürst-Straße 10

D-94227 Zwiesel

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Der Bayerische Wald

Jahr/Year: 2014

Band/Volume: 27_1-2

Autor(en)/Author(s): Hirche Thomas, Pfaffl Fritz

Artikel/Article: Die Reaktionen der Phosphatminerale (Schema) am Beispiel Hühnerkobel bei Rabenstein (Zwiesel/Bayerischer Wald) 43-60