

Mineralogische Untersuchungen an „Pitticit“-Proben aus geowissenschaftlichen Sammlungen

Mineralogical investigations on “pitticite”-samples from geoscientific collections

Bernd Ullrich¹, Klaus Thalheim²

¹ TU Dresden, Fakultät Bauingenieurwesen, Institut für Geotechnik, Professur für Angewandte Geologie, George-Bähr-Straße 1a, 01069 Dresden; Bernd.Ullrich@tu-dresden.de — ² Senckenberg Naturhistorische Sammlungen, Museum für Mineralogie und Geologie Dresden, Sektion Mineralogie, Königsbrücker Landstraße 159, 01109 Dresden; klaus.thalheim@senckenberg.de

Revision accepted February 7, 2018.

Published online at www.senckenberg.de/geologica-saxonica on June 1, 2018.

Kurzfassung

Untersucht wurden „Pitticit“-Proben aus geowissenschaftlichen Sammlungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermoanalyse (Kombination von Differentialthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und derivativer Thermogravimetrie (DTG)), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). Viele der Proben bestehen aus Schwertmannit-(S) und -(As). Die Pitticite zeigen eine große Variabilität der chemischen Zusammensetzung mit Eisen, Schwefel, Arsen, Phosphor und vermutlich auch Blei. Der vorliegende Beitrag gibt außerdem eine kurze Übersicht zur Geschichte des Pitticites.

Abstract

Some “pitticite”-samples from geoscientific collections have been analysed by means of X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (including a combination of differential thermal analyses (DTA), thermal gravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetry (DTG)) as well as observations by scanning electron microscope (SEM) coupled with an energy dispersive microanalytical spectrometer (EDS) to obtain element contents. Many samples contain a mixture of schwertmannite-(S) and -(As). The pitticites show a large variability of the chemical composition of iron, sulphur, arsenic, phosphor and presumably lead. This paper also gives a brief overview of the history of pitticite.

1. Einleitung

Der Pitticit (empirische Formel nach webmineral.com $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$) hat, so wie andere amorphe oder röntgenamorphe Substanzen auch, welche infolge der Oxidationsverwitterung sulfidischer Erze entstehen und schwer zu identifizieren sind (z. B. Diadochit oder Pissophan), was die Anerkennung als Mineral betrifft, eine sehr wechselvolle Geschichte erfahren. In den „Mineralogischen Tabellen“ von H. Strunz ist der Pitticit noch bis zur 8. Auflage (Strunz & Tinnison 1982) enthalten. In der 9. Auflage (Strunz & Nickel 2001) wird er nicht mehr als eigenständiges Mineral geführt und in der bevorstehenden und bisher nur im Internet verfügbaren 10. Auflage

in der Klasse 08.DB.05 wieder eingeführt (webmineral.com oder mindat.org). Auf der Internetseite mindat.org wird der IMA-Status mit „questionable/doubtful“ (fraglich) angegeben. Die Internetseite webmineral.com ordnet den Pitticit als „valid species“ (gesichert) mit dem Zusatz „(Pre-IMA) 1813“ ein. In der aktuellen IMA-Liste (Nickel & Nichols 2011) wird der Status mit „questionable“ (fraglich) gekennzeichnet. Die dort eingetragene chemische Formel lautet $[\text{Fe}, \text{AsO}_4, \text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}]$ (?).

In der Literatur des 18. und 19. Jahrhundert ist eine Vielzahl von Synonymen für den Pitticit nachweisbar, die jedoch zum Teil auch für andere Minerale stehen können

Tab. 1. Für den Pitticit nachweisbare Synonyme und deren Zuordnung zu anderen Mineralen (Bayliss 2000, Berzelius 1814, Beudant 1824, 1832, 1837, Beudant & Hartmann 1826, Blackburn et al. 1997, Blank 1810, Breithaupt 1832, Dana 1837, 1844, 1850, de Fourestier 1998, Egleston 1892, Glocker 1831, 1839, 1856, Gmelin 1780, 1790, Haditsch & Maus 1974, Hausmann 1811, 1813, 1847, Häüy 1809, Hoffmann & Breithaupt 1816, Kenngott 1854, 1859, 1860a, b, Mohs 1804, Naumann 1852, 1855, 1868, Strübel & Zimmer 1982, von Leonhard 1821, 1826, von Voith 1836).

Tab. 1. Synonyms for the pitticite and their association with other minerals (Bayliss 2000, Berzelius 1814, Beudant 1824, 1832, 1837, Beudant & Hartmann 1826, Blackburn et al. 1997, Blank 1810, Breithaupt 1832, Dana 1837, 1844, 1850, de Fourestier 1998, Egleston 1892, Glocker 1831, 1839, 1856, Gmelin 1780, 1790, Haditsch & Maus 1974, Hausmann 1811, 1813, 1847, Häüy 1809, Hoffmann & Breithaupt 1816, Kenngott 1854, 1859, 1860a, b, Mohs 1804, Naumann 1852, 1855, 1868, Strübel & Zimmer 1982, von Leonhard 1821, 1826, von Voith 1836).

Deutsche Literatur	Englische Literatur	Französische Literatur	Zuordnung zu anderen Mineralen
Pittizit, Pitticit	pitticite	pittizite, Fer sulfaté ocreux, Fer sous-sulfaté,	
Arseneisensinter, Arsenikeisensinter, Arseniatischer Eisensinter, Gemeiner Arseniatischer Eisensinter, Arsensinter, Arseniksinter	iron diarsenate, diarsenate of iron		
Eisenbranderz			
Eisenhaltiges Hydro-Bi-Sulfat		Hydro-sulfaté bi-ferrugineux	
Eisenpecherz, Pecherz, Pecheisenerz	pitch ore, iron ore pitchy, pitchy iron ore	Fer oxydé résinite	Limonit (Goethit), Stilpnosiderit, Triplit, Vivianit, Uraninit, Goethit + Opal, Limonit + Opal
Eisensinter	brown iron cinder, iron sinter	Fer oxydé résinite	Gemenge von Skorodit und Pitticit, Skorodit, z. T. Diadochit
Erbseneisensinter			
Ganomatit, Chenocoprolith	Ganomatite, Chenocoprolite		Skorodit + Chlorargyrite
Gänseköthigerz, Gänsekötigerz	Chenocoprolite, goose-dung ore		Skorodit + Chlorargyrite
Glockerit, Vitriolocker, Vitrolocher	glockerite, vitriol ocher, vitriol ochre	Fer sous-sulfaté terreux	Siderogel, Siderogel und Schwefelsäure, Lepidokrokit
Grubensinter			
Kobaltpech			
Kolophoneisenerz, Siderisches Kolphon-Erz			
Phosphor-Eisen			Triplit
Retinallophan, Untheilbarer Retin- Allophan	uncleavable retin allophane	retin allophane	
Sideretin		Sidéretiné	
Siderogel			Sumpferz, Wiesenerz, amorphes Brauneisenerz, kolloidaler Goethit

(Tab. 1). Diese Synonyme wurden dementsprechend zur Ansprache der Stücke und deren systematischen Einordnung in die in dieser Zeit entstandenen und gewachsenen geowissenschaftlichen Sammlungen verwendet. Bei der Suche nach Vergleichsmaterial zur Identifizierung des Pitticites wurde eine Reihe ausgewählter Stufen phasenanalytisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Revisionsarbeiten sollen im vorliegenden Beitrag dargestellt werden, ohne das damit in die Diskussion zum Status des Pitticites – eigenständiges Mineral oder nicht – eingegriffen werden soll.

2. Anmerkungen zur Historie

Der Pitticit wurde erstmals von Hausmann (1809) – aber noch in der Schreibweise Pittizit – in seinem „Entwurf eines Systems der unorganisirten Naturkörper“ so benannt. Der Name ist nach von Kobell (1864) vom griechischen Wort pitta = Pech abgeleitet („dem Pech ähn-

lich seyn“), da das äußere Erscheinungsbild des Mineralen „dem verhärteten Pech täuschend ähnelt“ (Hausmann 1811). Die Einordnung erfolgte bei Hausmann (1809) in die III. Klasse (Oxyde), I. Ordnung (Metall-Oxyde) bei den Eisenoxydhydraten mit der Anmerkung, dass es sich um ein Eisenpecherz handelt. In seiner Arbeit „Ueber den gelben Eisenoher ...“ (Hausmann 1811) charakterisierte er den Pittizit als „Eisenoxyd-Hydrat mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Die seltene Mischung des Pittizites, Karstens Eisenpecherzes, die sich bis jetzt nur ein Mahl gefunden hat ...“ und liefert Angaben zur chemischen Zusammensetzung, die auf Analysen von Klaproth (vermutlich aus Karsten & Klaproth 1808, denn die Werte sind identisch) zurückgehen. Die eigentliche Beschreibung erfolgte dann durch Hausmann (1813) im „Handbuch der Mineralogie (Erster Band)“ unter Bezug auf eine Arbeit von Karsten & Klaproth (1808), die über ein Eisenpecherz von der Grube Christbescherung (Großvoigtsberg, Freiburger Revier) publiziert hatten. Hausmann hat hier die Systematik geändert: II. Klasse Inkombustibilien; I. Ordnung Oxyde; I. Unterordnung Metalloxyde; IV. Eisenoxyd, 5. Pittizit. Die von Kars-

ten & Klaproth (1808) und Klaproth (1810) untersuchten Proben befinden sich heute zusammen mit den von D.L.G. Karsten beschrifteten Originaletiketten sowie Analysenresten von Klaproth in der Mineraliensammlung des Museums für Naturkunde Berlin und sind im Typmineral-Katalog Deutschland enthalten (www.typmineral.uni-hamburg.de).

Die Umwandlung der Schreibweise des Namens von Pittizit zu Pitticit geht auf Glocker (1831, 1839) zurück, der den Pitticit jedoch nur als Synonym für den Eisensinter verwendete. Hausmann (1847) benutzte dann in der zweiten Auflage seines „Handbuches der Mineralogie“ selbst diese veränderte Schreibweise, die auch Dana (1850) übernahm.

Die in Tab. 1 enthaltenen Synonyme dokumentieren die Schwierigkeiten und eine gewisse Konfusion, die mit der Einordnung des Minerals in die Systematik in der Vergangenheit verbunden waren. Die Ursachen hierfür lagen einerseits in der Ähnlichkeit der äußeren Merkmale mit anderen amorphen Verwitterungsprodukten und andererseits in der breiten Variabilität der chemischen Zusammensetzung. Als Bindeglied all dieser Bezeichnungen ist vermutlich der Eisensinter anzusehen, dessen Benennung auf Werner zurückgeht (Hoffmann & Breithaupt 1818a, „Die Entstehungsart und der wesentliche Gehalt an Eisen veranlaßten Hr. BR. Werner zu jener Benennung“; von Kobell 1864, „Werners Eisensinter“) und der auch von Werner (1774) mehrfach erwähnt und nach seinen äußeren Merkmalen beschrieben wurde. In der letzten Ausgabe von Werners Mineral-System, die von Freiesleben „aus dessen Nachlasse auf oberbergamtliche Anordnung herausgegeben und mit Erläuterungen versehen“ wurde (Hoffmann & Breithaupt 1818b) ist der „Eisen-Sinter“ beim „Eisen-Geschlecht“ („Vierte Klasse. Metallische Foßilien“) mit der Nummer 245 verzeichnet.

Vorher wurden derartige Bildungen vermutlich unter der Bezeichnung Eisenbrandertz mit verschiedenen Varietäten zusammengefasst (z. B. Cronstedt & Brännich 1770, Ferber 1778, von Linne & Gmelin 1777, Wallerius 1775, 1778, Wallerius 1783), was auch zu Anfang des 19. Jh. durchaus noch üblich war (z. B. Leonhard 1805, Zappe 1804). Hierzu ist noch anzumerken, dass in früheren Ausgaben der „Mineralogie“ von Wallerius bei den Eisenerzarten das Eisenbrandertz noch nicht erwähnt wird (Wallerius 1750, 1763). Bei Cronstedt & Brännich (1770) steht das Eisenbrandertz noch bei den Erdharzen. Das führte dazu, dass zum Teil auch der Eisensinter beim Erdpech oder wie bei Wallerius (1783) unter „Judenpech, Bergpech“ eingeordnet wurde. Wallerius (1783) hat auch die Freiburger Funde bereits gekannt, denn er schreibt: „Sonst findet man auch Judenpech in Thüringen bei Salfeld in einer Vitriolgrube, bei Freiberg in der Christbescherung, ...“. Auch in die Sammlungskataloge fand dieser Irrtum Eingang. So wird in einem Katalog (Anonym 1772) unter dem Fundort „Freyberg“ bei den „Zinck-Erzen“ ein „Sogenanntes Erdpech, ist eigentlich Zinckpecherz von der Christbescherung zu Großvoigtsberg“ aufgeführt.

Eine ganze Reihe der in der Literatur (Tab. 1) nachweisbaren Synonyme wurden auch für andere Minerale verwendet. So standen die am häufigsten gebrauchten Bezeichnungen Eisensinter oder Eisenpecherz generell für schlecht kristallisierte/amorphe Eisenoxid/-hydroxidkrusten (heute z. B. Ferrihydrit) oder für Gemische von verschiedenen sehr feinkörnigen Eisenoxid/-hydroxidmineralen (früher auch Limonit). Auch wurde der Name Eisenpecherz in der Literatur des 18. Jh. und zu Beginn des 19. Jh. für den Uraninit (Pechblende) verwendet (z. B. Gmelin 1790, Zappe 1804), was offensichtlich schon zur damaligen Zeit zu Verwechslungen führte (Karsten & Reuß 1806, Leonhard 1810, Mohs 1804).

Ebenfalls als Eisensinter hatte Glocker (1852, 1853) eine Bildung beschrieben, die erstmals durch Naumann (1855) als Glockerit in die „Elemente der Mineralogie“ (II. Classe: Chalcite, 2. Ordnung: Wasserhaltige Chalcite, 2. Gruppe: Amorphe wasserhaltige Chalcite, a. Sulphate) übernommen wurde. Glocker selbst verwendet den Namen Glockerit bereits in seiner 1856 erschienenen ausführlichen Publikation „Über den sulphatischen Eisensinter von Obergrund bei Zuckmantel“ (Glocker 1856) unter Bezug auf Naumann (1855). Der Glockerit erscheint jedoch bei Naumann (1855) nicht als eigenständiges Mineral mit einer Nummer (obwohl er als solches im Text bezeichnet wird), sondern einmal beim Gelbeisenerz (Nr. 158) zusammen mit dem Vitriolocker (Vitriolocker „als erdige Varietät des Glockerites“, nach Kenngott 1854 auch Vitriolocker) und beim Pissophan (Nr. 159) unter den Anmerkungen („Anm. 1. Glockerit mag ein von Glocker beschriebenes Mineral heißen“). In der gleichen Gruppe ist der Arseneisensinter als eigenständiges Mineral mit der Nr. 161 enthalten, wobei als Synonyme oder Varietäten Eisensinter, Pittizit, Arsensinter, Gänseköthigerz und Ganomatit aufgeführt werden. In der Ausgabe von 1868 änderte Naumann die Zuordnung des Glockerites insofern, dass er zusammen mit dem Vitriolocker nur noch beim Pissophan als Varietät erscheint (Naumann 1868). Glockerit ist heute entweder Lepidokrokotit (Strunz & Nickel 2001) oder Schwertmannit (Schwertmann & Fojt 1996). Das der Glockerit auch als Synonym für den Pitticit aufgeführt wird, ist auf die Arbeit von Glocker (1856) zurückzuführen. Glocker unterschied zwei „Species“ des Eisensinters, „den einen als arseniatischen, den anderen als sulphatischen“:

- „Spec. 1. Pitticitis arseniaticus. Arseniatischer Eisensinter oder Pitticit.“
- Spec. 2. Pitticitis sulphaticus. Sulphatischer Eisensinter oder Pitticit“.

Bei der zweiten Spezies sind dann als Synonyme Schwefel Eisensinter und Glockerit hinzugefügt.

Freiesleben (1817) lieferte zur Historie des „festen Eisensinters“ eine sehr detaillierte Darstellung. Demnach wäre die Publikation von Karsten & Klaproth (1808) mit der ausführlichen Charakteristik eines Fundes von Eisenpecherz aus dem Freiburger Revier (Typuslokalität Gru-

be Christbescherung zu Großvoigtsberg) als die Erstbeschreibung des Pitticiten zu werten.

Dem vorausgegangen waren jedoch bereits Nachrichten über Funde in der zweiten Hälfte des 18. Jh. durch Schulze (1765) und Ferber (1778) bei denen das Mineral als solches jedoch noch nicht erkannt wurde. Charpentier (1778) erwähnte in seinen Beschreibungen der Gruben des Freiburger Revieres im Abschnitt zu den „Sintern und Guhren“ derartige Bildungen nicht, sondern macht nur einige allgemeine Bemerkungen und weist darauf hin, dass der Eisensinter „fast in allen unseren Gruben, in den ausgehauenen Stolln, Strecken und Schächten das Gestein an einigen Orten überzieht“, womit wohl Krusten und Ablagerungen von verschiedenen sehr feinkörnigen Eisenoxid/-hydroxidmineralen gemeint waren.

Schulze (1765) schreibt über einen Fund in der Grube „Alte Hoffnung Gottes“ zu Großvoigtsberg: „Auf dieser Zeche wurde im Quartale Reminiscere 1755, und zwar in 17 Fahrten Teufe, eine gewisse Erzart erbrochen, welche allen daselbst arbeitenden Bergleuten unbekannt war...“. „Dem äußerlichen Ansehen nach kam es einem braunen, feinen Pecher sehr gleich...“. Schulze (1765) vermutete, „dass man dasselbe zu keiner anderen Art von Erzen, als zu der so genannten Blende zu rechnen habe...“ und dass es „zu den Zinkerzen gehöre“.

Ferber (1778) führte an einer Probe aus der Grube „Christbescherung“ zu Großvoigtsberg erste chemische Untersuchungen aus, er schreibt: „Es brennt nicht im Feuer, hält viel Eisen und etwas Arsenik, und dürfte wohl ein Eisenbranderz seyn.“ Karsten & Klaproth (1808) benutzten für ihre Untersuchungen wahrscheinlich das gleiche Material das Ferber (1778) bereits beschrieben hatte, denn die Probe stammte aus den Hinterlassenschaften Ferbers: „Ich (Karsten) entdeckte sehr zufällig dies Fossil, unter der alten vom verstorbenen Ferber gesammelten und dem Bergwerks-Department jetzt angehörigen Suite von sächsischen Fossilien. Es fand sich verborgen in einer Schachtel, mit einer Etiquette von Ferbers Hand, der hier gebrauchten Ueberschrift gleichlautend.“ Bei der chemischen Untersuchung wurden durch Klaproth als Komponenten „Eisenoxyd 67, concrete Schwefelsäure 8, Wasser 25“ ausgewiesen, jedoch kein Arsen wie bei Ferber (1778). Auch Stromeyer (1819) untersuchte diese Probe und fand ebenfalls, dass „außer der Schwefelsäure noch eine bedeutende Menge Arseniksäure enthalten ist“. Stromeyer war durch diese Differenz zu Klaproth's Analyse offensichtlich stark beunruhigt, denn er schreibt am Ende des Untersuchungsberichtes: „Diese unerwarteten Resultate über die Mischung des Eisenpecherzes ließen den Hfr. Stromeyer anfangs daran zweifeln, dass das von Klaproth untersuchte Fossil mit dem von ihm analysierten ein und dasselbe sei. Nachdem er indessen durch Hrn. Professor Weiß zu Berlin, auf seine Bitte ein Exemplar des von Klaproth untersuchten Eisenpecherzes zu einem Gegenversuch erhalten hatte, überzeugte er sich von der Identität beider Fossilien auf das vollkommenste.“ Gleichzeitig erwähnt er eine weitere Probe: „Ein zugleich von Professor Weiß mit erhaltenes Exemplar des in Ober-

schlesien auf der Steinkohlengrube Heinrichs Glück zu Nieder-Lezisk gefundenen Eisenpecherzes, hat ebenfalls bei der damit vorgenommenen Prüfung, genau dasselbe Resultat gegeben.“ Von diesem Fund hatte bereits Zeller (1815) berichtet, eine chemische Analyse ausgeführt und die Übereinstimmung mit der Analyse von Klaproth festgestellt („Eisenoxyd 55, Schwefelsäure 6,25, Wasser 38,25“). Das Arsen fehlte in seiner Analyse ebenso wie bei Klaproth.

Nach der Benennung als „Pittizit“ durch Hausmann (1809, 1811, 1813) wurde das Mineral auch bei Ullmann (1814) in die Klasse IV. Metallische Fossilien (Nummer 267) sowie bei Beudant (1824) und zwei Jahre später in die deutsche Ausgabe (Beudant & Hartmann 1826) im „Vierten Geschlecht. Sulfate“ als „16. Species. Eisenhaltiges Hydro-Bi-Sulfat oder Pittizit“ aufgenommen. Die chemische Zusammensetzung wird bei Beudant & Hartmann (1826) mit „Schwefelsäure 16, Eisentrioxyd 62, Wasser 22“ angegeben und ist mit folgender Anmerkung versehen: „Gehört, da es nach Stromeyer Arseniksäure enthält, höchst wahrscheinlich nicht hierher, sondern in die Familie der Arsenide, zu den Species Eisenarseniat“.

Bei Glocker (1831) erscheint der Pitticit noch als Synonym für den Eisensinter und wird als „wasserhaltiges Eisenoxyd mit Arseniksäure“ charakterisiert. Es sind zwei chemische Analysen angeführt. Die erste unter Bezug auf Stromeyer (Glocker gibt hierfür keine Quelle an, die Werte stimmen jedoch mit den Daten von Stromeyer 1821 überein), es ist vermutlich jene Analyse, auf die schon Beudant & Hartmann (1826) hinweisen. In dieser Analyse sind sowohl „Arseniksäure“ als auch „Schwefelsäure“ neben „Eisenoxyd“ sowie etwas „Manganoxyd“ enthalten. Für Glocker (1831) hat der Schwefelsäuregehalt jedoch keine Bedeutung, denn er schreibt: „Der Schwefelsäuregehalt, welchen Stromeyer noch fand und wodurch das Fossil einen vitriolischen Geschmack erhält, ist blos als zufällig anzusehen.“ Die zweite Analyse, in der keine Schwefelsäure ausgewiesen ist, stammte von Kersten (1828). In einer späteren Arbeit wird Glocker (1856) – wie bereits ausgeführt – deshalb zwei Species“ des Eisensinters, „den einen als arseniatischen, den anderen als sulphatischen“ unterscheiden.

Eine breite Diskussion zur chemischen Zusammensetzung, insbesondere dazu, ob die in verschiedenen Analysen enthaltene „Schwefelsäure ein zufälliger Bestandteil dieses, wahrscheinlich durch Zersetzung von Arsenikkies gebildeten Minerals sei“ führte Rammelsberg (1841, 1843, 1845, 1847, 1849, 1853) und berechnete aus den in der Literatur verfügbaren Daten sowie aus eigenen Analysen eine Reihe unterschiedlicher chemischer Formeln. Die letzte von Rammelsberg (1853) publizierte Formel beruhte auf den Analysendaten einer Probe aus der Grube Stamm Asser bei Schwarzenberg, die annähernd übersetzt in die heutige Schreibweise $(2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3) + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3) + 24\text{H}_2\text{O}$ lauten würde. Hierzu sei noch angemerkt, dass auch Rammelsberg nie den von Hausmann (1809) eingeführten Namen Pittizit, sondern immer die Bezeichnung Eisensinter benutzte.

3. Untersuchungsmethodik und Probenmaterial

Die phasenanalytischen Untersuchungen erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, SIEMENS-Diffraktometer D5000, $\text{CoK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, Winkelbereich $5\text{--}80^\circ 2\theta$, step scan 4,0 s oder 6,0 s, step size $0,03^\circ$, Blenden V6 bis V20, Software Diffracplus BASIC 4.0 #1 – EVA), Thermoanalyse (DTA-TG-DTG, NETZSCH STA 409 PG Luxx®, Platin-Iridium-Tiegel mit Deckel, Luft, statisch, 10 K/min), Rasterelektronenmikroskopie (SEM, ZEISS EVO 50, Wolframkathode, 20 kV, SE, BSE, Hochvakuum, Aluminiumprobenträger, Bedampfung mit Kohlenstoff und/oder Gold/Palladium), gekoppelt mit einer Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA, ROENTEC Detektor XFlash 3001-Quantax 1.7, Hochvakuum, 20 keV, Messzeit 200 s, standardlos).

Die Identifizierung des Pitticit ist außerordentlich problematisch, selbst dann, wenn die Möglichkeit besteht XRD, Thermoanalyse und SEM/ESMA in Kombination einzusetzen. Die Identifizierungsprobleme ergeben sich entweder aus der Anwesenheit kristallisierter Eisenhydroxide oder aus der Anwesenheit von Schwertmannit in den Proben.

Problem der kristallinen Eisenhydroxide

- Erstes Identifizierungsmerkmal ist in der Regel das Vorhandensein einer amorphen Substanz. Sind jedoch relativ gut kristallisierte Eisenhydroxide (z. B. Lepidokrokit, Goethit) in der Probe enthalten, ist ein Nachweis einer amorphen Phase, wie sie der Pitticit darstellt, mittels XRD praktisch unmöglich.
- Als zweites Identifizierungsmerkmal kann die thermische Charakteristik herangezogen werden. Ist neben Lepidokrokit oder Goethit auch Pitticit vorhanden, so ist im Temperaturbereich von ca. 600 bis 800 °C eine zusätzliche, deutliche endotherme Reaktion zu beobachten, die bei den kristallinen Phasen fehlt.
- Ein drittes Identifizierungsmerkmal liefern die Hochtemperaturphasen, die sich bei der Thermoanalyse bis 1000 °C bilden. Aus den kristallinen Phasen entsteht nur Hämatit. Aus dem Pitticit bilden sich diverse Eisenarsenate (z. B. Angelellit), aber kein Hämatit. Ist außerdem Phosphor in der Probe enthalten, können auch Eisenphosphate entstehen, deren Nachweis aber nicht völlig gesichert ist.
- Viertes Identifikationsmerkmal ist die chemische Zusammensetzung mit dem Nachweis der drei Hauptbestandteile des Pitticit Eisen, Arsen und Schwefel. Arsen und Schwefel sind bei den kristallisierten Eisenhydroxiden im Normalfall nicht vorhanden. Bekannt ist jedoch die Adsorption von Arsen an die Oberflächen von Eisenhydroxiden oder dessen Bindung durch Mitfällungsprozesse (z. B. Bowell 1994, Rüde et al. 2000).

Schwertmannitproblem

- Nach Cornell & Schwertmann (1996) entsteht Schwertmannit durch den Einbau von Sulfat in die Tunnelstruktur des Minerals Akaganeit ($\text{Fe}_8(\text{OH},\text{O},\text{Cl})_{17}$) anstelle von Chlor als Anion. Dabei kommt es zu einer Verzerrung und starken Fehlordnung der Struktur, sodass das Mineral nahezu röntgenamorph vorliegt. Von den bei Cornell & Schwertmann (1996) publizierten d-Werten sind meist nur drei (bei ca. 2,53 Å, 1,96 Å und 1,51 Å) ausgebildet, die aber eine gute Abgrenzung zum Pitticit ermöglichen.
- Schwertmannit wird in der Literatur (z. B. Cornell & Schwertmann 1996) in der Regel mit der chemischen Formel $(\text{Fe}_{16}^{3+}[\text{O}_{16}/(\text{OH})_{10}/(\text{SO}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ angegeben. Die Position des Sulfates kann aber auch durch Selenat, Arsenat, Chromat, Phosphat und Vanadat eingenommen werden (z. B. Bigham et al. 1991, Childs et al. 1998, Regenspurg & Peiffer 2000, Ullrich et al. 2005).
- In der vorliegenden Arbeit werden deshalb verschiedene Schwertmannitvarietäten entsprechend der zusätzlich eingebauten Anionen unterschieden: Schwertmannit-(S) als die „Normalform“, Schwertmannit-(P) als „Phosphorform“ und Schwertmannit-(As) als „Arsenform“.
- Bei der chemischen Analytik ist auf Grund der o. g. Sachverhalte eine sichere Unterscheidung zum Pitticit nur dann möglich, wenn kein Schwertmannit-(As) vorliegt.
- Eine Unterscheidung von Schwertmannit und Pitticit mittels Thermoanalyse ist nicht möglich, da beide Minerale nahezu das gleiche thermische Verhalten zeigen (Ullrich et al. 2005).
- Eine Differenzierung ist bei der Bildung der Hochtemperaturphasen zu beobachten. Während der Pitticit bis 1000 °C nur Eisenarsenate bildet, entsteht aus dem Schwertmannit-(As) neben den Eisenarsenaten auch noch Hämatit.

Aus folgenden Sammlungen standen Proben zur Verfügung (Tab. 2):

- Geologische Sammlungen der Professur für Angewandte Geologie der Technischen Universität Dresden (TU Dresden, Proben TU-1 bis TU-7),
- Senckenberg Naturhistorische Sammlungen Dresden, Museum für Mineralogie und Geologie (Senckenberg DD, Proben S-1 bis S-7),
- Philipps-Universität Marburg, Mineralogisches Museum, Fachbereich 19, Prof. P. Masberg (Marburg, Proben M-1 und M-2),
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Dienstbereich Berlin, Dr. A. Ehling (BGR, Probe BGR),

Tab. 2. Probenübersicht.

Tab. 2. Sample overview.

Sammlung, Inventarnummer, Probe-Nr. Labor	Bezeichnung, Fundort, Kurzbeschreibung, Bemerkungen
TU Dresden, 507168, TU-1	Limonit, Wiesen- oder Sumpferz, in Eisenpecherz übergehend, Oberschlesien, Polen, 1- dunkelbraun bis schwarzbraun, hart, 2- dunkelbraun und ockerfarben
TU Dresden, 509630, TU-2	Pitticit, Arseneisensinter, Freiberg, Sachsen, 1- schwarzbraun, plattig, 2- gelbbraun
TU Dresden, 509631, TU-3	Pitticit, Arseneisensinter, Graul bei Schwarzenberg, Sachsen, 1- dunkelbraun bis schwarzbraun, 2- gelbbraun
TU Dresden, 527765, TU-4	Pitticit, Fundort unbekannt, dunkelbraun bis schwarzbraun, glasig
TU Dresden, 571073, TU-5	Pitticit, Graul bei Schwarzenberg, Sachsen, Sammlung Prof. Vater, 1- dunkelbraun bis schwarzbraun, glasig glänzend, 2- braun bis hellbraun, partiell glasig glänzend
TU Dresden, 571074, TU-6	Pitticit und Wismutocker, Hüttenberger Erzberg, Kärnten, Österreich, Sammlung Prof. Vater, 1- und 2- dunkelbraun bis schwarzbraun, glasig glänzend, 3- hellbraun bis gelblich, schwarze Einlagerungen
TU Dresden, 514763, TU-7	Pitticit, Burkhardswalde-Munzig (Munzig) bei Meißen, Sachsen, Grube „Freundlicher Bergmann“, Halde, 1- dünne, glasige, gelartige, hellockerfarbene Kruste, 2- dunkles Erz
Senckenberg DD, Min 1673 Sa, S-1	Pitticit (Arseneisensinter), Freiberg, Sachsen, 1- dunkelbraun, glasig plattig, 2- porös, ockerfarben
Senckenberg DD, Min 4451 Sa, S-2	Pitticit (Ganomatit), Breitenbrunn, Grube „St. Christoph“, Sachsen, dünne, glasige, gelartige, hellockerfarbene Kruste
Senckenberg DD, Min 4797 Sa, S-3	Pitticit (Eisensinter, Diadochit), Raschau, Grube „Stamm Asser“ am Graul, Sachsen, dunkelbraun bis schwarzbraun, glasig glänzend, muschlige Bruchflächen, an den Kanten rotbraun durchscheinend
Senckenberg DD, Min 13924 Sa, S-4	Pitticit (Eisensinter), Raschau, Grube „Stamm Asser“ am Graul, Sachsen, 1- porös, ockerfarben, 2- dunkelbraune Einlagerungen
Senckenberg DD, Min 16136 Sa, S-5	Pitticit, Burkhardswalde-Munzig (Munzig) bei Meißen, Sachsen, Grube „Freundlicher Bergmann“, Halde, dünne, glasige, hellockerfarbene Kruste
Senckenberg DD, Min 18870 Sa, S-6	Pitticit, Löbnitz, Sachsen, Grube „Reichenbach Erbstolln“ im Kuttengrund, dünne, glasige, gelartige, hellockerfarbene Kruste
Senckenberg DD, Min 19320 Sa, S-7	Pitticit, Schöneck (Kottenheide), Sachsen, Grube „St. Peter“, Halde, dünne, glasige, gelartige, hellockerfarbene Kruste
Tübingen, ohne, TB-1	Pitticit, Seeben bei Halle, Sachsen-Anhalt, 3 Braunkohlebrocken (5, 10 und 15 mm Durchmesser) mit schwarzbraunen, glasigen Krusten
BGR, ohne, BGR	Pitticit, Schneeberg, Sachsen, dunkelbraune bis schwarzbraune, glasige Krusten, an den Kanten rotbraun durchscheinend
Marburg, ohne, M-1	Pitticit, Freiberg, Sachsen, 1- dunkelockerfarbene Grundmasse, 2- dunkelbraune bis schwarzbraune, glasig glänzende Kruste
Marburg, 3342, M-2	Pitticit, Freiberg, Sachsen, „Stollengang“, 1- dunkelockerfarbene Grundmasse, 2- dunkelbraune bis schwarzbraune, glasig glänzende Kruste

· Universität Tübingen, Institut für Geowissenschaften, AB Mineralogie und Geodynamik, Dr. U. Neumann (Tübingen, Probe TB-1).

Außer den in Tab. 2 genannten wurde noch eine ganze Reihe weiterer Proben analysiert, die unter den Bezeichnungen Wiesenerz, Sumpferz, Raseneisenerz, Limonit und Siderogel inventarisiert waren. Da diese Stücke in der Regel nur aus Goethit und Lepidokrokit mit diversen Verunreinigungen (z. B. Quarz, Schichtsilikate, Feldspäte) bestanden, werden sie nicht mit berücksichtigt.

4. Charakteristik ausgewählter Fundorte

In diesem Abschnitt sollen nur jene Pitticitfundorte etwas näher charakterisiert werden, von denen bei den untersuchten Sammlungsstücken die Ansprache als Pitticit bestätigt werden konnte. Dazu gehören das Freiburger

Revier, das Schwarzenberger Revier mit den Gruben „Stamm Asser“ (Raschau am Graul bei Schwarzenberg) und „St. Christoph“ (Breitenbrunn), das Schneeberger Revier, das Bergbaurevier „Kuttengrund“ bei Löbnitz mit dem „Reichenbach Erbstolln“ und das Bergbaurevier von Munzig mit der Grube „Freundlicher Bergmann“. Baumann et al. (2000) haben die genannten Bergbaureviere und Gruben detailliert beschrieben. Sofern nicht anders zitiert basieren die nachfolgenden Ausführungen auf der Publikation von Baumann et al. (2000). Eine Übersicht zu weiteren aus der Literatur bekannten sächsischen Fundorten geben Kaden & Thalheim (1994).

4.1. Freiburger Revier

Nach Frenzel (1874) hat es im Freiburger Revier im 18. und 19. Jh. eine Vielzahl von Pitticitfunden gegeben. Neben den bereits genannten Gruben „Christbescherung“ und „Alte Hoffnung Gottes“, die als Typuslokalitäten gelten, führte er als weitere Fundorte folgende auf: „Rei-

cher Bergsegen, Stadtstolln, G. 2.446 Br., Himmelfahrt, Churprinz, Junge Hohe Birke, Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf, Isaak, Alter Tiefer Fürstenstolln“. Neufunde von Pitticit aus der Grube „Christbescherung“ auf einer vom Aaron-Stollen abgehenden Strecke sind von Witzke & Hocker (1993) beschrieben worden.

Die klassischen Freiburger Fundorte des Pitticites im Grubenfeld „Alte Hoffnung Gottes“ (in Betrieb von 1741 bis 1928) und der südlich angrenzenden „Christbescherung“ gehören in das nördliche Randgebiet des Freiburger Reviers und liegen im Gangbezirk Kleinvogtsberg. Die Gangbildungen beinhalten überwiegend „kb-eb-Paragenesen“, wobei die „kb-Formation“ außer polymetallischen Sulfiden große Mengen an „Kiesen“ wie Arsenopyrit, Pyrit, Markasit und Pyrrhotin enthält. Der Pitticit entsteht als Zersetzungsprodukt des Arsenopyrites (Frenzel 1874, Witzke & Hocker 1993).

4.2. Schwarzenberger Revier

Die Grube „Stamm Asser“ (Raschau am Graul) befindet sich im Nordteil des Schwarzenberger Reviers (Schwarzenberger Kuppel) im Teilrevier Raschau-Waschleithe. Die hier anstehenden stratiformen, vornehmlich sulfidischen Erzlager (Pyrit-Pyrrhotin(Cu)-Assoziation) in den Gesteinen der Raschauer Folge des Kambriums wurden von 1689 bis 1867 bebaut. Untergeordnet treten Gangbildungen (BiCoNi, einige U-Gänge) auf, von denen Arsenopyrit-Mineralisationen bekannt sind.

Die Grube „St. Christoph“ (Bergbau von 1567 bis 1941) gehört zum Südteil des Schwarzenberger Reviers und liegt im Teilrevier Breitenbrunn in den Gesteinen der Breitenbrunner Folge des Kambriums. Die hier abgebauten Erzlager des „Breitenbrunner Lagerzuges“ werden als Mischtyp (sulfidisch und oxidisch) eingestuft. Die Skarnlager bei Breitenbrunn beinhalten Magnetit, Kassiterit, Sphalerit („Christophit“) und Kupfersulfide. Sie gehören zum kontaktmetamorphen und metasomatischen Skarntyp und weisen unter anderem auch eine Quarz-Löllingit-Arsenopyrit Paragenese auf.

4.3. Schneeberger Revier

Nach Freiesleben (1817) sind die Funde von Eisensinter im Schneeberger Revier noch älter als die von Freiberg: „Schon 1730 führte Brückmann unter den Schneebergischen Mineralien „einen schönen rothen Sinder, wie ein rother Zucker-“saft,“ auf.“ Eine genaue Lokalisierung in dem ca. 20 km² umfassenden Revier ist allerdings schwierig. Frenzel (1874) nennt nur Schneeberg ohne weitere Präzisierung. Freiesleben (1817) schreibt zum Eisensinter von Schneeberg, dass „er auf mehreren Kobaldgruben“ ... „daselbst unter dem Namen Koboldpech hier und da unter den Bergleuten bekannt sei“, „besonders soll er auf Rappold Fdgr. in der angegebenen Abänderung rein und in größeren Parthien vorgekommen seyn“. Der Gang Rappold-Flacher befindet sich im Zen-

tralbereich des Schneeberger Revieres. In den Flachen Gängen dominieren BiCoNiAg-Paragenesen. Arsenführende Erzminerale, die als Lieferanten des Arsens in Betracht kommen, sind überall nachgewiesen.

4.4. Bergbaurevier „Kuttengrund“ bei Löbnitz

Der „Kuttengrund“ befindet sich südlich von Löbnitz im östlichen Randbereich des Granites von Aue. Der Bergbau begann hier vermutlich schon vor 1500 und endete 1907. Zwei Bergbaueanlagen sind für dieses Revier nachweisbar: „König David Fdgr.“ und die „Reichenbach Fdgr.“ In der „König David Fdgr.“ ging der Bergbau auf einem stratiformen Magnetit-Sulfid-Erzlager um. In der „Reichenbach Fdgr.“ fand die Gewinnung auf Erzgängen der Polymetallsulfid-Assoziation („kb-Formation“) mit Ag-, Pb-, As- und Cu-Mineralisationen statt.

4.5. Bergbaurevier Munzig

Dieses Bergbaurevier (Bergbau von 1524 bis 1860) gehört zum Gangrevier von Munzig und Scharfenberg in der weiteren Umgebung von Freiberg und befindet sich in den kontaktmetamorph veränderten Gesteinen des Nosener Schiefergebirges. Die Umwandlung der Gesteine ging vom nordöstlich angrenzenden Meißner Pluton aus. Es kommen sowohl Erzgänge (Pyrit-Polymetallerzgänge, Typ „kb-Formation“) als auch Erzlager (Eisenerzvorkommen und ein metasomatisch vererztes Kalksteinlager mit „kb-Sulfiden“ und Magnetit) vor. In der Grube „Freundlicher Bergmann“ bei Niedermunzig wurden die Erzgänge bebaut. Als Mineralisation wird angegeben: Quarz, Pyrit und Arsenopyrit (z. T. etwas Au-haltig) sowie Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit (Ag-haltig).

5. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Bemusterung unter dem Stereomikroskop war bei einigen Proben eine Differenzierung in der Ausbildung der Mineralisation zu beobachten. Nach Möglichkeit wurden deshalb die verschiedenen Varietäten vor der Untersuchung selektiert. In der Regel konnten zwei Varietäten ausgehalten werden:

- Varietät 1: dunkelbraun bis schwarzbraun, glasig glänzend, partiell an den Kanten rotbraun durchscheinend.
- Varietät 2: hellbraun bis gelblich, gelbbraun oder ockerfarben, porös.

Beide können in schalig, plattiger Absonderung oder Wechsellagerung miteinander verwachsen sein, zum Teil sind muschelige Bruchflächen vorhanden (Abb. 1 und 2), wobei es sich dabei – das sei schon vorausgeschickt – nicht um Pitticit handeln muss. Das typische



Abb. 1. Wechsel von schwarzbraunen, glasigen (Schwertmannit-(As)) und ockerfarbenen, porösen Schichten (Schwertmannit-(S)), Freiberg (Probe S-1).

Fig. 1. Alternate bedding from black-brown, glassy (schwertmannite-(As)) and ochre, porous layers (schwertmannite-(S)), Freiberg (sample S-1).



Abb. 2. Muschelige Bruchflächen in der Schwertmannit-Kruste der Probe S-1 (Freiberg).

Fig. 2. Conchoidal cleavage planes in the schwertmannite-crust of the sample S-1 (Freiberg).

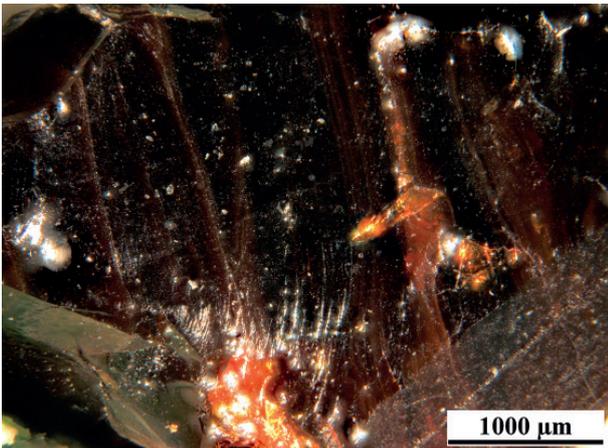


Abb. 3. Typische Ausbildung des schwarzbraunen, glasig glänzenden Pitticites („Stamm Asser“, Probe S-3).

Fig. 3. Typical character of the black-brown, glassy shiny pitticite („Stamm Asser“, sample S-3).

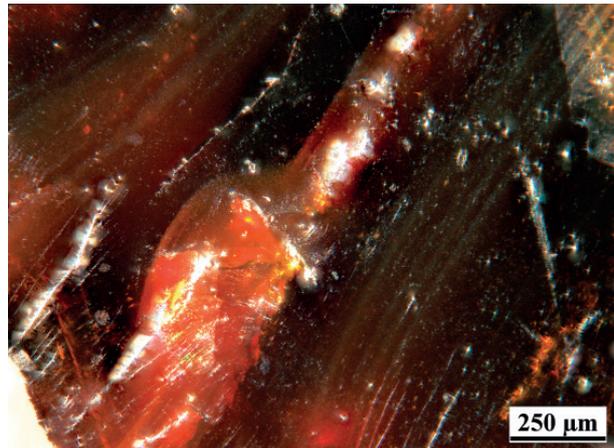


Abb. 4. Pitticite an den Kanten rotbraun durchscheinend („Stamm Asser“, Probe S-3).

Fig. 4. Pitticite at the edges reddish brown translucent („Stamm Asser“, sample S-3).

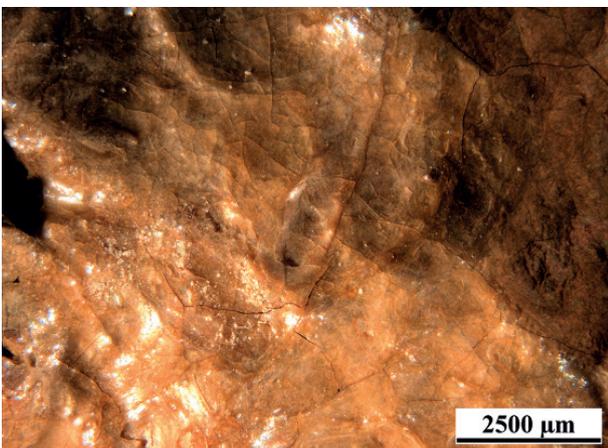


Abb. 5. Glasig glänzende, hellockerfarbene Pitticit (?) -Kruste auf Arsenopyrit (Munzig, Probe TU-7).

Fig. 5. Glassy shiny, light ochre pitticite (?) -crust on arsenopyrite (Munzig, sample TU-7).



Abb. 6. Gelartige Ausbildung der Pitticit (?) -Kruste von Munzig (Probe TU-7).

Fig. 6. Gel-like character of pitticite (?) -crust from Munzig (sample TU-7).

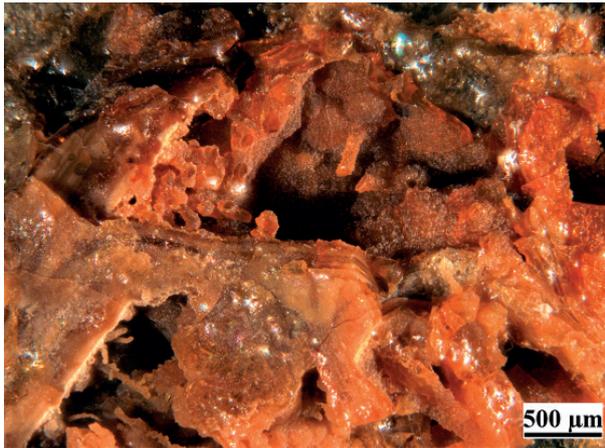


Abb. 7. Gelartige Ausbildung der Pitticit-Kruste von Lößnitz (Probe S-6).

Fig. 7. Gel-like character of pitticite-crust from Lößnitz (sample S-6).

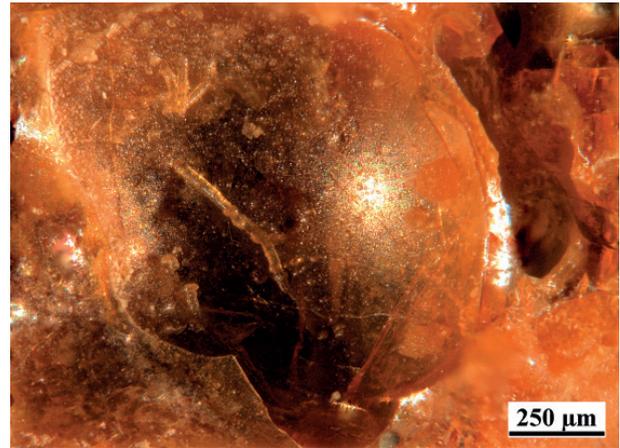


Abb. 8. Dünnschalige Absonderung im gelartigen Pitticit von Lößnitz (Probe S-6).

Fig. 8. Thin peeling off in gel-like pitticite from Lößnitz (sample S-6).

Erscheinungsbild des Pitticites, so wie es in der Literatur erstmalig von Werner (1774) beschrieben wurde, war vor allem bei der Probe S-3 von „Stamm Asser“ (Abb. 3 und 4) und der Probe von Schneeberg (BGR) zu beobachten. Abweichend davon waren bei den Stufen von Breitenbrunn (S-2), Munzig (TU-7, S-5), Lößnitz (S-6) und Schöneck (S-7) nur hauchdünne, gelartig erstarrte, glasig glänzende, hellockerfarbene Krusten ausgebildet (Abb. 5 – 8).

Aus den vorliegenden Ergebnissen (Tab. 3 und 4) lässt sich ableiten, dass nur bei etwa der Hälfte der in dieser Arbeit dokumentierten Proben die Ansprache als Pitticit bestätigt werden konnte. Sehr oft handelt es sich um Schwertmannit-(S)/-(As) der die gleichen äußeren Merkmale aufweist wie der Pitticit und auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung als Schwertmannit-(As) eine große Übereinstimmung zeigt. Für eine sichere Identifizierung ist auf jeden Fall eine Komplexuntersuchung notwendig, bei der die bereits diskutierten Merkmale in ihrer Gesamtheit zu berücksichtigen sind. Demzufolge sind auch einige der in Tab. 3 ausgewiesenen Einstufungen als Pitticit mit einem Fragezeichen versehen, da nicht alle Untersuchungsmethoden angewandt werden konnten (z. B. TU-7, S-5). Als weitere Mineralisationen wurden die Kombination von Siderit mit unterschiedlichen Arsenmineralen (Skorodit, Pharmokosiderit, Sympleisit, TU-6) sowie eine mit Goethit imprägnierte röntgenamorphe SiO_2 -Phase gefunden. Diese bilden ebenfalls schwarzbraune, glasig glänzende, muschelige Bruchflächen aus, sodass sie mit dem Pitticit verwechselt werden können.

Auffällig ist, dass selbst bei den klassischen Fundorten, die in der Literatur des 19. Jh. am häufigsten genannt werden wie Freiberg und „Stamm Asser“/Graul sowohl Schwertmannit als auch Pitticit vorkommen, wenn auch immer in verschiedenen Proben. Während in den Proben TU-3 und S-4 („Stamm Asser“/Graul) in beiden Probenanteilen nur Schwertmannit nachgewiesen werden konnte, besteht die Probe S-3 vom gleichen Fundort aus Pitticit.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Proben TU-2, S-1 (Schwertmannit) und M-2 (Pitticit), alle vom Fundort Freiberg. Aus letzterem lassen sich evtl. auch die Differenzen zwischen den Analysen von Klaproth (Karsten & Klaproth 1808) und Stromeyer (1819, 1821) erklären, denn warum sollte Klaproth so große Mengen an Arsen übersehen haben. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich bei der von Klaproth untersuchten Probe um Schwertmannit-(S) gehandelt hat.

Die in ihren äußeren Merkmalen abweichenden sehr dünnen, hellockerfarbenen Krusten von Breitenbrunn (S-2), Munzig (TU-7, S-5), und Lößnitz (S-6) weisen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung insgesamt niedrigere SO_3 -Gehalte auf (Tab. 4, 2,26 – 8,65 %), während die Arsenanteile über 50 % erreichen können (As_2O_3 von 38,23 – 54,12 %). Die SO_3 -Werte der Pitticite mit den „klassischen Merkmalen“ (Freiberg M-2, Graul TU-5 und S-3, Schneeberg BGR) dagegen liegen bei 11,76 % bis 23,06 % und für As_2O_3 zwischen 21,74 % und 37,14 %. Dieses gegenläufige Verhalten spricht für eine gegenseitige Substitution von Sulfat und Arsenat. Die bei Frenzel (1874), Walenta (1972), Schmetzer et al. (1981) sowie Dunn (1982) erwähnten sulfatfreien Pitticite wurden nicht gefunden.

Bei den Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden zwischen dem Schwertmannit und dem Pitticit zusätzlich morphologische Unterschiede festgestellt, die jedoch nur eingeschränkt zur Identifizierung herangezogen werden können. Der Schwertmannit zeigte neben kugelig-schaligen Absonderungen (Abb. 9) in den meisten Fällen die auch aus der Literatur bekannten igelartigen Sphäroide (Abb. 10) oder Aggregate (z. B. Cornell & Schwertmann 1996, Ullrich et al. 2005). In den dichten, auch im SEM glasig erscheinenden Pitticitkrusten dagegen waren nur in Hohlräumen partiell gelartig erstarrte, nieren- oder traubige Absonderungen zu beobachten (Abb. 11). In der hellockerfarbenen Pitticitkruste von Lößnitz (S-6) wurden außerdem bei den ESMA-Untersuchungen in einzelnen Bereichen sehr hohe Bleigehalte analysiert

Tab. 3. Zusammenfassung der Ergebnisse phasenanalytischer Untersuchungen.

Tab. 3. Summary of the results of phase analytical studies.

Probe-Nr.	Varietäten, Mineralbestand, Bemerkungen
TU-1	Lepidokrokit, Goethit, röntgenamorphe Eisen- und Manganphasen, Nachweis von Bleigehalten
TU-2	1 – schwarzbraun, plattig: röntgenamorphe Eisenoxyde/-hydroxyde, mit Si-Anteilen 2 – gelbbraun: Goethit und Schwertmannit-(S) mit geringen Arsenanteilen
TU-3	1 – dunkelbraun bis schwarzbraun: Schwertmannit-(S) und -(As) 2 – gelbbraun: Schwertmannit-(As) partiell mit Phosphor
TU-4	Pitticit, phosphorhaltig, röntgenamorph, nur Eisenarsenate als Hochtemperaturphasen, keine Hämatitbildung
TU-5	Pitticit, phosphorhaltig, röntgenamorph, nur Eisenarsenate als Hochtemperaturphasen, keine Hämatitbildung
TU-6	1 – dunkelbraun bis schwarzbraun: Siderit, Skorodit, Pharmakosiderit 2 – dunkelbraun bis schwarzbraun : Quarz Goethit, Pharmakosiderit 3 – hellbraun bis gelblich: Skorodit, Pharmakosiderit, Sympleksit
TU-7	1 – glasige, gelartige, hellockerfarbene Kruste: Pitticit (?), röntgenamorph, keine Thermoanalyse möglich 2 – dunkles Erz: Arsenopyrit, Pyrit
S-1	1 – dunkelbraun, glasig plattig: Schwertmannit-(As) 2 – porös, ockerfarben: Schwertmannit-(S), arsenhaltig
S-2	Pitticit (?), röntgenamorph, keine Thermoanalyse, wenig Schwefel
S-3	Pitticit, phosphorhaltig, röntgenamorph, nur Eisenarsenate als Hochtemperaturphasen, keine Hämatitbildung
S-4	1- porös, ockerfarben: Goethit und Schwertmannit-(S) 2- dunkelbraune Einlagerungen: Schwertmannit-(S)
S-5	Pitticit (?), nur chemische Analyse, nicht selektierbar
S-6	Pitticit (röntgenamorph), lokal hohe Bleigehalte, evtl. bleihaltiger Pitticit (?)
S-7	Goethit, röntgenamorphe Eisenoxyde/-hydroxyde, partiell Schwertmannit-(S) (?) mit Arsen und Antimon
TB-1	Schwertmannit-(S) mit Spuren von Goethit, Gips und viel organischer Substanz
BGR	Pitticit, phosphorhaltig (?), röntgenamorph, Eisenarsenate und Eisenphosphate (?) als Hochtemperaturphasen, keine Hämatitbildung, partiell wahrscheinlich Schwertmannit-(P)
M-1	1 und 2: röntgenamorphe SiO ₂ -Phase mit geringen Goethitanteilen
M-2	1 und 2: Pitticit, schwach phosphorhaltig, röntgenamorph, nur Eisenarsenate als Hochtemperaturphasen, keine Hämatitbildung

(Tab. 4). Es handelt sich hierbei um gelartig erstarrte Aggregationen sphäroidischer Gebilde, die auf der Oberfläche der Pitticitkruste lokalisiert sind (Abb. 12). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um eine besondere Form des Pitticit handelt. So ist z. B. der Eisengehalt gegenüber der darunter befindlichen Kruste sehr stark reduziert, sodass der Eindruck entsteht, dass Eisen durch Blei ersetzt worden ist. Anhaltspunkte für eine solche Interpretation liefern einerseits Walenta (1972), der eine kupfer- und eine wismuthaltige Varietät des Pitticit erwähnt und andererseits auch die Analysen von Schmetzer et al. (1981), die hohe Zinkgehalte ausweisen.

Bei der Probe M-1 (Freiberg) war nach der röntgenographischen und thermischen Untersuchung zunächst vermutet worden, dass es sich um eine reine Goethitkruste handelt. Bei den Untersuchungen mittels SEM und ESMA wurde jedoch festgestellt, dass als Hauptkomponente eine amorphe SiO₂-Phase vorliegt (Abb. 13), die eine glasig glänzende, muschelige Bruchfläche erzeugt und der Goethit fein verteilt in geringen Anteilen lediglich die dunkelbraune Färbung hervorruft. Derartige Bildungen sind wahrscheinlich auch bei früheren Untersuchungen festgestellt worden, denn beim Synonym Eisenpecherz wird dieses mitunter als Goethit + Opal oder Limonit + Opal definiert (Tab. 1).

Abschließend soll noch auf ein Phänomen eingegangen werden, dass Freiesleben (1817) als „flüssigen Eisensinter“ bezeichnet hat. Schon Ferber (1778) erwähnte in seiner Beschreibung des Eisenbranderzes aus der

„Grube Christbescherung“ diese Eigenschaft: „Es soll im Anfang ganz weich seyn, und wie eine Guhr hervorsintern“. Freiesleben (1817) zitiert in seiner Arbeit ausführlich den Bericht einer „Befahrung auf Alte Hoffnung Gottes Erbstolln“ aus dem Jahr 1816, in dem der „flüssige Eisensinter“ detailliert charakterisiert wird. Dort heißt es unter anderem, dass „eine kleine Pfütze einer dunkel bräunlichrothen, etwas dicklichen Flüssigkeit“ mit „einer starken Klebrigkeit“ angetroffen wurde, die stellenweise „etwas vertrocknet, und zähe, von der Consistenz eines dicken Theers, und noch weiter oben völlig erhärtet war, zu einer Masse, die sich sogleich als ausgezeichneter Eisensinter zu erkennen gab“. Auch bei Frenzel (1874) gibt es Hinweise auf solche Funde: „... bei Alte Hoffnung Gottes wurde das Mineral in flüssigem, bei Junge Hohe Birke und auf dem Alten Tiefen Fürstenstolln ... in weichem plastischem Zustand vorgefunden“.

Dass diese vor rund 100 Jahren beschriebenen Erscheinungen wirklich existieren und wie man sich diesen Prozess der Erstarrung des Eisen-Sulfat-Arsenat-Gels vorstellen muss, soll Abb. 14 veranschaulichen. Die abgebildete Probe stammt zwar nicht aus dem Freiburger Revier, sondern aus den Saalfelder Feengrotten in Thüringen, also aus dem auflässigen Alaunschieferbergbau, auch ist die chemische Zusammensetzung eine andere, denn anstelle des Arsenates ist sehr viel Phosphat enthalten. Aber auch dieses Gel ist ein Produkt der Oxidationsverwitterung sulfidischer Minerale. Es handelt sich hierbei um das Eisen-Sulfat-Phosphat-Gel (Rüger et al. 1995), aus dem der röntgenamorphe Diadochit

Tab. 4. Chemische Zusammensetzung ausgewählter Proben (ESMA-Analysen, Angaben in Masse-%, wasserfrei, n.n. - nicht nachweisbar, ¹⁾ röntgenamorphe Eisenphasen, ²⁾ Schwertmannit-(S), ³⁾ dunkelbrauner bis schwarzbrauner Anteil, ⁴⁾ gelbbrauner oder ockerfärbener Anteil, ⁵⁾ brauner bis hellbrauner Anteil, ⁶⁾ Pitticitkruste, ⁷⁾ bleihaltiger Pitticit ?, ⁸⁾ Pitticit, ⁹⁾ Schwertmannit-(P)?).

Tab. 4. Chemical composition of selected samples (EDS-analytics, results in mass-%, anhydrous, n.n. - undetectable, ¹⁾ x-ray amorphous phases of iron ²⁾ schwertmannite-(S), ³⁾ dark brown to black-brown proportion, ⁴⁾ yellow-brown or ochre proportion, ⁵⁾ brown to light brown proportion, ⁶⁾ pitticite crust, ⁷⁾ lead containing pitticite ?, ⁸⁾ pitticite, ⁹⁾ schwertmannite-(P)?).

	TU-2 ¹⁾	TU-2 ²⁾	TU-3 ³⁾	TU-3 ³⁾	TU-3 ⁴⁾	TU-4	TU-5 ⁵⁾	TU-5 ⁵⁾	TU-7	S-1 ³⁾	S-1 ⁴⁾	S-2	S-3	S-4 ⁴⁾	S-4 ⁵⁾
Na ₂ O	n.n.	0,13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Al ₂ O ₃	n.n.	0,20	0,15	0,19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,85	n.n.	n.n.	0,62	0,54
SiO ₂	9,96	0,84	0,60	0,60	2,55	n.n.	n.n.	n.n.	0,64	n.n.	0,93	0,68	n.n.	0,55	1,04
P ₂ O ₅	n.n.	0,08	0,43	1,49	4,39	5,26	4,99	6,71	n.n.	1,84	1,37	0,56	4,73	0,08	n.n.
SO ₃	0,84	7,34	14,24	13,13	13,49	18,35	23,06	19,70	2,66	11,93	12,69	2,26	18,47	6,83	15,85
K ₂ O	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CaO	0,83	0,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,03
MnO	0,48	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fe ₂ O ₃	86,91	90,23	80,98	72,29	67,35	51,50	48,93	49,70	43,73	70,96	78,70	41,13	52,04	89,88	79,41
ZnO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,25	n.n.	n.n.	n.n.
As ₂ O ₃	n.n.	1,14	3,61	12,30	12,23	24,90	23,02	23,89	52,98	15,27	5,46	54,12	25,66	2,05	2,14
Sb ₂ O ₃	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PbO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

	S-5	S-5	S-6 ⁶⁾	S-6 ⁷⁾	S-7	S-7	TB-1	BGR ⁸⁾	BGR ⁹⁾	M-1 ⁴⁾	M-1 ³⁾	M-2 ³⁾	M-2 ³⁾	M-2 ⁴⁾	M-2 ⁴⁾
Na ₂ O	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Al ₂ O ₃	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,48	0,89	0,69	n.n.	1,52	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
SiO ₂	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,19	0,80	0,60	n.n.	n.n.	95,85	98,29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
P ₂ O ₅	n.n.	n.n.	0,74	n.n.	n.n.	0,25	n.n.	5,45	27,85	0,09	0,25	1,55	0,84	1,79	0,76
SO ₃	6,97	6,98	8,65	16,43	4,40	4,79	21,75	19,60	18,38	n.n.	n.n.	18,65	12,78	11,76	13,83
K ₂ O	n.n.	n.n.	n.n.	1,47	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CaO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2,64	n.n.	n.n.	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MnO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fe ₂ O ₃	46,81	50,48	52,38	40,68	94,93	90,65	74,33	50,78	52,26	3,96	1,47	58,07	51,21	49,31	54,92
ZnO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
As ₂ O ₃	46,22	42,54	38,23	14,62	n.n.	1,31	n.n.	24,17	n.n.	n.n.	n.n.	21,74	35,18	37,14	30,49
Sb ₂ O ₃	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PbO	n.n.	n.n.	n.n.	26,80	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

(Fe₂³⁺[OH/SO₄/PO₄] · 6H₂O) und später auch die kristalline Varietät der Destinezit (Fe₂³⁺[OH/SO₄/PO₄] · 6H₂O) entsteht. Bei der Anlieferung war die Substanz im Behälter noch fließfähig. Bei dem Versuch, etwas davon für Untersuchungen auszugießen nahm die Viskosität in relativ kurzer Zeit kontinuierlich zu und nach 24 Stunden war der Erstarrungszustand in der abgebildeten Form erreicht. Das erstarrte Gel durchläuft anschließend einen Alterungsprozess, der sowohl mit einer weiteren Entwässerung (Endzustand ca. 30 % Wasser) aber auch mit der lokalen Bildung von kristallinen Phasen (z. B. Giniit, Fe²⁺Fe₄³⁺[(OH)₂/(PO₄)₄] · 2H₂O) einhergeht. Das Material wird zunehmend rissig und zerfällt dann nach mehreren Wochen ohne Kraftereinwirkung in dunkelbraune bis schwarzbraune, an den Kanten rotbraun durchscheinende Teile mit glasig glänzenden, muscheligen Bruchflächen.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen zu den „Pitticit“-Proben sowie den seit den 1990er Jahren erzielten Resultaten zu den Sekundärmineralen des Thüringer Alaunschieferbergbaus (z. B. Rüger et al. 1995, Ullrich et al. 2005) lässt sich schlussfolgern, dass die röntgenamorphen Phasen Pitticit und Diadochit sowie der stark fehlgeordnete Schwertmannit in enger Beziehung zueinander stehen. Pitticit und Diadochit könnten

dabei als Endglieder einer mehr oder weniger amorphen Mischungsreihe des Eisen-Sulfat-Gels aufgefasst werden, Pitticit als Arsen-Endglied und Diadochit als Phosphor-Endglied. Die verfügbaren Daten zur chemischen Zusammensetzung zeigen, dass zwischen beiden Endgliedern alle Übergänge möglich sind. Die Stellung des Schwertmannites, der offensichtlich jedes der in diesem System beteiligten Elemente und noch weitere in nahezu beliebigen Anteilen einzubauen vermag und damit den gesamten Übergangsbereich abdecken würde, bleibt jedoch mit einem Fragezeichen versehen. Welche der genannten Phasen entsteht, wird im Wesentlichen durch das Spektrum der im sauren Grubenwasser enthaltenen chemischen Elemente bestimmt, das wiederum von den an der Oxidationsverwitterung beteiligten Erzmineralen beeinflusst wird. So ist mit Sicherheit davon auszugehen, dass die Bildung von Pitticit und auch von Schwertmannit-(As) von der Anwesenheit arsenhaltiger Sulfide wie Löllingit und Arsenopyrit abhängt, während die Entstehung des Diadochites phosphorhaltige Minerale (z. B. Apatit) voraussetzt.

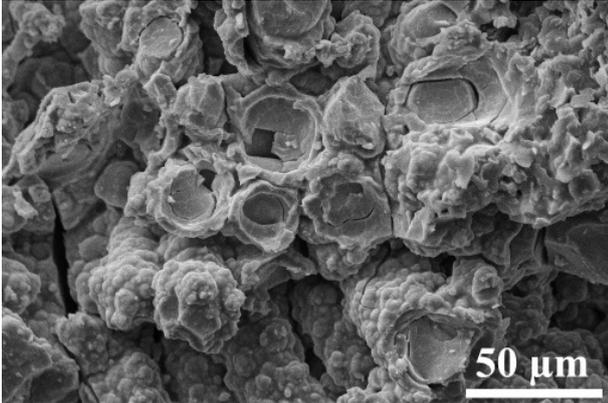


Abb. 9. Schalige Absonderung im Schwertmannit-(As) von Graul (Probe TU-3).

Fig. 9. Peeling off in schwertmannite-(As) from Graul (sample TU-3).

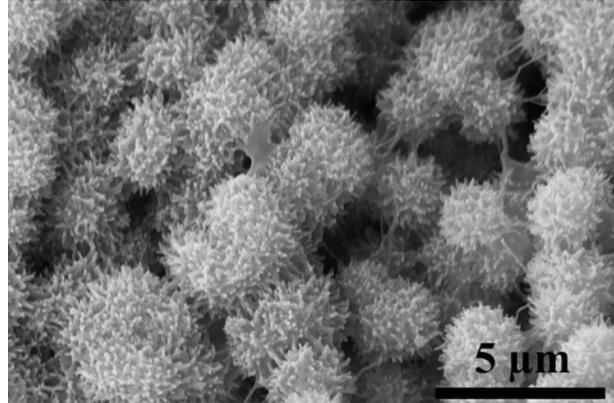


Abb. 10. Igelartige Sphäroide des Schwertmannites-(As) von Graul (Probe TU-3).

Fig. 10. Hedgehog-like spheroids of schwertmannite-(As) from Graul (sample TU-3).

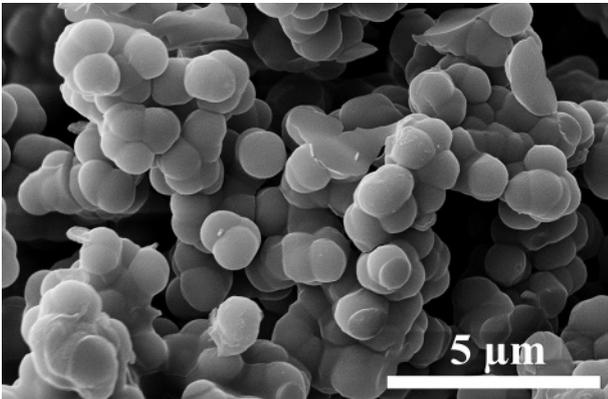


Abb. 11. Gelartiger Pitticit (Freiberg, Probe M-2).

Fig. 11. Gel-like pitticite (Freiberg, sample M-2).

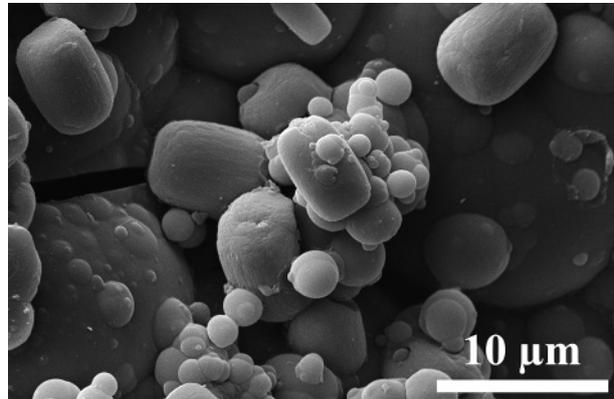


Abb. 12. Pitticit(?) -Aggregat mit hohem Bleigehalt (Lößnitz, Probe S-6).

Fig. 12. Pitticite(?) aggregate with high lead content (Lößnitz, sample S-6).

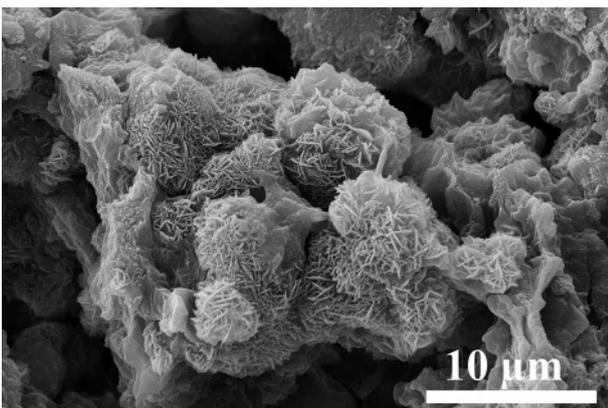


Abb. 13. Röntgenamorphe SiO₂-Phase der Probe M-1 (Freiberg).

Fig. 13. X-ray amorphous SiO₂-phase of sample M-1 (Freiberg).



Abb. 14. Gelartiger Diadochit (Feengrotten, Saalfeld, Thüringen).

Abb. 14. Gel-like Diadochite (Feengrotten, Saalfeld, Thuringia).

6. Danksagung

Die Autoren danken der Kollegin Dr. Ehling (Berlin), Kollegen Prof. Masberg (Marburg) und Kollegen Dr. Neumann (Tübingen), die aus ihren Sammlungen Material für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben. Für die Probe des Eisen-Sulfat-Phosphat-Gels aus den Feengrotten danken wir Herrn B. Lochner aus Saalfeld.

7. Literatur

- Anonym (1772): Vollständiger Catalogus einer Suiten Mineralien-Sammlung welche aus 4263 Numern besteht; aus allen Ländern Europens und den übrigen Welttheilen mit größter Sorgfalt gesammelt. – 223, Leipzig.
- Baumann, L., Kuschka, E. & Seifert, T. (2000): Lagerstätten des Erzgebirges. – 88–239, Stuttgart (Enke im Georg Thieme Verlag).
- Bayliss, P. (2000): Glossary of obsolete mineral names. – 1–235, Tucson (The Mineralogical Record Inc.).
- Berzelius, J.J. (1814): Versuch, ein rein wissenschaftliches System der Mineralogie zu begründen. – Journal für Chemie und Physik, **XII**: 17–62, Nürnberg.
- Beudant, F.S. (1824): *Traité élémentaire de Minéralogie*. – 447–448, Paris (Chez Verdière, Libraire).
- Beudant, F.S. (1832): *Traité élémentaire de Minéralogie*. – Tome II: 484–485, Paris (Chez Verdière, Libraire-Editeur).
- Beudant, F.S. (1837): *Traité élémentaire de Minéralogie*. – Tome II: 484–485, Paris (Carilian Jeune, Libraire).
- Beudant, F.S. & Hartmann, K.F.A. (1826): *Lehrbuch der Mineralogie*. – 436, Leipzig (F. A. Brockhaus).
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. & Murad, E. (1991): A poorly crystallized oxyhydroxysulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. – In: Störr, M. et al. (Eds.): *Proc. 7th Euroclay Conf.*, 1. – 95, Dresden.
- Blackburn, W.H., Dennen, W.H. & Russell, P.I. (1997): *Encyclopedia of Mineral Names*. – The Canadian Mineralogist, Special Publication, **1**: 240, Ottawa.
- Blank, J.B. (1810): *Handbuch der Mineralogie*. – 464, Würzburg (Franz Ernst Nitribitt, Universitäts-Buchdrucker).
- Bowell, R.J. (1994): Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. – *Applied Geochemistry*, **9**: 279–286, Amsterdam.
- Breithaupt, A. (1832): *Vollständige Charakteristik des Mineral-System's*. – 219, 223, Dresden und Leipzig (Arnoldische Buchhandlung).
- Charpentier, J.F.W. (1778): *Mineralogische Geographie der Chur-sächsischen Lande*. – 119–121, Leipzig (Siegfried Lebrecht Crusius).
- Childs, C.W., Inoue, K. & Mizota, C. (1998): Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. – *Chemical Geology*, **144**: 81–86, Amsterdam.
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (1996): *The Iron Oxides*. – 1–573, Weinheim (VCH).
- Cronstedt, A. & Brünnich M.T. (1770): *Cronstedts Versuch einer Mineralogie*. – 171–172, Copenhagen und Leipzig (C. G. Prost und Rothens Erben).
- Dana, J.D. (1837): *A System of Mineralogy*. – 219, New Haven (Durrie & Peck and Herrick & Noyes).
- Dana, J.D. (1844): *A System of Mineralogy*. – 268, second edition, New York and London (Wiley & Putnam).
- Dana, J.D. (1850): *A System of Mineralogy*. – 453–454, third edition, New York and London (George P. Putnam).
- De Fournier, J. (1998): *Glossary of Mineral Synonyms*. – The Canadian Mineralogist, Special Publication, **2**: 1–434, Ottawa.
- Dunn, P. (1982): New data for pitticite and a second occurrence of yukonite at Sterling Hill, New Jersey. – *Mineralogical Magazine*, **46**: 261–264, London.
- Egleston, T. (1892): *A catalogue of Minerals and Synonyms*. – 1–379, New York (John Wiley & Sons).
- Ferber, J.J. (1778): In den Sächsischen Gebürgen angestellte Beobachtungen. 5. Von den Bergwerken zu Freyberg. – *Neue Beyträge zur Mineralgeschichte verschiedener Länder*, **Erster Band**: 107–108, Mietau (bey Jacob Friedrich Hinz).
- Freiesleben, J.C. (1817): *Geognostische Arbeiten*. Fünfter Band. III. Über den Eisensinter. – 74–94, 261–264, Freyberg (Craz und Gerlach).
- Frenzel, A. (1874): *Mineralogisches Lexikon für das Königreich Sachsen*. – 233–234, Leipzig (Wilhelm Engelmann).
- Glocker, E.F. (1831): *Handbuch der Mineralogie*. Zweite Abtheilung, die spezielle Oryktognosie und die Geognosie enthaltend. – 559–560, Nürnberg (Johann Leonhard Schrag).
- Glocker, E.F. (1839): *Grundriß der Mineralogie, mit Einschluß der Geognosie und Petrefactenkunde*. – 383–384, Nürnberg (Johann Leonhard Schrag).
- Glocker, E.F. (1852): *Mineralogische und geognostische Notizen aus Mähren*. – *Jahrbuch der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt*, **III**: 130–132, Wien.
- Glocker, E.F. (1853): Ueber einen neuen Eisensinter von Obergrund bei Zuckmantel. – *Annalen der Physik*, **165** (7): 482–493, Weinheim.
- Glocker, E.F. (1856): Über den sulphatischen Eisensinter von Obergrund bei Zuckmantel. – *Nova acta Academiae Caesareae Leopoldino-Carolinae Germanicae Naturae Curiosorum*, **XXXVI**: 190–220, Dresdae.
- Gmelin, J.F. (1780): *Einleitung in die Mineralogie zum Gebrauch akademischer Vorlesungen*. – 241, 336, 342, Nürnberg (Gabriel Nikolaus Raspe).
- Gmelin, J.F. (1790): *Grundriß der Mineralogie*. – 433–434, 468, 482, Göttingen (Johann Christian Dietrich).
- Haditsch, J.G. & Maus, H. (1974): *Alte Mineralnamen im deutschen Schrifttum*. – *Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen*, Sonderband **3**: 1–312, Leoben.
- Hausmann, J.F.L. (1809): *Entwurf eines Systems der unorganisirten Naturkörper*. – 107, Kassel (Thurneysen).
- Hausmann, J.F.L. (1811): Ueber den gelben Eisenocher, in chemischer, mineralogischer und metallurgischer Hinsicht. – *Annalen der Physik*, **38** (5): 1–40, Leipzig.
- Hausmann, J.F.L. (1813): *Handbuch der Mineralogie*. Erster Band. – 285–286, Göttingen (Vandenhoeck und Ruprecht).
- Hausmann, J.F.L. (1847): *Handbuch der Mineralogie*. Zweiter Theil. System und Geschichte der Mineralkörper. Zweiter Band. –

- 1022–1024, Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage, Göttingen (Vandenhoeck und Ruprecht).
- Haüy, R.-J. (1809): Tableau Comparatif des Resultates de la Cristallographie et de l'Analyse Chimique, Relativement a la Classification des Mineraux. – 98, 275, Paris (Courcier).
- Hoffmann, C.A.S. & Breithaupt, A. (1816): Handbuch der Mineralogie. Dritten Bandes zweite Abtheilung. – 300–302, Freiberg (Graz und Gerlach).
- Hoffmann, C.A.S. & Breithaupt, A. (1818a): Handbuch der Mineralogie. Vierten Bandes zweite Abtheilung. Ergänzungen und Berichtigungen zu dem applikativen Theile. II. Neu bestimmte Gattungen und Arten. Gattung U. Eisensinter. – 141–144, Freiberg (Graz und Gerlach).
- Hoffmann, C.A.S. & Breithaupt, A. (1818b): Handbuch der Mineralogie. Vierten Bandes zweite Abtheilung. Anhang: Abraham Gottlob Werners letztes Mineralsystem. – 21, Freiberg (Graz und Gerlach).
- Kaden, M. & Thalheim, K. (1994): Minerale und Fundorte in Sachsen. Eine Literatursauswertung 1989 bis 1993. – Schriften des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden, **5**: 256–257, Dresden.
- Karsten, D.L.G. & Klaproth, H.M. (1808): Untersuchung des Eisenpecherzes von der Christbescherung unweit Freiberg. – Der Gesellschaft Naturforschender Freunde zu Berlin, Berlin Magazin für die neuesten Entdeckungen in der gesamten Naturkunde, Neue Folge III, **Zweiter Jahrgang**: 191–194, Berlin.
- Karsten, D.L.G. & Reuß, F.A. (1806): Lehrbuch der Mineralogie. – 430–431, Leipzig (Friedrich Gotthold Jacobäer).
- Kenngott, G.A. (1854): Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1852. – 19–20, Wien (W. Braumüller).
- Kenngott, G.A. (1859): Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen in den Jahren 1856 und 1857. – 30–31, Leipzig (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Kenngott, G.A. (1860a): Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1858. – 21, Leipzig (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Kenngott, G.A. (1860b): Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1859. – 19, Leipzig (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Kersten, C.M. (1828): Schweigger's Jahrb. d. Ch., Bd. II, S. 176 ff. (so zitiert in Glocker 1831).
- Klaproth, H.M. (1810): Chemische Untersuchung des Eisenpecherzes von der Christbescherung unweit Freiberg. – Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, Fünfter Band. – 217–221, Berlin und Leipzig (Heinrich August Rottmann).
- Kobell, F. von (1864): Geschichte der Mineralogie von 1650 – 1860. – 658, 664–665, München (J. G. Cotta'sche Buchhandlung).
- Leonhard, C.C. (1805): Handbuch der allgemeinen topographischen Mineralogie. Erster Band. – 173, Frankfurt am Main (Johann Christian Hermann).
- Leonhard, C.C. (1810): Taschenbuch für die gesammte Mineralogie, mit Hinsicht auf die neuesten Entdeckungen. Vierter Jahrgang. – 184–186, 240, 330, Frankfurt am Main (Johann Christian Hermann).
- Leonhard, K.C. von (1821): Handbuch der Oryktognosie. – 364–366, Heidelberg (Mohr und Winter).
- Leonhard, K.C. von (1826): Handbuch der Oryktognosie. – 128–129, 238, Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage, Heidelberg (J.C.B. Mohr).
- Linne, C. von & Gmelin, J.F. (1777): Des Ritters Carl von Linne Königlich Schwedischen Leibarztes vollständiges Natursystem des Mineralreichs nach der zwölften lateinischen Ausgabe. Erster Theil. – 157, Nürnberg (Gabriel Nicolaus Raspe).
- Mohs, F. (1804): Des Herrn Jac. Fried. von der Null Mineralienkabinet, Handbuch der Oryktognosie. Dritte Abtheilung. – 427–429, Wien (Camesinäische Buchhandlung).
- Naumann, C.F. (1852): Elemente der Mineralogie. – 201, 3. Auflage, Leipzig, (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Naumann, C.F. (1855): Elemente der Mineralogie. – 254–256, 4. Auflage, Leipzig (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Naumann, C.F. (1868): Elemente der Mineralogie. – 295–297, 7. Auflage, Leipzig (Verlag Wilhelm Engelmann).
- Nickel, E.H. & Nichols, M.C. (2011): IMA/CNMNC List of Mineral Names. – www.ima-mineralogy.org oder <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc> (Stand 12/2011).
- Rammelsberg, C.F. (1841): Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. Erste Abtheilung. A-M. – 205–207, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Rammelsberg, C.F. (1843): Erstes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. – 47, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Rammelsberg, C.F. (1845): Zweites Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. – 46–47, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Rammelsberg, C.F. (1847): Drittes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. – 41, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Rammelsberg, C.F. (1849): Viertes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. – 55, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Rammelsberg, C.F. (1853): Fünftes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. – 102, Berlin (Verlag C. G. Lüderitz).
- Regenspurg, S. & Peiffer, S. (2000): The mineral schwertmannite in sediments of acidic lignite opencast lakes. – In: Rammelmair, D., Mederer, J., Oberthür, T. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economie, Technology, Ecology and Culture, Vol. 2. – 649–652, Rotterdam/Brookfield (A.A. Balkema).
- Rüde, T.R., Barth, A., Pietsch, R. & Surwald, F. (2000): Chemistry of the acidic waters of the Röttlbach, Zillertaler Alps, and the precipitation of iron oxides. – In: Rammelmair, D., Mederer, J., Oberthür, T. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economie, Technology, Ecology and Culture, Vol. 2. – 667–670, Rotterdam/Brookfield (A.A. Balkema).
- Rüger, F., Senf, L. & Witzke, T. (1995): Saalfelder Feengrotten. Seltene Sekundärminerale aus Thüringen. – *Lapis*, **20** (1): 15–26, München.
- Schmetzer, K., Horn, W. & Medenbach, O. (1981): Über Kobaltkoritnigit, (Co,Zn) [H₂O/AsO₃OH], ein neues Mineral, und Pitticit, Fe₂O₃ · As₂O₃ · 9–10H₂O, ein röntgenamorphes Fe-Arsenat-Hydrat. – *N. Jb. Miner. Mh.*, **6**: 257–266, Stuttgart.
- Schulze, S. (1765): Einige Beiträge zur sächsischen Naturhistorie. – *Dresdnisches Magazin oder Ausarbeitungen und Nach-*

- richten zum Behuf der Naturlehre, Arzneikunst, der Sitten und der schönen Wissenschaften, Des zweiten Bandes achtens Stück: 458–471 (465–466), Dresden.
- Schwertmann, U. & Fojt, B. (1996): Schwertmannit – ein neues Mineral und seine Geschichte. – *Lapis*, **21** (3): 33–34, München.
- Stromeyer, F. (1819): Chemische Untersuchung der natürlichen Boraxsäure, des Eisenpecherzes, des Picro-Pharmacoliths und des Polyhalits, eines neuen fossilen Salzes. – *Annalen der Physik* (Gilbert), **61**: 177–189 (181–184), Leipzig.
- Stromeyer, F. (1821): Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper und anderer damit verwandten Substanzen. Erster Band. XI. Untersuchung des Eisenpecherzes vom Stollengang by Freyberg in Sachsen. – 244–259, Göttingen (Vandenhoeck und Ruprecht).
- Strübel, G. & Zimmer, S.H. (1982): *Lexikon der Mineralogie*. – 1–363, Stuttgart (Enke Verlag).
- Strunz, H. & Tennyson, C. (1982): *Mineralogische Tabellen*. – 1–621, 8. Auflage, Leipzig (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.).
- Strunz, H. & Nickel, E.H. (2001): *Strunz Mineralogical Tables*. – 1–870, 9th Edition, Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- Ullmann, J.C. (1814): *Systematisch-tabellarische Übersicht der mineralogisch-einfachen Fossilien mit erläuternden Anmerkungen und ausführlichen Beschreibungen verschiedener neu entdeckter Fossilien*. – 152, 328, Cassel und Marburg (Kriegerische Buchhandlung).
- Ullrich, B., Hantsch, K.-U., Müller, K., Siedel, H. & Ullrich, B. (2005): Sekundärmineralbildungen des Alaunschieferbergwerkes „Morassina“ bei Schmiedefeld am Rennweg (Saalfelder Höhe) im Thüringischen Schiefergebirge. – *Beitr. Geol. Thüringen, N.F.*, **12**: 41–69, Jena.
- Voith, I. von (1836): Die Phosphate des Erzberges bei Amberg. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefaktenkunde*, Jahrgang 1836: 518–537, Stuttgart.
- Walenta, K. (1972): Die Sekundärminerale der Co-Ni-Ag-Bi-U-Erzgänge im Gebiet von Wittichen im mittleren Schwarzwald. – *Der Aufschluss*, **23**: 279–329 (305–306), Heidelberg.
- Wallerio, J.G. (1775): *D. D. Systema Mineralogicum, Qvo Corpora Mineralia*. Tom II. – 251, Holmiae (Laurentii Salvii).
- Wallerio, J.G. (1778): *D. D. Systema Mineralogicum, Qvo Corpora Mineralia*. Tom II. – 251, Viennae (Krausiana).
- Wallerius, J.G. (1750): *Mineralogie oder Mineralreich*. – 327–353, Berlin (Christoph Gottlieb Nicolai).
- Wallerius, J.G. (1763): *Mineralogie oder Mineralreich*. – 328–353, Berlin (Friedrich Nicolai).
- Wallerius, J.G. (1783): *Mineralsystem worin die Fossilien nach Klassen, Abtheilungen, Gattungen, Arten und Spielarten angeordnet, beschrieben und durch Beobachtungen und Versuche erläutert werden*. Zweither Theil. Erze und Steinwüchse. – 92, 239–240, Berlin (Friedrich Nicolai).
- Werner, A.G. (1774): *Von den äußerlichen Kennzeichen der Fossilien*. – 126, 243, Leipzig (Siegfried Lebrecht Crusius).
- Witzke, T. & Hocker, M. (1993): Neue Vorkommen von Bukovskyt, Zykait und Kankit. – *Lapis*, **18** (6): 49–50, München.
- Zappe, J.R. (1804): *Mineralogisches Handlexikon*. – 73, 514, Wien (Anton Doll).
- Zellner, W. (1815): Chemische Untersuchung des Kieselsinters von Kohren in Sachsen und des Eisenpecherzes aus der Herrschaft Pleß in Oberschlesien. – *Journal für Chemie und Physik*, **XIII**: 328–334, Nürnberg.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Geologica Saxonica - Journal of Central European Geology](#)

Jahr/Year: 2018

Band/Volume: [64](#)

Autor(en)/Author(s): Ullrich Bernd, Thalheim Klaus

Artikel/Article: [Mineralogische Untersuchungen an "Pitticit"-Proben aus geowissenschaftlichen Sammlungen 51-65](#)