

Zur Mineralogie anthropogen induzierter Alterationsprozesse – Sekundärminerale des historischen Alaunschieferbergbaus von Saalfeld und Schmiedefeld im Thüringischen Schiefergebirge

Mineralogy anthropogenically-induced alteration processes – Secondary minerals of historical alum-schist mining from Saalfeld and Schmiedefeld in the Thuringian Schist Belt

Bernd Ullrich

TU Dresden, Fakultät Bauingenieurwesen, Institut für Geotechnik, Professur für Angewandte Geologie, George-Bähr-Straße 1a, 01069 Dresden, Deutschland; Bernd.Ullrich@tu-dresden.de

Revision accepted February 7, 2018.

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

Kurzfassung

Der Beitrag gibt einen Überblick zu den Sekundärmineralbildungen (Krusten auf dem Alaunschiefer, Tropfsteine und Schlämme) des historischen Alaunschieferbergbaus im Thüringischen Schiefergebirge (Schaubergwerke Feengrotten Saalfeld und Morassina Schmiedefeld). Die Minerale sind Verwitterungsprodukte des Alaunschiefers. Sie entstehen insbesondere durch die oxidative Zersetzung sulfidischer Erzminerale, z. B. Pyrit und Chalkopyrit. Die Hauptmenge der Alterationsprodukte besteht aus einem Gemisch von röntgenamorphen Eisenoxiden/-hydroxiden, Schwertmannit und röntgenamorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Phasen. Insgesamt konnten bisher etwa fünfzig verschiedene Minerale nachgewiesen werden.

Abstract

This contribution gives an overview about the secondary minerals (crusts on alum shale, drop stones, muds) of the historical alum-schist mining in the Thuringian Schist Belt (exhibition mines Feengrotten Saalfeld and Morassina Schmiedefeld). The minerals are weathering products of the alum-schist. They occur especially as products of the oxidizing alteration of sulphide ore minerals, for example pyrite and chalcopyrite. The majority of the alteration products contain a mixture of amorphous iron oxides and hydroxides, schwertmannite and amorphous iron-phosphate-sulphate phases. Total about fifty different minerals could be detected previously.

1. Einleitung

Der Alaunschieferbergbau im Thüringischen Schiefergebirge in der Umgebung von Saalfeld begann vermutlich bereits im frühen 16. Jahrhundert (z. B. Langhammer & Lochner 1994, Pfeiffer 1977). Anhaltspunkte finden sich hierfür bei Encelius (1551, 1557) mit Hinweisen auf bergbauliche Aktivitäten bei Saalfeld, wobei Encelius jedoch

zumeist auf die „alten verfallenen Kupffer-Bergwercke ohngefehr beym Gut Oberrnitz“ (Zweites Buch, Kapitel V, Sory) oder die „uhalten verfallenen Kupfferzechen an der Saal“ (Zweites Buch, Kapitel I, Vitriol) Bezug nimmt (Zitate aus der deutschen Übersetzung, Deucer & Entzelt 1698). Ob mit dem Bergwerk bei Oberrnitz das



Abb. 1. Schaubergwerk Morassina Schmiedefeld – Märchengrotte (Müller & Ullrich 2006).

Fig. 1. Exhibition mine Morassina Schmiedefeld – Märchengrotte (Fairytale Grotto, Müller & Ullrich 2006).

Alaunschieferabbaugebiet/Alaunwerk am Wetzelstein (Saalfeld/Obernitz) gemeint ist, bleibt jedoch unklar. Im Zweiten Buch charakterisiert Encelius (1551, 1557) außerdem ausführlich jene Mineralisationen, die mit dem Alaunschieferbergbau in enger Verbindung stehen, so z. B. Vitriol (Kapitel I), Melanteria (Kapitel IV), Sory (Kapitel V) und Alaun (Kapitel IX), jedoch ohne bei der Aufzählung von Fundorten einen derartigen Bergbau explizit zu erwähnen. Das ist insofern etwas verwunderlich, da Encelius (eigentlich Entzelt) 1517 in Saalfeld geboren wurde, dort seine Jugendzeit verbrachte, später zeitweise als Magister tätig war und sich in dieser Zeit intensiv mit dem Saalfelder Bergbau beschäftigt haben soll (Pfeiffer 1977). Sollte der Alaunschieferbergbau also in dieser Zeit schon existiert haben, müsste er diesen gekannt haben. In seiner Beschreibung „vom Kieß der fast goldfarbig ist oder gelben Kieß“ (Erstes Buch, Kapitel XVI, in der lateinischen Fassung „de pyrite coloris aurei“) nennt er als Fundorte sowohl Saalfeld als auch Garnsdorf im Arnsgereuther Tal: „Man findet auch deren bey uns hin und wieder...“ (gemeint ist hier sein Geburtsort Saalfeld) sowie weiter im Text „... z. e. im Wässerlein zu Garmersdorff, nicht weit von meiner Heimat“ (Zitate aus der deutschen Übersetzung, Deucer & Entzelt 1698). Im Original (Encelius 1551, 1557) lautet der Text des letzten Teiles: „... ut in torrente Garmersdorfensi ad patriam meam“. Inwiefern Encelius damit wirklich einen vielleicht schon vorhandenen Garnsdorfer Alaunschieferbergbau – heute die Saalfelder Feengrotten (Grube „Jeremias Glück“) – gemeint haben könnte, bleibt offen. Urkundlich belegt ist der Saalfelder Alaunschieferbergbau im Arnsgereuther Tal erst ab 1676 (Langhammer & Lochner 1994). Das Grubenfeld der nur etwa 20 km von Saalfeld entfernt liegenden Morassina bei Schmiedefeld wurde erstmalig 1683 erwähnt (Müller & Ullrich 2006). Die Hauptphase des Bergbaus im gesamten Gebiet erstreckte sich vom 18. Jahrhundert bis hinein bis in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts. In beiden Grubenfeldern endete die untertägige Gewinnung des Alaunschiefers um 1860. Ursache für den Niedergang war vor allem die wesentlich billigere Her-



Abb. 2. Schaubergwerk Feengrotten Saalfeld – Gralsburg im Märchendom (Rüger 1994).

Fig. 2. Exhibition mine Feengrotten (Fairy Grottoes) Saalfeld – Gralsburg (Grail Castle) in Märchendom (Fairytale Dome) (Rüger 1994).

stellung der Alaun- und Vitriolprodukte durch die sich rasant entwickelnde chemische Industrie im Verlaufe des 19. Jahrhunderts (Langhammer & Lochner 1994, Müller & Ullrich 2006).

Die Saalfelder Feengrotten wurden bereits 1914, die Grubenbauten der Morassina ab 1993 als Schaubergwerke der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Beide Objekte weisen eine beeindruckende Farbenpracht von Sinterkrusten und Tropfsteinen auf, die im Ergebnis einer über die Jahrhunderte andauernden Verwitterung der in den Bergwerken aufgeschlossenen kohlenstoffreichen Alaunschiefer entstanden (Abb. 1 und 2). Der vorliegende Beitrag gibt einen zusammenfassenden Überblick zu den in den Alterationsprodukten beider Schaubergwerke bisher identifizierten Mineralen. Die Zusammenstellung erfolgte sowohl unter Verwendung von in der Vergangenheit publizierten Ergebnissen als auch auf der Grundlage von in den Jahren 2003 bis 2014 durch den Verfasser durchgeführten phasenanalytischen Untersuchungen.

2. Kurzcharakteristik der geologischen Verhältnisse

Das Thüringisch-Vogtländische Schiefergebirge besteht aus vier Südwest-Nordost verlaufenden sattel- und muldenförmigen Großstrukturen, die durch intensive Fal-



Abb. 3. Pyritkonkretion mit Faserquarz im Alaunschiefer (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 3. Pyrite concretion with fibrous quartz in alum shale (Feengrotten Saalfeld).

tungsprozesse – zuletzt während der variszischen Gebirgsbildung – entstanden. Eine dieser Strukturen ist das Schwarzburger Antiklinorium, das in seinem Kernbereich vor allem aus metamorphen, präkambrischen Gesteinen, in die kleinere Granitkörper eingeschaltet sind, besteht. Nach außen hin schließen sich an den Flanken zunehmend jüngere paläozoische Schichtenfolgen – beginnend mit dem Kambrium bis hin zum Devon – an (Rothe 2005).

Beide Bergwerke sind im Bereich des Schwarzburger Antiklinoriums lokalisiert und wurden in den Unteren Graptolithenschiefern des Silurs aufgeföhren. Das Grubengebäude der Morassina befindet sich an der Südostflanke des Sattels, in den SW-NE streichenden silurischen Schichten. Das Gebiet um die Feengrotten grenzt direkt an die nordöstliche, NW-SE streichende Randstörung des Schwarzburger Antiklinoriums sowie den erzführenden Haussachsener Gangzug und liegt damit bereits im Übergangsbereich zum Thüringer Becken (Wagenbreth & Steiner 1982). Die Schichten streichen hier NW-SE und fallen nach NE ein.

Die paläozoischen Schichtenfolgen sind jeweils analog ausgebildet. Das Liegende bildet der ordovizische Lederschiefer aus dem sich nach Maletz & Katzung (2003) der Untere Graptolithenschiefer zumeist kontinuierlich entwickelt. Im Hangenden folgen mit dem Ockerkalk und dem Oberen Graptolithenschiefer die weiteren Schichten des Silurs. Nach Deubel & Naumann (1929) erreicht der Untere Graptolithenschiefer eine Mächtigkeit von ca. 30 bis 40 m. Er besteht aus einer Wechsellagerung von Tonschiefern (Alaunschiefer) und Kieselschiefern, wobei die Kieselschiefer in bis zu 0,2 m mächtigen Lagen in die Tonschiefer eingeschaltet sind. Der liegende Abschnitt des Unteren Graptolithenschiefers ist reich an Kieselschieferlagen, während im oberen Abschnitt kompakte Alaunschieferlagen dominieren (Maletz & Katzung 2003). Die Alaunschieferlagen sind nach Maletz & Katzung (2003) spurenelementreiche Sapropelite mit z. B. Vanadium, Molybdän und Uran, die aus feinstem Quarz und Hellglimmerschüppchen beste-



Abb. 4. Verwitterte Phosphoritkonkretion (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 4. Weathered phosphorite concretion (Feengrotten Saalfeld).

hen. Bei den eigenen Untersuchungen wurden zusätzlich Alkalifeldspäte und deutliche Anteile von Chlorit nachgewiesen. Die Alaunschieferlagen enthalten nach Maletz & Katzung (2003) im Mittel ca. 20 % an hoch inkohlten Bitumen sowie rund 10–15 % Pyrit, wobei letzterer entweder im Gestein fein verteilt ist oder in Form von Konkretionen, Linsen oder Lagen angereichert ist (Abb. 3). Außerdem kommen im Schiefer, ebenfalls als Konkretionen oder in Linsen und Lagen konzentriert, Phosphorite vor (Abb. 4). In den Phosphoritkonkretionen sind häufig Organismenreste eingeschlossen. So wurden bei den Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop beispielsweise Orthoceren gefunden.

3. Untersuchungsmethodik und Probenmaterial

Hinsichtlich der Untersuchungsmethoden und der Charakteristik des Probenmaterials für die aus der Literatur übernommenen Daten muss auf die jeweiligen Publikationen verwiesen werden, die im Abschnitt 4 (Minerale) zitiert sind. Die eigenen phasenanalytischen Untersuchungen erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, SIEMENS-Diffraktometer D5000, $\text{CoK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, Winkelbereich $5 - 80^\circ 2\theta$, step scan 4,0 s oder 6,0 s, step size $0,03^\circ$, Blenden V6 und V20, Software Diffracplus BASIC 4.0 #1 – EVA), Thermoanalyse (DTA-TG-DTG, NETZSCH STA 409 PG Luxx®, Platin-Iridium-Tiegel mit Deckel, Luft, statisch, Aufheizgeschwindigkeit 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).

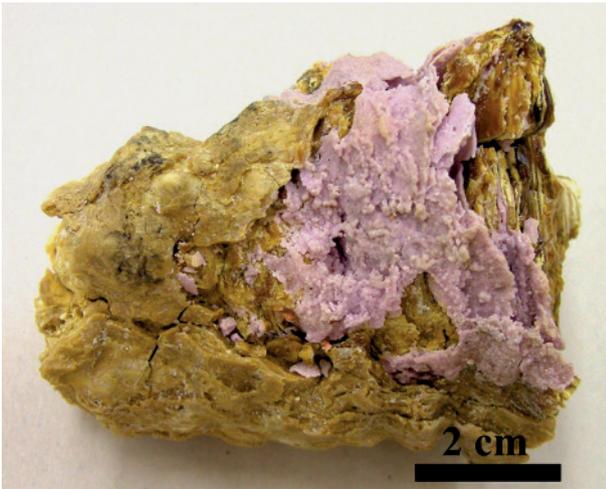


Abb. 5. Diadochit-Tropfstein (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 5. Diadochite drop stone (Feengrotten Saalfeld).



Abb. 6. Phosphatischer Schlamm im Schaubergwerk Morassina (Schmiedefeld).
Fig. 6. Phosphatic mud in the exhibition mine Morassina (Schmiedefeld).

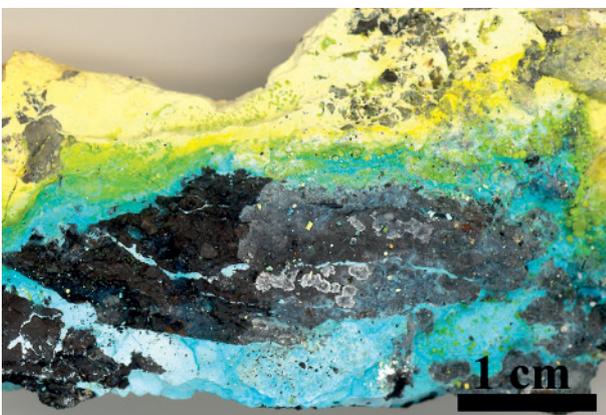


Abb. 7. Sasaite-Volborthit-Kruste auf Alaunschiefer (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 7. Sasaite-Volborthite crust on alum shale (Feengrotten Saalfeld).

Das Probenmaterial wurde zum großen Teil durch Mitarbeiter der Schaubergwerke bei technischen Arbeiten entnommen und zur Verfügung gestellt. Es handelte sich im Wesentlichen um Tropfsteine (Abb. 5), Sinterkrusten und Schlämme (Abb. 6), teilweise zersetzte Alaunschiefer mit Aufwachsungen von Mineralneubildungen auf Schieferungs- sowie Kluftflächen (Abb. 7) und die im Schiefer vorkommenden Pyrit- und Phosphoritkonkretionen in unterschiedlichem Verwitterungszustand. Das Farbspektrum der Krusten und Mineralisationen reichte von weiß über gelb, gelblichbraun und dunkelbraun, grün, dunkelblau bis hin zum hellen violett. Da alle Proben sehr hohe Wassergehalte aufwiesen, wurden die bergfeuchten Materialien über mehrere Wochen hinweg an der Luft bei Zimmertemperatur vorsichtig getrocknet. Schlammproben mit überstehendem Wasser wurden zentrifugiert bzw. filtriert. Nach der Trocknung erfolgte auf der Grundlage einer makroskopischen und mit dem Stereomikroskop durchgeführten Bemusterung eine Selektion in unterschiedliche Anteile nach Färbung und Gefüge durch Auslesen unter dem Mikroskop.

4. Minerale

Erste Publikationen zu den Sekundärmineralen des Alaunschieferbergbaus im Thüringischen Schiefergebirge gab es schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. So berichteten Hausmann & Stromeyer (1816) und später Stromeyer (1821) über einen Allophanfund von Gräfenthal bei Saalfeld. Eine Arbeit von Breithaupt (1837) stellt vermutlich die Erstbeschreibung des Diadochites dar. Als Fundorte wurden Arnsbach bei Gräfenthal und Garnsdorf bei Saalfeld angegeben. Den Diadochit (*Stactites phosphoricus*) nahm Breithaupt dann auch 1841 in sein „Vollständiges Handbuch der Mineralogie“ auf. In der gleichen Arbeit ist außerdem der schon von Erdmann (1831) chemisch analysierte Pissophan (*Pissophanus sulphatus*) mit folgender Fundortangabe enthalten: „Entsteht als eine Guhr in Alaunschieferbrüchen und Gruben, zu Garnsdorf bei Saalfeld in Thüringen ...“. Wichdorff & Berg (1923) gaben eine erste zusammenfassende Mineralbeschreibung für die Feengrotten. Diese blieb über die folgenden sieben Jahrzehnte der unveränderte Stand, es gelang nicht, weitere Minerale nachzuweisen (Rüger et al. 1994, 1995). Anlässlich des 80-jährigen Bestehens der Feengrotten erfolgte dann durch Rüger et al. (1995) eine erneute Bestandsaufnahme, bei der sich die Anzahl der Minerale auf 27 erhöhte. Durch die in den Jahren 2003 bis 2014 durchgeführten phasenanalytischen Untersuchungen kam eine Vielzahl neuer Minerale hinzu, so dass zum 100-jährigen Jubiläum mittlerweile rund 50 Minerale bekannt sind (Tab. 1).

Für das Schaubergwerk der Morassina gaben Deubel & Naumann (1929) vermutlich die erste Beschreibung der Tropfsteinbildungen in den auflässigen Grubenbauten: „Die Überzüge bestehen in der Hauptsache aus einem als Diadochit bekannten, wasserhaltigen Eisensulphatphosphat (Phosphoreisensinter) mit 15–24 % Phosphorsäure,

Tabelle 1. Minerale des Schaubergwerkes Feengrotten (Saalfeld).**Table 1.** Minerals of exhibition mine Feengrotten (Saalfeld).

Mineral	Strukturformel	Mineral	Strukturformel
Allophan / Allophan-(Cu)	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · H ₂ O	Hydrowoodwardit	[(Cu,Al) ₉ (OH) ₁₈][(SO ₄) ₂ · 10H ₂ O]
Aluminit	Al ₂ [(OH) ₄ /SO ₄ · 7H ₂ O	Illit / Muskovit	(K,H ₃ O)Al ₂ [(OH) ₂ /(Si,Al) ₄ O ₁₀]
Alunogen	Al ₂ [SO ₄] ₃ · 17H ₂ O	Jarosit	KFe ³⁺ [(OH) ₆ /(SO ₄) ₂]
Ankerit	CaFe[CO ₃] ₂	Lepidokrokit	γ-FeO(OH)
Apatit / Apatit-(F)	Ca ₅ [(F,Cl,OH)/(PO ₄) ₃]	Magnesiocopiapit	MgFe ₄ ³⁺ [(OH) ₂ /(SO ₄) ₆] · 20H ₂ O
Aragonit	Ca[CO ₃]	Magnetit	Fe ₃ O ₄
Baryt	Ba[SO ₄]	Markasit	FeS ₂
Brochantit	Cu ₄ [(OH) ₆ /SO ₄]	Melanterit	Fe[SO ₄] · 7H ₂ O
Brushit	CaH[PO ₄] · 2H ₂ O	Monohydrocalcit	Ca[CO ₃] · H ₂ O
Calcit	Ca[CO ₃]	Pyrit	FeS ₂
Chalkanthit	Cu[SO ₄] · 5H ₂ O	Quarz	SiO ₂
Chalkopyrit	CuFeS ₂	Rapidcreekit	Ca ₂ [CO ₃ /SO ₄] · 4H ₂ O
Crandallit	CaAl ₃ [(OH) ₆ /PO ₃ OH/PO ₄]	Römerit	Fe ²⁺ Fe ³⁺ [SO ₄] ₄ · 14H ₂ O
Destinezit	Fe ₂ ³⁺ [OH/SO ₄ /PO ₄] · 6H ₂ O	Rozenit	Fe[SO ₄] · 4H ₂ O
Diadochit	Fe ₂ ³⁺ [OH/SO ₄ /PO ₄] · 6H ₂ O	Sasait	(Al,Fe) ₆ [(OH) ₃ /(PO ₄ ,SO ₄) ₅] · 36H ₂ O
Dickit	Al ₄ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀]	Schwefel	S
Dolomit	CaMg[CO ₃] ₂	Schwertmannit-(S), -(P), -(V)	Fe ₁₆ ³⁺ [O ₁₆ /(OH) ₁₀ /(SO ₄) ₃] · 10H ₂ O
Dypingit	Mg ₅ [(OH) ₂ /(CO ₃) ₄] · 5H ₂ O	Siderotil	Fe[SO ₄] · 5H ₂ O
Epsomit	Mg[SO ₄] · 7H ₂ O	Sphalerit	ZnS
Fahlerz	(Cu,Fe) ₁₂ (As, Sb) ₄ S ₁₃	Szomolnokit	Fe[SO ₄] · H ₂ O
Giniit	Fe ²⁺ Fe ₄ ³⁺ [(OH) ₂ /(PO ₄) ₄] · 2H ₂ O	Tetrahedrit	Cu ₁₂ [S/(SbS ₃) ₄]
Gips	Ca[SO ₄] · 2H ₂ O	Torbemit	Cu[UO ₂ /PO ₄] ₂ · 10-12H ₂ O
Goethit	α-FeOOH	Vashegyit	(Al) ₆ [(OH) ₃ /(PO ₄) ₅] · 23H ₂ O
Halotrichit	Fe ²⁺ Al ₂ [SO ₄] ₄ · 22H ₂ O	Volborthit	Cu ₃ [(OH) ₂ /V ₂ O ₇] · 2H ₂ O
Hexahydrat	Mg[SO ₄] · 6H ₂ O	Xenotim-(Y)	Y[PO ₄]

Tabelle 2. Minerale des Schaubergwerkes Morassina (Schmiedefeld).**Table 2.** Minerals of exhibition mine Morassina (Schmiedefeld).

Mineral	Strukturformel
Brushit	CaH[PO ₄] · 2H ₂ O
Calcit	Ca[CO ₃]
Diadochit	Fe ₂ ³⁺ [OH/SO ₄ /PO ₄] · 6H ₂ O
Dickit	Al ₄ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀]
Giniit	Fe ²⁺ Fe ₄ ³⁺ [(OH) ₂ /(PO ₄) ₄] · 2H ₂ O
Gips	Ca[SO ₄] · 2H ₂ O
Goethit	α-FeOOH
Graphit	C
Illit / Muskovit	KAl ₂ [(OH) ₂ /AlSi ₃ O ₁₀]
Jarosit	KFe ³⁺ [(OH) ₆ /(SO ₄) ₂]
Kaolinit	Al ₄ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀]
Pyrit	FeS ₂
Quarz	SiO ₂
Rozenit	Fe[SO ₄] · 4H ₂ O
Schwertmannit-(S), -(P), -(V), -(As)	Fe ₁₆ ³⁺ [O ₁₆ /(OH) ₁₀ /(SO ₄) ₃] · 10H ₂ O
Thaumasit	Ca ₆ Si ₂ [(OH) ₁₂ /(CO ₃) ₂ (SO ₄) ₂] · 24H ₂ O

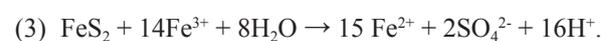
das durch wechselnde Beimengungen von Eisenoxyd, z. T. auch von Kupferverbindungen, bunte Farbtöne annehmen kann. Ferner sind Pissophan (wasserhaltiges Eisenoxyd-Tonerdephosphat) und Allophan neben anderen Gemineralen häufige Bildungen.“ Köhler & Schmitz führten dann 1995 nach der Wiederaufwältigung der Grube erste Un-

tersuchungen durch und konnten eine Reihe kristalliner Phasen nachweisen (Tab. 2). Weitere Untersuchungsergebnisse wurden später durch Ullrich et al. (2005) sowie Ullrich & Ullrich (2010) vorgelegt. Hier stand neben dem Nachweis weiterer Minerale wie Schwertmannit und Giniit vor allem die Charakteristik röntgenamorpher Phasen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Ausgangspunkt für die Entstehung der Sekundärminerale ist die oxidative Zersetzung von im Alaunschiefer enthaltenen Sulfiderzen. Es ist jener Alterationsprozess, der im Erzbergbau zur Bildung und Freisetzung saurer, sulfatischer, Schwermetall belasteter Grubenwässer führt und der in der Literatur unter dem Begriff „acid mine drainage“ (AMD) vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten umfangreich diskutiert worden ist (z. B. Alpers & Blowes 1994, Bigham 2000, Huminicki & Rimstidt 2009, Keith & Vaughan 2000, Molson et al. 2005, Nordstrom 2011). Für das häufigste Sulfidmineral – den Pyrit – kann dieser Vorgang mit den beiden folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden (Münze & Ullrich 1997):



Oder in zusammengefasster Form (Nordstrom 2011):



Im Ergebnis der Reaktionsgleichung (1) wird der Sulfidschwefel zu Sulfat oxidiert. Außerdem werden Protonen freigesetzt, so dass Schwefelsäure entsteht. Die Reaktion



Abb. 8. Römerit auf Pyrit (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 8. Römerite on pyrite (Feengrotten Saalfeld).



Abb. 9. Chalkanthit (blau) und Siderotil (weiß) auf Chalkopyrit (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 9. Chalcantinite (blue) and siderotile (white) on chalcopyrite (Feengrotten Saalfeld).



Abb. 10. Schwertmannitkruste (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 10. Schwertmannite crust (Feengrotten Saalfeld).

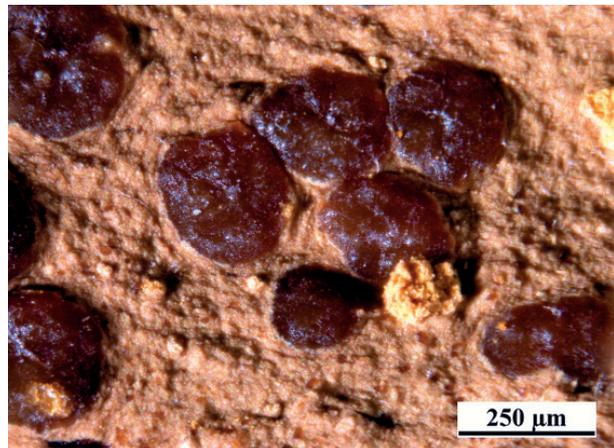


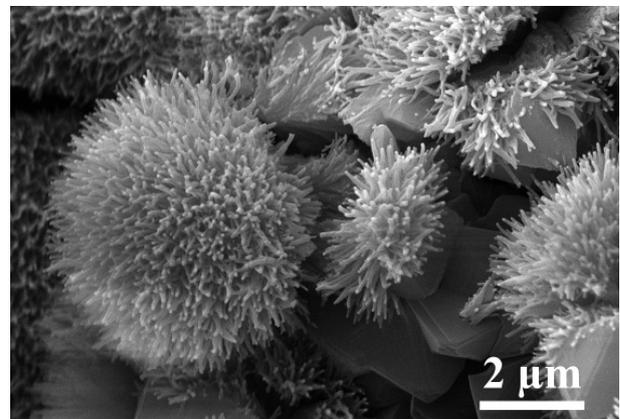
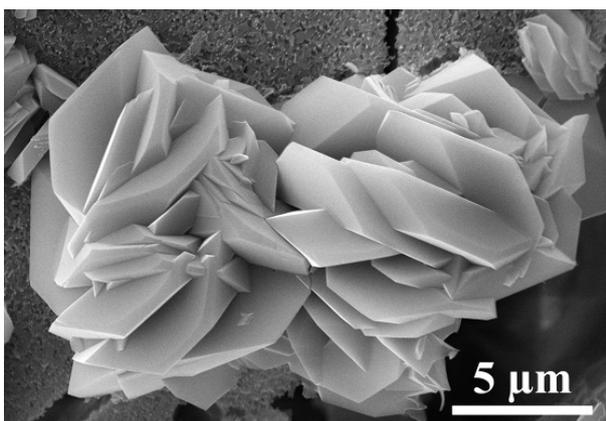
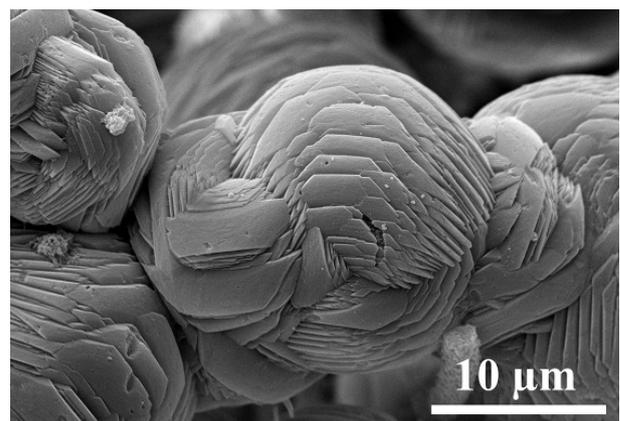
Abb. 11. Schwertmannitkonkretionen in einem Phosphatschlamm (Feengrotten Saalfeld).
Fig. 11. Schwertmannite concretions in phosphatic mud (Feengrotten Saalfeld).

verläuft, wenn sie rein anorganisch chemisch erfolgt, mit einer sehr geringen Geschwindigkeit. Bei Anwesenheit von Eisen oxidierenden Mikroben (z. B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) kann sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu drei Größenordnungen erhöhen (Münze & Ullrich 1997), da diese als Katalysator wirken. Auf den Oberflächen der oxidierten Pyrite entstehen als erstes wasserhaltige Eisensulfate (früher Eisenvitriole). Nachgewiesen wurden Römerit (Abb. 8), Melantherit, Siderotil, Rozenit und Szomolnokit. Welches der Minerale vorliegt ist abhängig vom Wasserangebot in der Luft. Ist Chalkopyrit vorhanden bilden sich gleichzeitig wasserhaltige Kupfersulfate (früher Kupfervitriole), wie z. B. Chalkanthit (Abb. 9). Weitere Erzminerale, die für die Sekundärmineralbildung Elemente liefern können, sind Fahlerze mit Antimon und Arsen und eisenfreier Sphalerit (Zink). Letzterer wurde auch in einer feinteiligen, lamellaren Verwachsung mit einem bisher nicht identifizierten Kupfersulfid angetroffen.

Im Ergebnis der Reaktionsgleichung (2) wird Fe^{2+} weiter zu Fe^{3+} oxidiert und bei pH-Werten über vier als Hydroxid gefällt. Diese Fällungsprodukte liegen anfangs meist als gelartige Abscheidungen vor und sind röntgenamorph. Erst mit der Alterung des Gels entstehen kristalline Phasen wie Schwertmannit, Goethit und Lepidokrokit. Insbesondere Schwertmannit ist in den meisten Alterationsprodukten nachweisbar. Er bildet glasig glänzende, zum Teil rötlichbraune, an den Kanten durchscheinende Krusten (Abb. 10), Konkretionen in phosphatischen Schlämmen (Abb. 11) und auch Tropfsteine (Abb. 12), die aus igelartigen Sphäroiden aufgebaut sind (Abb. 13). Mit fortschreitendem Alterungsprozess wird der Schwertmannit instabil und es entsteht Goethit als Zersetzungsprodukt. Die chemische Zusammensetzung des Minerales ist sehr variabel. Außer der „sulfatischen Normalform“ (Schwertmannit-(S)), die nach Cornell & Schwertmann (1996) durch den Einbau von Sulfat in das Mineral Akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$) entsteht, konnten eine

Tabelle 3. Ergebnisse von ESMA-Analysen der Sekundärmineralbildungen (Masse-%, wasserfrei, n.n. – nicht nachweisbar).**Table 3.** Results of EDS-analytics of secondary minerals (mass-%, anhydrous, n.n. – not evident).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
MgO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,86	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	0,17	n.n.	n.n.	n.n.
Al ₂ O ₃	n.n.	n.n.	1,04	1,67	n.n.	7,70	1,04	n.n.	n.n.	17,72	14,16	44,95	47,92	0,54	2,21
SiO ₂	n.n.	n.n.	1,52	1,34	n.n.	0,22	n.n.	n.n.	0,55	6,17	1,29	19,08	5,27	n.n.	n.n.
P ₂ O ₅	1,14	3,68	8,35	2,07	6,02	23,22	33,34	23,24	32,63	13,40	4,69	13,34	29,31	31,39	46,18
SO ₃	15,86	15,36	18,19	18,66	16,25	28,94	13,65	11,54	10,91	5,85	6,26	16,49	11,38	19,09	5,57
K ₂ O	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,09	0,20	n.n.	0,37	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CaO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,03	n.n.								
V ₂ O ₅	n.n.	0,64	0,90	7,65	2,06	n.n.	n.n.	1,36	0,55	16,73	13,83	1,31	1,23	n.n.	n.n.
Cr ₂ O ₃	n.n.	0,37	n.n.	n.n.	0,18	n.n.									
Fe ₂ O ₃	83,00	79,41	69,99	68,60	73,78	38,95	51,77	58,08	54,18	19,86	5,53	2,93	3,23	48,98	46,04
CuO	n.n.	3,54	n.n.	0,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.						
As ₂ O ₃	n.n.	0,53	n.n.	n.n.	1,70	n.n.	n.n.	2,24	0,82	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
UO ₂	n.n.	20,02	54,23	1,72	1,66	n.n.	n.n.								

**Abb. 12.** Schwertmannitropfstein (Morassina Schmiedefeld).**Fig. 12.** Schwertmannite drop stone (Morassina Schmiedefeld).**Abb. 13.** Schwertmannitsphäroide auf Jarosit (Feengrotten Saalfeld).**Fig. 13.** Spheroids of schwertmannite on jarosite (Feengrotten Saalfeld).**Abb. 14.** Jarositskristalle (Feengrotten Saalfeld).**Fig. 14.** Crystals of jarosite (Feengrotten Saalfeld).**Abb. 15.** Sphäroide aus Jarositskristallen (Feengrotten Saalfeld).**Fig. 15.** Spheroids of jarosite crystals (Feengrotten Saalfeld).

Phosphor- und Vanadium-Varietät nachgewiesen werden (Tab. 3, Spalten 1 bis 4). Außerdem wurden in einigen Proben der Morassina (Schmiedefeld) Anteile an Arsen detektiert (Tab. 3, Spalte 5), so dass vermutet werden kann, dass dort auch ein arsenhaltiger Schwertmannit

existiert. Die Ausgangsphase Akaganeit wurde in keinem der Alterationsprodukte gefunden.

Die beim Oxidationsprozess freigesetzte Schwefelsäure greift auch alle anderen in der Matrix des Alaunschiefers enthaltenen Minerale an. Aus den Schichtsil-

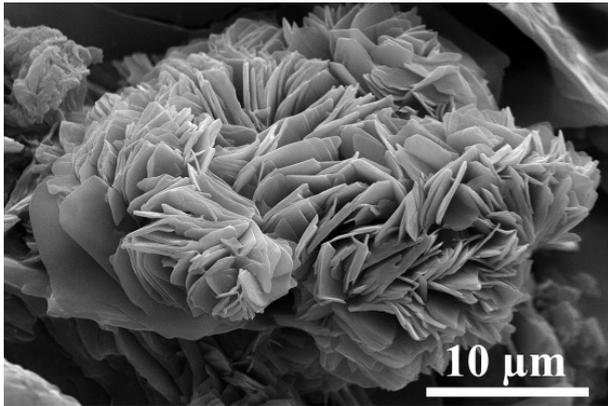


Abb. 16. Magnesiocopiapit auf Alunogen (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 16. Magnesiocopiapite on alunogen (Feengrotten Saalfeld).

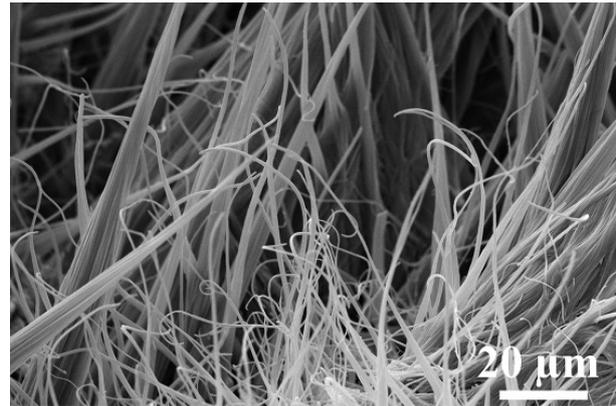


Abb. 17. Fasriges Aggregat von Alunogen (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 17. Fibrous aggregate of alunogen (Feengrotten Saalfeld).



Abb. 18. Erstarrtes Eisen-Sulfat-Phosphat-Gel („Bergharz“, Feengrotten Saalfeld).

Fig. 18. Iron sulphate phosphate gel (“Bergharz”, Feengrotten Saalfeld).

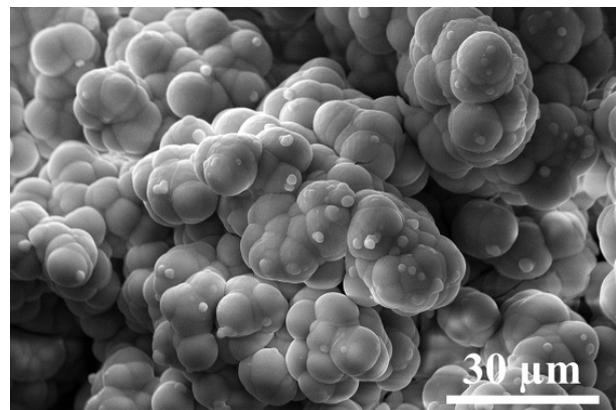


Abb. 19. Diadochit (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 19. Diadochite (Feengrotten Saalfeld).

katen werden Alkalien, Erdalkalien, Eisen und Aluminium gelöst und daraus die entsprechenden Sulfate neu gebildet. Gefunden wurden beispielsweise Jarosit (Abb. 14 und 15), Magnesiocopiapit (Abb. 16), Alunogen (Abb. 17) und Halotrichit. Die Mobilisierung des Phosphors aus dem Apatit der Phosphoritkonkretionen (Abb. 4) ist die Grundlage für die Bildung einer Vielzahl von Phosphatmineralen. Ähnlich wie bei den Eisenhydroxiden entstehen diese – zumindest teilweise – aus einem im frischen Zustand flüssigen, aber hochviskosen Eisen-Sulfat-Phosphat-Gel, das in den Feengrotten auch als „Bergharz“ (Abb. 18) bezeichnet wird. Durch zunehmende Entwässerung erstarrt das Gel zu einer meist dunkelbraunen bis schwarzbraunen, glasig glänzenden Substanz, die im Endzustand noch etwa 30 % Wasser enthält. Bei der weiteren Alterung entsteht als erstes Mineral röntgenamorpher Diadochit (Abb. 5 und 19). Außerdem kommt es in den Krusten und Tropfsteinen zur lokalen Bildung kristalliner Phasen. Auf den Oberflächen des erstarrten Gels wurden Aggregate von Giniit und die kristallisierte Form des Diadochites, der Destinezit (Abb. 20 und 21) nachgewiesen. Für die weiteren Phosphatminerale Crandallit (Abb. 22), Sasait (Abb. 23) und Vashegyit konnte diese

Genese nicht direkt beobachtet werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass auch hier die Alterung von Gelen eine Rolle spielt. So könnte z. B. eine häufig vorkommende röntgenamorphe, partiell eisenhaltige Aluminium-Phosphor-Schwefel-Phase (Tab. 3, Spalte 13) die Vorstufe für die Kristallisation von Sasait und Vashegyit darstellen.

Das aus den Konkretionen mobilisierte Phosphat bildet jedoch nicht nur die beschriebene gelartige Substanz, sondern wird in Bereichen von stehenden Wässern in Form von feinkörnigen, meist hellockerfarbenen bis nahezu weißen Schlämmen gefällt (Abb. 6). In diesen Sedimenten waren als kristalline Phasen nur Jarosit, Giniit und Schwertmannit nachweisbar. Bei der Trocknung entstanden auf der Oberfläche weiße Krusten aus Gips, Alunogen und Rozenit. Die Grundmasse der Schlämme ist röntgenamorph. Thermische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass das amorphe Phosphat wahrscheinlich in zwei verschiedenen Bindungsformen vorliegt, die sich durch die Meta- und Hochtemperaturphasenbildungen unterscheiden (Ullrich et al. 2005).

Die chemische Zusammensetzung des Eisen-Sulfat-Phosphat-Gels (Tab. 3, Spalten 6 und 7, Feengrotten) und der phosphatischen Schlämme (Tab. 3, Spalten 8 und 9,

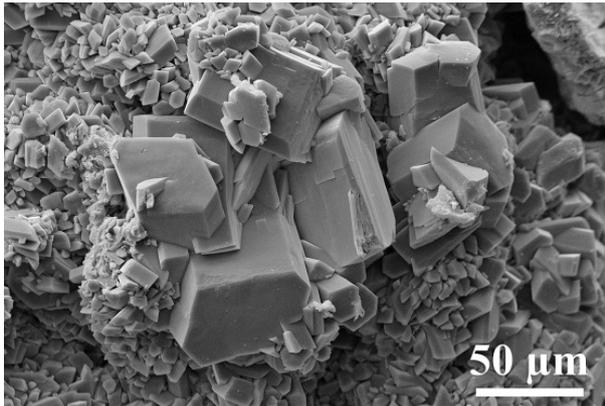


Abb. 20. Destinezitkristalle auf Diadochit (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 20. Crystals of destinezite on diadochite (Feengrotten Saalfeld).

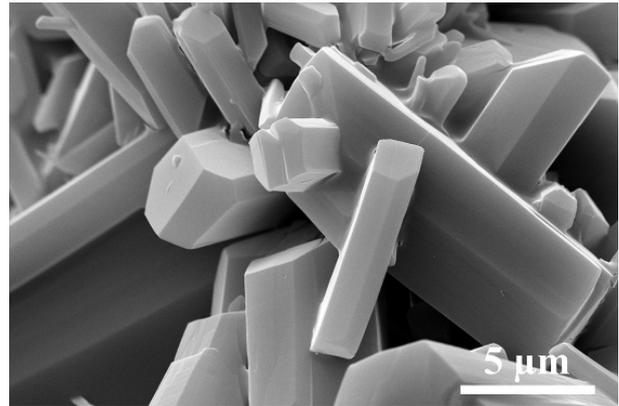


Abb. 21. Destinezitkristalle (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 21. Crystals of destinezite (Feengrotten Saalfeld).

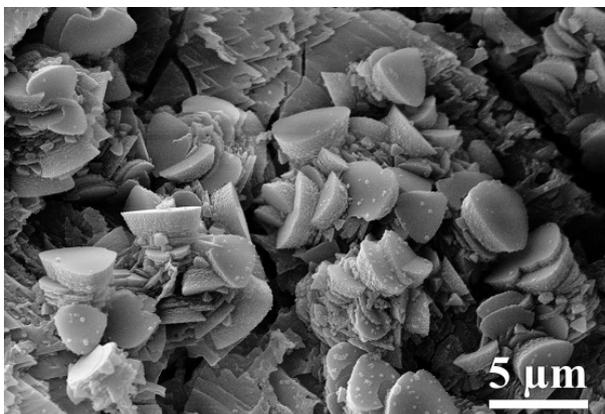


Abb. 22. Crandallitkristalle (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 22. Crystals of crandallite (Feengrotten Saalfeld).

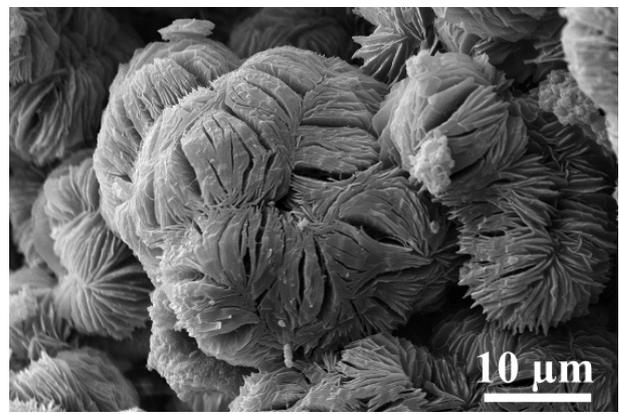


Abb. 23. Sasaitaggregate (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 23. Aggregates of sasaite (Feengrotten Saalfeld).

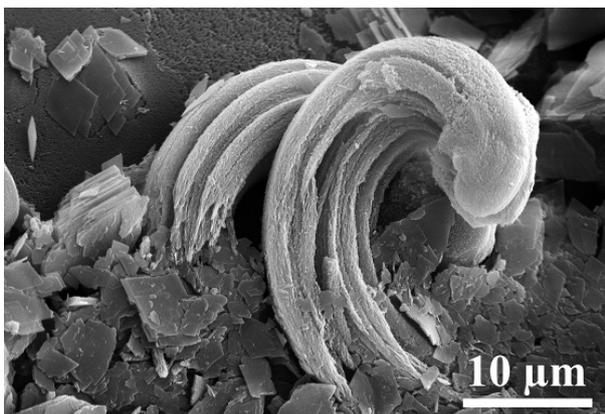


Abb. 24. Sasait-Volborthit-Whisker (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 24. Sasaite volborthite whisker (Feengrotten Saalfeld).

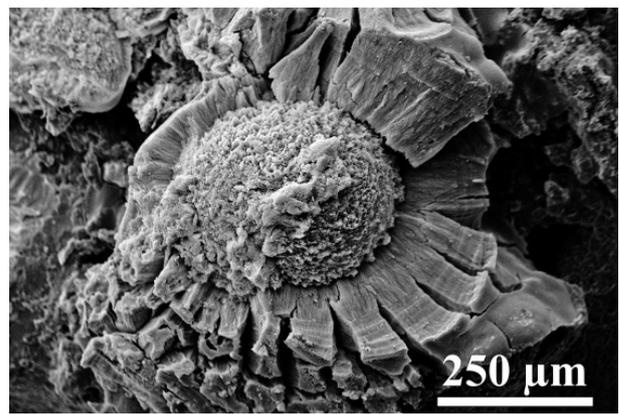


Abb. 25. Sasait-Volborthit-Sphäroid (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 25. Sasaite volborthite spheroid (Feengrotten Saalfeld).

Morassina) ist insgesamt sehr variabel. Außer den Hauptkomponenten Eisen, Schwefel und Phosphor, deren Gehalte einen breiten Wertebereich überstreichen, können wechselnde Anteile an Aluminium aber auch Kupfer, Vanadium und Arsen enthalten sein.

Von den im Alaunschiefer vorkommenden Spurenelementen, dazu gehören verschiedene Schwermetalle, Arsen, Strontium und Uran (Rüger et al. 1995), bilden

Vanadium und Uran jeweils eigenständige Minerale. Für das Vanadium wurde – außer der bereits beschriebenen Varietät des Schwertmannites – das Mineral Volborthit nachgewiesen, das in der Regel zusammen mit oder auf Sasait in enger Verwachsung vorkommt. Es wurden sowohl Sasait-Volborthit-Whisker (Abb. 24) als auch Sasait-Volborthit -Sphäroide, die aus Schichten fasriger Kristalle aufgebaut sind (Abb. 25), beobachtet. Als

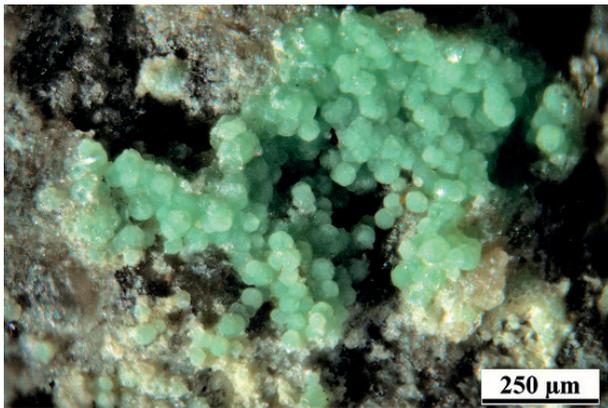


Abb. 26. Torbernitkruste (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 26. Crust of torbernite (Feengrotten Saalfeld).

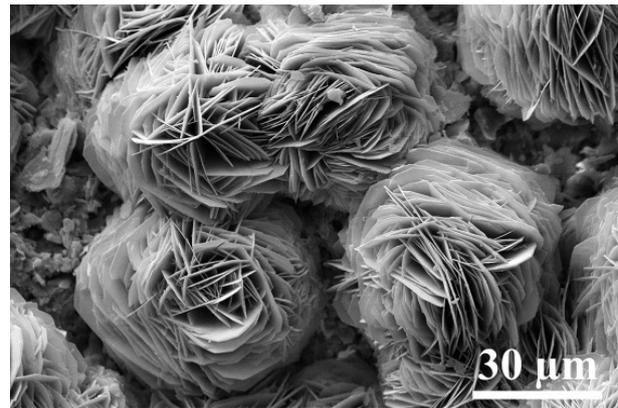


Abb. 27. Torbernitaggregate (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 27. Aggregates of torbernite (Feengrotten Saalfeld).

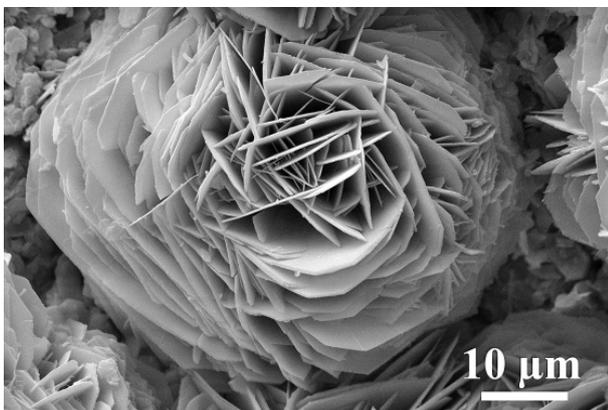


Abb. 28. Ausschnitt aus Abb. 27 – Torbernitaggregat.

Fig. 28. Section of Fig. 27 – aggregate of torbernite.

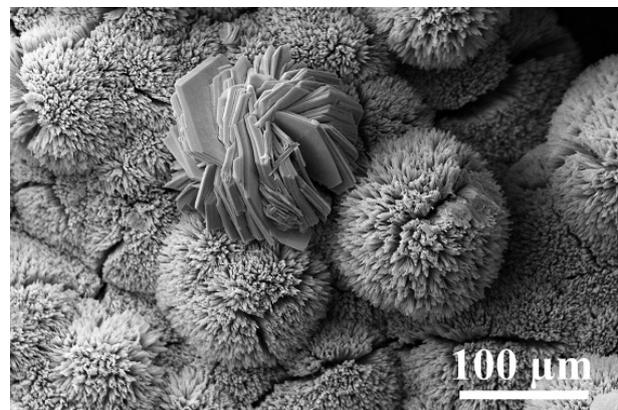


Abb. 29. Nicht identifizierte kristalline Phasen (Feengrotten Saalfeld).

Fig. 29. None identified crystalline phases (Feengrotten Saalfeld).

bisher einziges Uranmineral des Alaunschieferbergbaus konnte Torbernit identifiziert werden. Er bildet kräftig grüne, nierig, traubige Krusten auf Kluft- oder Schieferungsflächen (Abb. 26), die aus Aggregaten blättriger Kristalle bestehen (Abb. 27 und 28).

Viele der Alterationsprodukte liegen im röntgenamorphem Zustand vor, so dass nur der Elementbestand ermittelt werden konnte. So existieren verschiedene amorphe Uran-Phasen, in denen als Hauptkomponenten Vanadium, Eisen, Aluminium und zum Teil auch Phosphor enthalten sind (Tab. 3, Spalten 10 und 11). Sehr häufig kommen Aluminium betonte Abscheidungen vor, die entweder Phosphor und Schwefel oder Phosphor, Schwefel und Silizium enthalten (Tab. 3, Spalten 12 und 13). Die in Tab. 3 für die jeweiligen Bildungen angegebenen chemischen Daten sind hierbei nur als Beispiele zu werten. Lokal waren auch amorphe Eisen-Silizium-, Kupfer-Vanadium- und schwermetallhaltige Mangan-Phasen vorhanden. Es wird vermutet, dass zumindest einzelne der amorphen Abscheidungen Vorstufen für die Bildung entsprechender Minerale gleicher oder ähnlicher chemischer Zusammensetzung darstellen.

Mit der fortschreitenden Alterung des amorphen Eisen-Phosphat-Sulfat-Gels kommt es zu einer zunehmenden

Entfärbung und zum Zerfall, so dass im Endstadium aus dem dunkelbraunen bis schwarzbraunen, glasig glänzenden Diadochit, gelblichweiße, poröse, zum Teil pulvrig aufgelöste Massen entstehen. Aus diesen Proben konnte eine nahezu weiße, kugelige („blumenkohlartige“) Kruste selektiert werden. Die Grundmasse besteht aus Sphäroiden radial angeordneter Nadeln. Darauf aufgewachsen sind sporadisch verteilte Aggregate blättriger Kristalle (Abb. 29). Da die chemische Zusammensetzung im Wesentlichen der des Eisen-Phosphat-Sulfat-Gels entspricht (Tab. 3, Spalten 14 und 15) wurde vermutet, dass es sich um lokal kristallisierten Destinezit handelt. Die Röntgendiffraktogramme sind intensitätsschwach und weisen einen hohen Untergrund auf. Aus den zum Teil breiten Reflexen kann eine relativ starke strukturelle Fehlordnung abgeleitet werden. Sie zeigen keine Übereinstimmungen mit dem Destinezit (Tab. 4). Entsprechend der registrierten d-Werte ist davon auszugehen, dass zwei unterschiedliche Minerale vorhanden sind. Es war nicht möglich diesen Diffraktogrammen Minerale aus der Röntgenbank mit der analysierten chemischen Zusammensetzung zuzuordnen.

Abschließend einige Anmerkungen zu den im Zusammenhang mit dem Alaunschieferbergbau des Thü-

Tabelle 4. Vergleich der d-Werte von Röntgendiffraktogrammen nicht identifizierter Alterationsprodukte (Diffraktogramme 1 und 2) mit Destinezit.**Table 4.** Comparison of X-ray d-values of none identified alteration products (X-ray diffractograms 1 and 2) and of destinezite.

Diffraktogramm 1		Diffraktogramm 2		Destinezit (ASTM 42-1364)	
d-Werte	Intensität	d-Werte	Intensität	d-Werte (Auswahl)	Intensität
16,8	(stark)	—	—	—	—
12,9–13	(schwach)	—	—	—	—
—	—	15–15,5	(stark)	—	—
9,1	(stark)	—	—	—	—
—	—	8,7	(stark)	8,77	85
—	—	—	—	8,27	84
7,3	(stark)	—	—	—	—
—	—	6,8	(stark)	—	—
6,48	(schwach)	6,5	(stark)	—	—
—	—	—	—	5,50	29
—	—	—	—	5,05	22
—	—	—	—	4,74	24
—	—	—	—	4,38	100
4,23	(schwach)	4,22	(schwach)	—	—
—	—	—	—	4,08	69
—	—	—	—	3,93	97
—	—	3,6	(schwach)	—	—
—	—	—	—	3,49	27
3,21	(schwach)	—	—	3,21	35
3,11	(schwach)	—	—	—	—
—	—	—	—	3,08	28
—	—	—	—	3,06	22
3,02 (?)	(schwach)	3,01	(schwach)	—	—
—	—	2,93	(schwach)	2,94	80
—	—	—	—	2,91	36
—	—	2,82	(schwach)	—	—
—	—	2,19	(schwach)	—	—
—	—	1,91	(schwach)	—	—

ringischen Schiefergebirges immer wieder genannten Mineralen Pitticit ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$) und Pissophan (auch Garnsdorffit, Aluminium-Eisen-Sulfat-Gel). Beide Minerale konnten bei den neueren Untersuchungen nicht mehr nachgewiesen werden. Die Bildung von Pitticit setzt das Vorhandensein arsenhaltiger Erzminerale wie z. B. Arsenopyrit (FeAsS) voraus. Diesen Sachverhalt erwähnte bereits Breithaupt (1841) bei der Beschreibung des Pitticites, den er noch als Eisensinter bezeichnete: „Es ist durch wiederholte Beobachtungen ausser Zweifel gesetzt, dass der Eisensinter aus der Zersetzung des Mispickels (Arsenkieses) als eine Guhr entsteht ...“ In der Aufzählung der Fundorte, die dieser Mineralbeschreibung beigelegt ist, wird der thüringische Alaunschieferbergbau nicht mit genannt. Arsenhaltige Erzminerale sind in der Morassina bisher nicht und in den Feengrotten nur auf einem Quarzgang als Fahlerz (nach Rüger et al. 1995, $(\text{Cu,Fe})_{12}(\text{As, Sb})_4\text{S}_{13}$) gefunden worden. Dass Arsen in gelöster Form in den Wässern der Feengrotten mit maximal 2,1 mg/l vorhanden ist, geht aus den von Rüger et al. (1995) publizierten Wasseranalysen hervor. Ob diese Konzentrationen für die Bildung des Mineralen ausreichend sind, ist fraglich. Andererseits zeigt der arsenhaltige Schwertmannit aus der Morassina (Tab. 3, Spalte 5) an, dass ein Einbau oder

die Fixierung von Arsen in den Eisenhydroxiden durchaus erfolgen kann.

Sowohl Erdmann (1831) als auch Breithaupt (1841) nennen für den Pissophan als Fundort an erster Stelle den Saalfelder Alaunschieferbergbau. Nach Deubel & Naumann (1929) soll das Mineral auch in den Grubenbauten der Morassina beobachtet worden sein, sie bezeichnen es jedoch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung fälschlicherweise als „wasserhaltiges Eisenoxyd-Tonerdephosphat“. Nach der Beschreibung von Breithaupt (1841) hat der Pissophan „ein harzähnliches Aussehen“. Weiter führt er aus „noch nicht völlig erhärtet ... fühlt er sich klebrig an, wie ein Baumharz“. Demnach handelt es sich um eine gelartige, amorphe Bildung mit einem ähnlichen Erscheinungsbild wie beim Diadochit, so dass Verwechslungen bei fehlender chemischer Analytik nicht ausgeschlossen sind. Bei der Untersuchung der röntgenamorphon Alterationsprodukte wurde weder in den Proben der Feengrotten noch in denen der Morassina eine Aluminium-Eisen-Sulfat-Phase gefunden. Alle röntgenamorphon Aluminium betonten Phasen enthalten stets Phosphor und zumeist nur wenig Eisen (Tab. 3, Spalten 12 und 13). Es liegt die Vermutung nahe, dass beim Pissophan ein Gemisch von mehreren amorphen Phasen und/ oder Mineralen vorliegt. Entsprechend dem von

Breithaupt (1841) angegebenen Elementbestand wären folgende Assoziationen möglich: Aluminiumsulfate mit Eisensulfaten oder auch Eisenhydroxiden, Mischkristallbildungen von Aluminium-Eisensulfaten und Aluminiumhydroxide mit Eisensulfaten. Entsprechende Mineralgemische, wie z. B. Alunogen mit einem nicht genauer spezifizierbaren reinen Eisensulfat aber auch Alunogen zusammen mit Halotrichit, sind vorhanden. Es werden jedoch in keinem Fall die von Erdmann (1831) oder auch Breithaupt (1841) angegebenen „Tonerde“-Gehalte von rund 61 % (wasserfrei) erreicht. Das ist auch nicht möglich, da schon reines wasserfreies Aluminiumsulfat maximal rund 30 % Al_2O_3 enthält. Rein rechnerisch könnte die angegebene chemische Zusammensetzung beispielsweise bei einer Mischung von ca. zwei Dritteln Aluminiumhydroxid mit einem Drittel Eisensulfat in grober Näherung erreicht werden. Ein derartiges Alterationsprodukt konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

5. Zusammenfassung

Die Sekundärminerale des historischen Alaunschieferbergbaus sind das Ergebnis der oxidativen Verwitterung sulfidischer Erzminerale, insbesondere des Pyrites. Die beim Verwitterungsprozess freigesetzte Schwefelsäure führt einerseits zur Bildung eines sauren Grubenwassers (AMD, „acid mine drainage“) und andererseits zur Mobilisierung des gesamten Elementbestandes aus der silikatischen Gesteinsmatrix und aus den im Schiefer enthaltenen Phosphoritkonkretionen. Damit stehen Alkalien, Erdalkalien, Aluminium, Silizium, diverse Schwermetalle/ Spurenelemente, Arsen, Schwefel und Phosphor zur Mineralneubildung zur Verfügung. Auf den Oberflächen der Erzminerale wurden reine Eisen- und Kupfersulfate mit unterschiedlichem Hydratationszustand nachgewiesen. In den Krusten, Tropfsteinen und Schlämmen dominieren röntgenamorphe und stärker fehlgeordnete Eisenoxide und -hydroxide. Hinzu kommt ein breites Spektrum vor allem von Sulfat- und Phosphatmineralen der anderen Elemente. Die Genese der Minerale erfolgt auf zwei Wegen:

1. Kristallisation bei Fällungsreaktionen aus der wässrigen Lösung auf Schieferungs- und Klufflächen in Form von Whiskern und/ oder sphäroidischen Kristallaggregaten.
2. Über eine gelartige Zwischenphase, wobei eine lokale Kristallisation während des Alterungsprozesses des Gels zu beobachten ist.

6. Danksagung

Der Autor bedankt sich bei den Kolleginnen und Kollegen der Saalfelder Feengrotten und der Morassina Schmiedefeld für die zur Verfügung Stellung des Probenmaterials. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Bernd Lochner (Saalfeld) und Herrn Klaus Müller (Schmiedefeld) für die vielfältige Unterstützung. Herr Fritz

Rüger † aus Gera hat dankenswerter Weise einige Stufen aus seiner Sammlung für Untersuchungen bereitgestellt. Des Weiteren danke ich meinem Kollegen D. Kutschke für die Übersetzung einiger Passagen aus der lateinischen Fassung des Werkes von Encelcius ganz herzlich.

7. Literatur

- Alpers, C.N. & Blowes, D.W. (1994): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. – ACS Symposium Series, **550**: 2 – 660, American Chem. Soc., Washington D.C..
- Bigham, J.M. (2000): Linkages between the mineralogy and geochemistry of acid sulfate waters. – In: Rammlmair, D.; Mederer, J.; Oberthür, Th.; Heimann, R.B.; Pentinghaus, H. (Eds.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, Volume 1. – 17–19, Rotterdam (Balkema).
- Breithaupt, A. (1837): Bestimmung neuer Mineralien. – Journal für praktische Chemie, **10**(1/8): 501–512, Leipzig.
- Breithaupt, A. (1841): Vollständiges Handbuch der Mineralogie. Zweiter Band. Des speziellen Theils erste Abtheilung. – 326–330, Dresden und Leipzig (Arnoldsche Buchhandlung).
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (1996): The Iron Oxides. – 18–20, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (VCH Verlagsgesellschaft mbH).
- Deubel, F. & Naumann, E. (1929): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern 1:25.000 Blatt Nr. 3181 (5433) Gräfenthal. – 2. Auflage, Lieferung 301, Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.
- Deucer, J. & Entzelt, C. (1698): Corpus Juris & Systema rerum Metallicum, oder: Neu-verfasstes Berg-Buch/ Bestehend aus allerhand/ So alten als neuern Collectaneis Von Bergwerks-Sachen. – 1–96, Franckfurt am Mayn (in Verlegung Johann David Zunners).
- Encelcius, C. (1551, 1557): De Re Metallica. Hoc Est, De Origine, Varietate, & Natura Corporum Metallicorum, Lapidum, Gemmarum, atq; aliarum, quae ex fodinis eruuntur, rerum, ad Medicinae usum deservientum, Libri III. – 1–272, Francoforte (Apud Haered. Christiani Egenolphi). Anmerkung: Es gibt zwei lateinische Ausgaben, die erste von 1551, die zweite von 1557. Bei Deucer und Entzelt (1698) ist die Übersetzung ins Deutsche enthalten.
- Erdmann, O.L. (1831): Chemische Untersuchung einiger sogenannter Guhren vom Thüringer Walde. – Journal für Chemie und Physik, **62**: 104–112, Halle.
- Hausmann, J.F.L. & Stromeyer, F. (1816): Eine Arbeit über die Minerale Silberkupferglanz und Allophan (ohne Titel). – Göttingische Gelehrte Anzeigen, Band 2, 126. Stück: 1249–1253, Göttingen (Vandenhoeck & Ruprecht).
- Humnicki, D.M.C. & Rimstidt, J.D. (2009): Iron oxyhydroxyde coating of pyrite for acid mine drainage control. – Applied Geochemistry, **24**: 1626–1634, Amsterdam.
- Keith, C.N. & Vaughan, D.J. (2000): Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to problems of acid rock (mine) drainage. – Mineralogical Society Series, **9**: 117–139, London.
- Köhler, S. & Schmitz, S. (1995): Minerale des Schaubergwerkes „Morassina“. – Unveröffentlichter Arbeitsbericht, TU Berg-

- akademie Freiberg 6.10.1995 (Archiv des Schaubergwerkes Morassina).
- Langhammer, D. & Lochner, B. (1994): Die Saalfelder Feengrotten – eine Betrachtung über die historische Entwicklung eines ehemaligen Alaunschieferbergbaus zu einem international bedeutsamen Schaubergwerk. – In: Rüger, F. (Ed.): Saalfelder Feengrotten – Geschichte, Geologie, Mineralien. – 8–24, Bayreuth (Feuerpfeilverlags GmbH).
- Maletz, J. & Katzung, G. (2003): Silur. – In: Seidel, G. (Ed.): Geologie von Thüringen. – 130–135, Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M. & Bussiere, B. (2005): Numerical simulation of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. – *Journal of Contaminant Hydrology*, **78**(4): 343–371, Amsterdam.
- Müller, K. & Ullrich, B. (2006): Das Alaunschieferbergwerk „Morassina“ bei Schmiedefeld am Rennweg (Saalfelder Höhe) im Thüringischen Schiefergebirge. – *Der Anschnitt*, **58**(3): 108–119, Bochum.
- Münze, R. & Ullrich, B. (1997): Beschreibung und Bewertung geochemischer Zustände, die eine Verringerung der Niederschlagsinfiltration in Halden erfordern. – *Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität*, **5**: VI/1–VI/8, Radebeul.
- Nordstrom, D.K. (2011): Mine Waters: Acidic to Circumneutral. – *Elements*, **7**(6): 393–398.
- Pfeiffer, H. (1977): Das Buch „De re Metallica“ des Christophorus Encelius Salveldensis, 1551, im Lichte unserer Zeit. – *Rudolstädter Heimathefte*, **23**: 78–85, Rat des Kreises Rudolstadt.
- Rothe, P. (2005): Die Geologie Deutschlands. – 106–111, Darmstadt (Primus Verlag).
- Rüger, F. (1994): Saalfelder Feengrotten – Geschichte, Geologie, Mineralien. – **6**, Bayreuth (Feuerpfeilverlags GmbH).
- Rüger, F., Senf, L. & Witzke, T. (1995): Saalfelder Feengrotten. Seltene Sekundärminerale aus Thüringen. – *Lapis*, **20**(1): 15–26, München.
- Rüger, F., Witzke, T., Langhammer, D. & Senf, L. (1994): Die Saalfelder Feengrotten – eine mineralogische Kostbarkeit Deutschlands. – In: Rüger, F. (Ed.): Saalfelder Feengrotten – Geschichte, Geologie, Mineralien. – 25–51, Bayreuth (Feuerpfeilverlags GmbH).
- Stromeyer, F. (1821): Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper und anderer verwandter Substanzen. Erster Band. XVIII. Untersuchung des Allophans von Gräfenthal im Saalfeldischen. – 508–528, Göttingen (Vandenhoeck & Ruprecht).
- Ullrich, B. & Ullrich, B. (2010): Schwertmannit in den Verwitterungsprodukten des Alaunschieferbergwerkes „Morassina“ bei Schmiedefeld im Thüringer Schiefergebirge. – *Der Aufschluss*, **61**(2): 75–79, Heidelberg.
- 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.
- Wagenbreth, O. & Steiner, W. (1982): Geologische Streifzüge. Landschaft und Erdgeschichte zwischen Kap Arkona und Fichtelberg. – 122–124, Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- Wichdorff, H.H. v. & Berg, A. (1923): Führer durch die Feengrotten von Saalfeld in Thüringen. – Saalfeld (Selbstverlag der Verwaltung der Feengrotten). – So zitiert in Langhammer & Lochner (1994).

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

Artikel/Article: [Zur Mineralogie anthropogen induzierter Alterationsprozesse – Sekundärminerale des historischen Alaunschieferbergbaus von Saalfeld und Schmiedefeld im Thüringischen Schiefergebirge 67-79](#)