

Erster Nachweis des Kalium-Analogons $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Struvit, und der kristallinen Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ aus dem ehemaligen Bleibergbau Rossblei, Eschachalm, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich

Walter POSTL, Franz WALTER, Karl ETTINGER und Hans-Peter BOJAR

Zusammenfassung: Im Zuge von Untersuchungen an Originalproben von Phosphorrösslerit aus dem ehemaligen Bleibergbau Rossblei, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich konnte das Kalium-Analogon $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Struvit, sowie die kristalline Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden. Beide Phosphate sind Verwitterungsbildungen im wasserreichen Milieu und waren bislang nur als synthetische Verbindungen bekannt. Phosphorrösslerit konnte im Probenmaterial nicht identifiziert werden.

Summary: The potassium analogue $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of struvite and the phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ were proofed due to reinvestigations on the original material of phosphorrösslerite from the former leadmine Rossblei, Schladminger Tauern, Styria (Austria). These phosphates are alteration products in a water-rich environment and are known so far as synthetic phases. Phosphorrösslerite was not identified in the samples.

Key words: Kalium-Analogon von Struvit, Phosphorrösslerit, unbenanntes Mg-K-Phosphat, Newberyit, Rossblei, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich

Einleitung

Anlässlich der im Frühjahr 1999 erfolgten Übergabe der „Lagerstättensammlung Prof. Haditsch“ an das Referat für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum erhielt einer der Verfasser (W. P.) von Herrn Prof. J. G. HADITSCH (Graz) auch Probenmaterial mit der Bezeichnung „Phosphorrösslerit, Schladminger Tauern“ zur Bearbeitung. Laut Auskunft von Prof. HADITSCH wurde dieses Material Mitte der 1960er-Jahre zusammen mit dem ehemals in Leoben lehrenden Mineralogen und Lagerstättenkundler Prof. O. M. FRIEDRICH

aufgesammelt. Diese Proben stammen vom gleichen Fundort, den O. M. Friedrich bei einer Befahrung von Stollen der Rossbleibaue im Jahre 1940 (LASKOVIC & WENINGER, 1967) entdeckt hatte. Dabei handelte es sich im konkreten Falle um Krusten und Kristalle, die sich im Liegendschlag des Wetterschachtes (= oberster Stollen des Rossblei-Reviers, siehe Lageskizze des Stollensystems in FRIEDRICH, 1967) in Tümpeln in unmittelbarer Tagnähe rezent gebildet hatten.

Die weitere mineralogische Untersuchung wurde durch LASKOVIC und WENINGER (1967) vorgenommen. In Analogie zu ähnlichen Kristallbildungen aus dem ehemaligen Bergbau in Schellgaden (Salzburg), an denen FRIEDRICH und ROBITSCH (1939) der weltweit erste Nachweis von Phosphorrösslerit glückte, gelangten LASKOVIC und WENINGER (1967) an Hand optischer und mineralchemischer Untersuchungen dieser Sekundärbildungen aus den Schladminger Tauern zur Überzeugung, neben Newberyit ebenfalls Phosphorrösslerit nachgewiesen zu haben.

Bereits erste Untersuchungen (Röntgendiffraktometrie, EDX, IR-Spektroskopie) an dem von Prof. HADITSCH übergebenen Probenmaterial zeigten, dass von den von LASKOVIC und WENINGER (1967) beschriebenen Phasen vorwiegend Newberyit nachweisbar ist. Mengenmäßig mindestens so stark vertreten wie Newberyit ist das Kalium-Analogon von Struvit, das bislang aus der Natur noch nicht beschrieben werden konnte. Weiters konnten neben Brushit noch weitere, als Minerale unbekannte Phosphate festgestellt werden.

Im Folgenden wurden diese Proben, aber auch das im Joanneum im Jahre 1969 von Prof. FRIEDRICH hinterlegte Originalmaterial (Inv.-Nr. 21.565) einer genaueren Revision unterzogen.

Unabhängig von den hier dargelegten Untersuchungen haben auch TAUCHER und HOLLERER (1999) sich mit dem Originalmaterial aus der Sammlung des Joanneums näher beschäftigt. Auch sie finden keinen Hinweis auf Phosphorrösslerit, wohl aber Newberyit, Brushit sowie ein unbekanntes Mg-K-Phosphat und ein unbekanntes Ca-Mg-K-Phosphat. Die letztgenannten Phasen konnten sie weder röntgenographisch noch chemisch zu Mineralien bzw. synthetischen Phasen zuordnen.

Probenbeschreibung

Die untersuchten Proben bestehen aus zahlreichen, bis zu zentimetergroßen Bruchstücken fein- bis grobkristalliner Krusten. Folgende Ausbildungen können unterschieden werden:

1. Dominant sind Aggregate, die aus flachtafeligen, meist ineinander verschachtelten Kristallen bis 4 mm Größe aufgebaut werden. Diese Kristalle sind von schmutzigweißer Farbe, zeigen keinerlei Transparenz und wirken wie Pseudomorphosen (Abb. 1). Diese Kristallaggregate entsprechen in ihrem Erscheinungsbild völlig den

auf Seite 139 gezeigten Abbildungen 1 und 2 von Phosphorrösslerit in LASKOVIC und WENINGER (1967). Der einzige Unterschied zu unseren Proben besteht darin, dass LASKOVIC und WENINGER (1967) weingelbe bis bräunlichgelbe Kristalle beschreiben, deren Oberfläche teilweise in eine weiße, feinkörnige Substanz umgewandelt ist.

2. Honigbraune feinkristalline Krusten treten teils zwischen den weißen, flachtafeligen Kristallgruppen oder isoliert auf (Abb. 2).
3. Beige bis bräunlich gefärbte, blockige Einzelkristalle oder Kristallgruppen sind formenarm, meist tafelig entwickelt und zeigen starke Korrosionserscheinungen in Form von schlauchartigen Hohlräumen oder Rissen. Einzelne Kristalle von den Originalproben (Inv.-Nr. 21.565) können Abmessungen bis $15 \times 10 \times 3$ mm erreichen (Abb. 3). Diese entsprechen offensichtlich den in Abbildung 3 und 4 auf Seite 139 in LASKOVIC und WENINGER (1967) gezeigten Kristallaggregaten. LASKOVIC und WENINGER (1967) bezeichnen sie als Pseudomorphosen von Newberyit nach Phosphorrösslerit.

Untersuchungsergebnisse

Von ausgewählten Kristallen wurden Röntgendiffraktometeraufnahmen (Siemens D5000, Twin Göbel-Spiegel, CuK_α -Strahlung), backscattered electrons (BSE) Abbildungen und energiedispersive qualitative Analysen mit einem Rasterelektronenmikroskop (JEOL) angefertigt. Zuverlässige qualitative Analysen sind bei instabilen wasserreichen Phasen nicht möglich. Infrarot-Spektren wurden mit einem (Perkin Elmer, Paragon 500, KBr-Presslinge) erstellt.

- 1) Das Röntgendiagramm (Abb. 10) der schmutzig-weißen Kristallgruppen (Abb. 1) belegt das Auftreten von zwei kristallinen Phasen: Newberyit $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und das bisher nur synthetisch bekannte Kalium-Analogon von Struvit $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Auf Grund von qualitativen EDX-Analysen ist die im BSE-Bild dunkelgrau gefärbte Phase durch die Hauptelemente Mg und P als Newberyit, die hellgrau mit Mg, K und P als Kalium-Analogon von Struvit identifiziert (Abb. 4 und 5). Bei genauer Auswertung der Röntgendaten ist eine Verschiebung nach kleineren d-Werten für den NH_4 -Ersatz durch K im Struvit festzustellen. Im IR-Spektrum sind NH_4 -Banden nicht nachweisbar. Auch in den Anschliffen (Abb. 6 und 7) sind diese Phasen durch unterschiedliche Grauwerte deutlich zu sehen: Newberyit bildet teils hypidiomorphe Kristallaggregate (im BSE-Bild mittelgrau), während das K-Analogon von Struvit weisse, blockartige, stark rissige Partien bildet, die teils innig mit Newberyit verwachsen sind. Die Abbildungen 4, 5 sowie 6 und 7 vermitteln den

Eindruck, dass beide Phasen pseudomorph nach einem hier nicht mehr nachweisbaren Mineral gebildet worden sind.

- 2) Die honigbraunen, feinkristallinen Krusten (Abb. 2) konnten mittels Röntgendiffraktometrie als Newberyit bestimmt werden.
- 3) Die grobblockigen Kristalle (Abb. 3) bestehen aus einer Hülle von Newberyit. Das Innere ist entweder leer oder setzt sich aus verschiedenen Mineralphasen (Abb. 8) zusammen. Diese bestehen neben gelblichem, feinkristallinem Newberyit, aus einer wasserklaren, tafeligen, nur mehr in angelösten Resten vorhandenen Mineralphase (Abb. 9). Das Röntgendiagramm dieser wasserklaren Aggregate ist einphasig und stimmt mit der bisher nur synthetisch bekannten Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ überein (Abb. 11). Untergeordnet ist im Inneren der grobblockigen Pseudomorphosen noch feinnadeliger Brushit $\text{CaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8) nachweisbar. Die qualitative Analyse lieferte für die wasserklaren Aggregate die Hauptelemente Mg, K und P.

In einer Probe konnte eine weitere, bräunlich gefärbte Mineralphase mit den Hauptelementen Mg, Ca, K und P mit schwankendem Chemismus (Abb. 7: links unten, blockig, stark rissig, im BSE-Bild zoniert, weiß bis hellgrau) nachgewiesen werden. Diese Phase erwies sich als röntgenamorph.

Für die IR-Spektroskopie konnte das Kalium-Analogon von Struvit nicht rein isoliert werden, da in sämtlichen Proben eine innige Verwachsung mit Newberyit vorliegt. Von mehreren Proben dieser Verwachsungen wurden IR-Spektren angefertigt, jedoch konnten NH_4 -Banden nicht nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurde ein Struvit (Darmstein eines Pferdes, Inv.-Nr. 71.985) gemessen. Bei 1487 und 1454 cm^{-1} tritt hier die charakteristische NH_4 -Doppelbande auf (Abb. 12).

Diskussion

Über Kristallstrukturen wasserreicher Hydrate von Arsenaten und Phosphaten berichten TAKAGI & al. (1982). Dabei synthetisierten sie in einem Temperaturbereich von 5 bis 25 °C große tafelige Kristalle mit dem Chemismus $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Die Strukturbestimmung dieser Phase ergab einen schichtartigen Aufbau mit offenen Kanälen analog zu Struvit. Ausserdem belegen sie die Strukturverwandtschaft zum K-Analogon des Struvits und zeigen, dass $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sich langsam in $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Newberyit) umwandelt. Diese Umwandlung ist auch in unseren Proben nachvollziehbar. So ist in den weißen, tafeligen Aggregaten nur mehr das K-Analogon von Struvit und Newberyit vorhanden (vgl. Abb. 5 bzw. 12). Die zuerst gebildete Mineralphase wurde völlig ersetzt. Bei den grobblockigen Kristallen ist die primär gebildete Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ noch teilweise vorhanden. Die stabile Neubildung daraus ist Newberyit, der auch die primäre Kristallmorphologie als feinkristalline Hülle



Abb. 1: Schmutzig-weiße, flachtafelige Kristalle aus dem Wetterschacht, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern; Bildbreite 15 mm, Foto: H.-P. BOJAR



Abb. 2: Honigbraune, feinkristalline Krusten aus dem Wetterschacht, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern; Bildbreite 15 mm; Foto: H.-P. BOJAR



Abb. 3: Grobblockiges Kristallaggregat aus dem Wetterschacht, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern; Inv.-Nr. 21.565, Bildbreite 16 mm, Foto: H.-P. BOJAR.

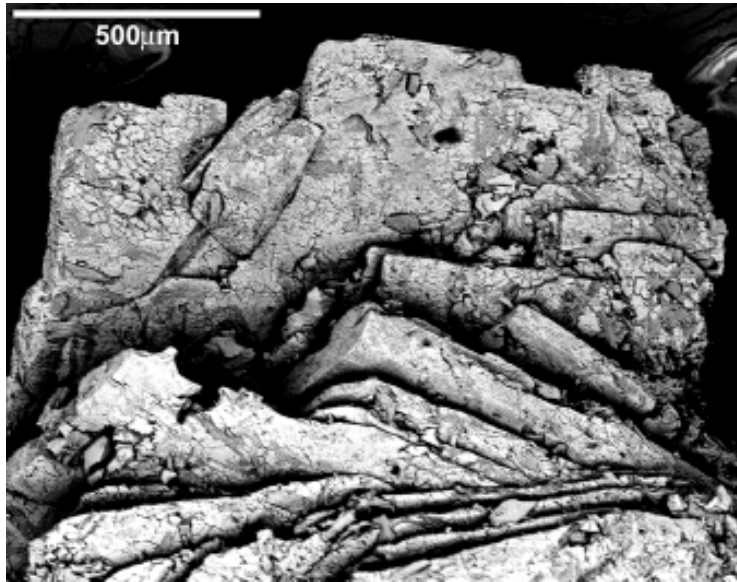


Abb. 4: Kristallgruppen (Pseudomorphosen von Newberyit und dem Kalium-Analogon von Struvit) aus dem Wetterschacht, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern; BSE-Bild.



Abb. 5: Detail aus Abb. 4. Deutlich sind die beiden, im Grauwert unterschiedlichen Phasen zu erkennen: Newberyit (dunkelgrau) und das Kalium-Analogon von Struvit (hellgrau) vom Wetterschacht, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern.

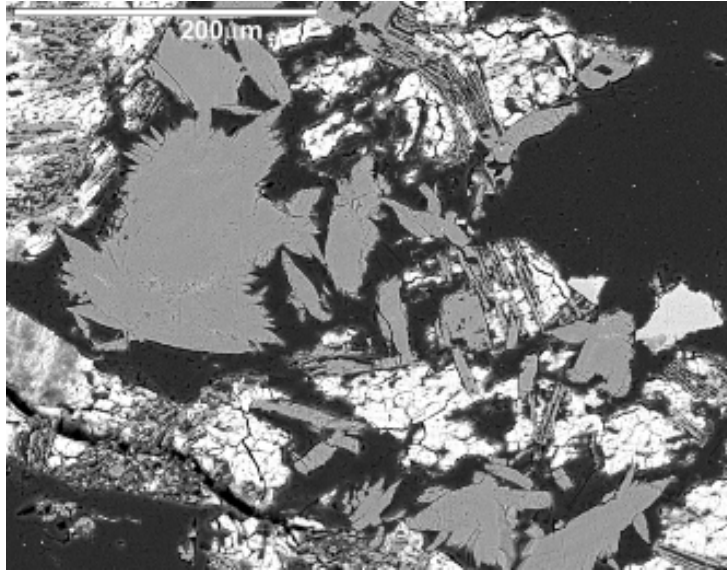


Abb. 6: Anschliff der flachtafeligen Kristalle (Pseudomorphosen), hypidiomorphe Kristalle von Newberyit (mittelgrau) und blockige mit Rissen durchsetzte Partien des Kalium-Analogons von Struvit (weiß); BSE-Bild.

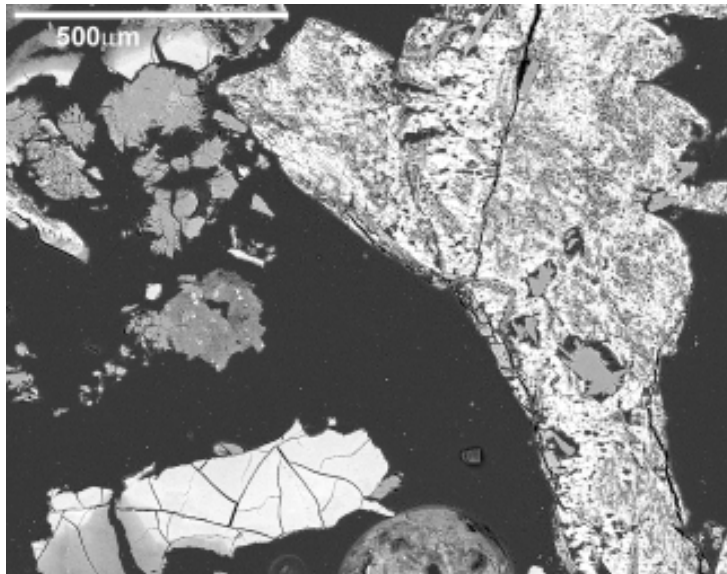


Abb. 7: Anschliff der flachtafeligen Kristalle (Pseudomorphosen), Gemenge aus hypidiomorphen Newberyitkristallen (mittelgrau) mit dem Kalium-Analogon von Struvit (weiß) sowie im unteren linken Bildbereich unbekanntes Mg-K-Ca-Phosphat (weiß bis mittelgrau); BSE-Bild.

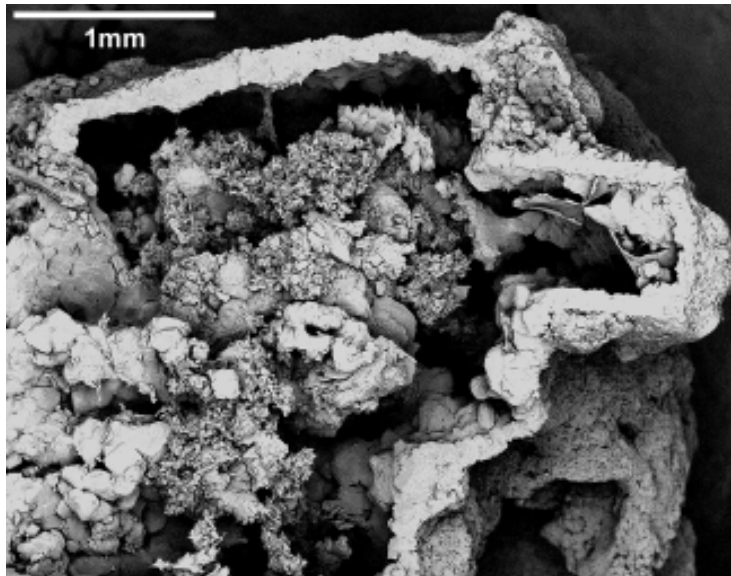


Abb. 8: Geöffnete, grobblockige Umhüllungspseudomorphose aus Newberyit (Rand, weiß) mit angelösten Kristallen der Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ und feinnadeligen Aggregaten von Brushit im Inneren; BSE-Bild.

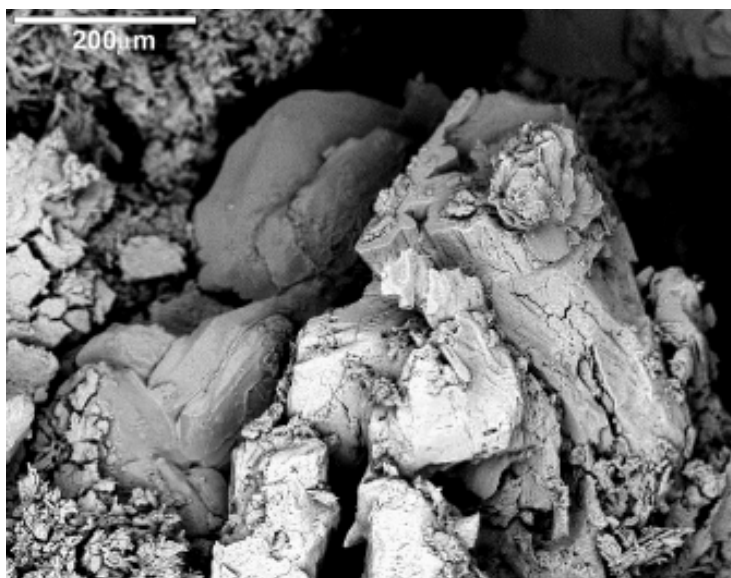


Abb. 9: Detail aus Abb. 8: Angelöste wasserklare Kristallen der Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; BSE-Bild.



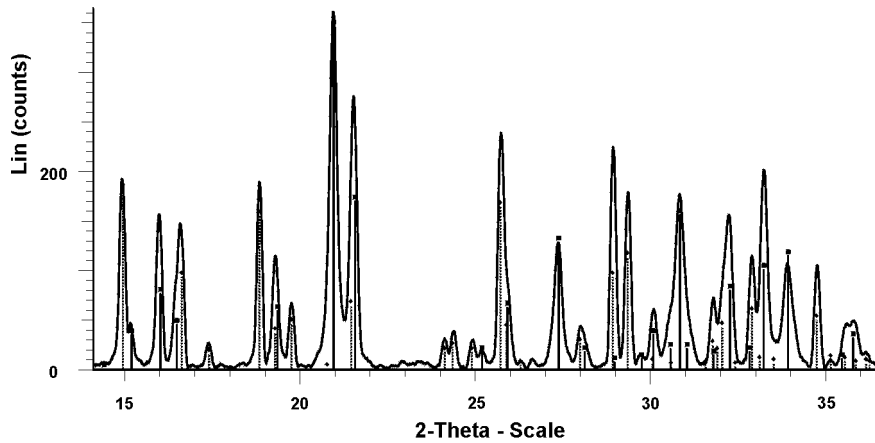


Abb. 10: Röntgendiagramm (CuK_α) der flachtafeligen Kristalle mit eingetragenen d-I-Linien für Newberyit und dem Kalium-Analogen von Struvit der ICPDS-Datei.

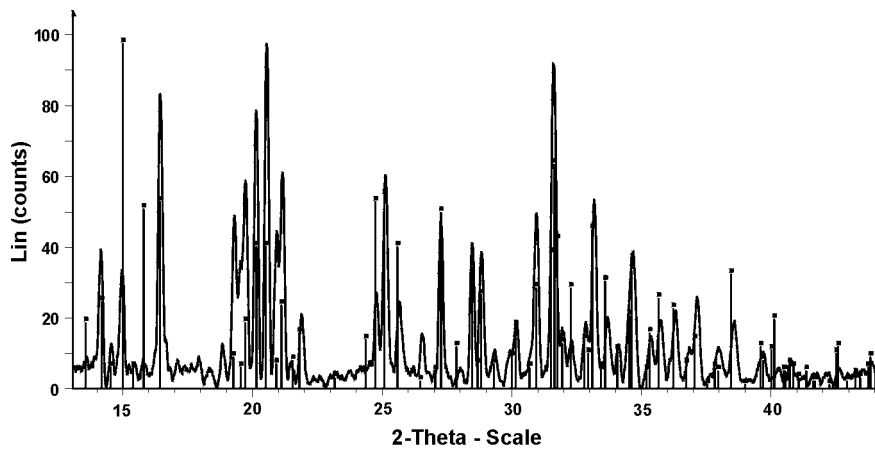


Abb. 11: Röntgendiagramm (CuK_α) der wasserklaren Kristalle aus den grobblockigen Pseudomorphosen mit eingetragenen d-I-Linien von $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ aus der ICPDS-Datei.

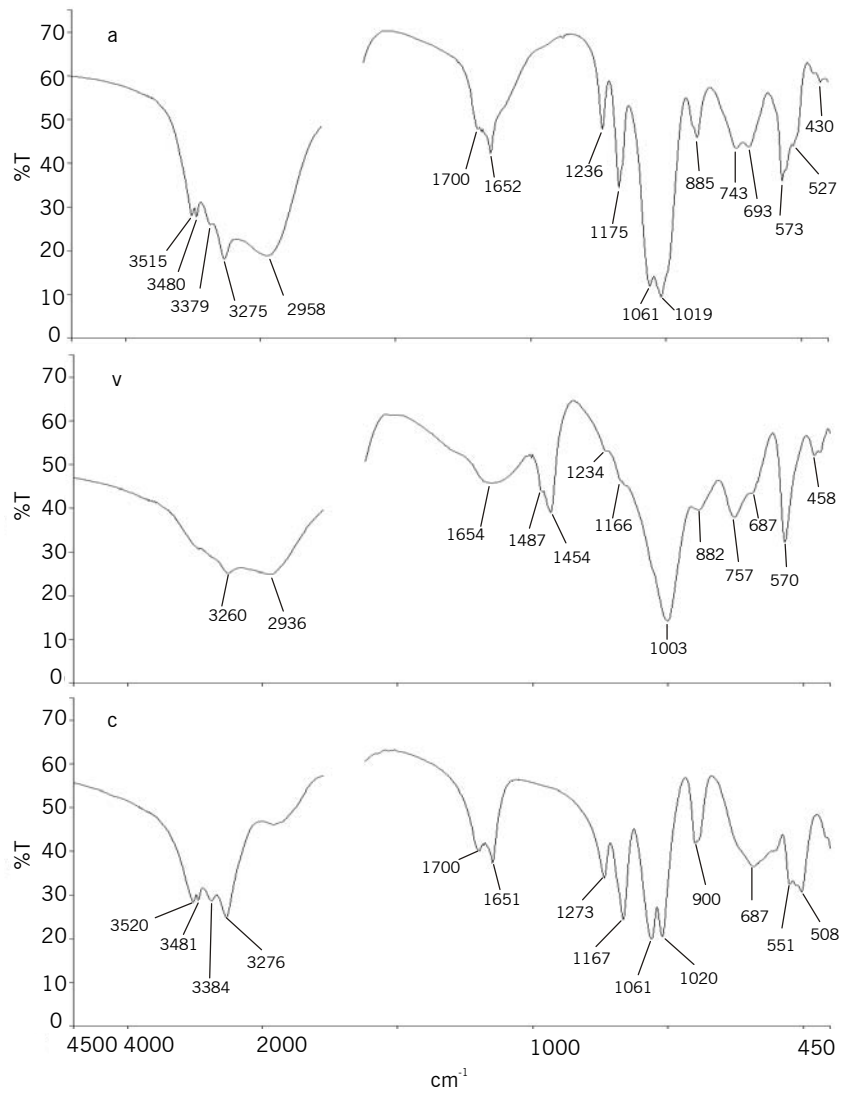


Abb. 12: IR-Spektren von: a) Kalium-Analogen von Struvit aus dem Wetterstollen, Rossblei-Revier, Schladminger Tauern; b) Struvit (Darmstein eines Pferdes, Inv.-Nr. 71.985); c) flachtafeliger Pseudomorphose von Newberyit. Perkin-Elmer, Paragon 500, KBr-Pressling, Auflösung: 4 cm^{-1} .

nachbildet. Aus der röntgenamorphen Ca-hältigen Phase könnte bei der Entwässerung Brushit gebildet worden sein.

Die hier besprochenen Mineralbildungen sind Verwitterungsprodukte im wasserreichen Millieu, wobei Phosphor wahrscheinlich organischen Ursprungs ist (z. B. Knochen von Fledermäusen etc.).

Bemerkungen zu Nachuntersuchungen von Phosphatproben aus dem Stüblbau, Schellgaden, Salzburg

Während der hier laufenden Untersuchungen erhielt das Joanneum von Herrn Albert STRASSER (Salzburg) Probenmaterial aus dem Stüblbau von Schellgaden, der Typlokalität des von FRIEDRICH und ROBITSCH (1939) beschriebenen Phosphorrösslerits. Wie schon LASKOVIC und WENINGER (1967), weist auch STRASSER (1989) auf den Umstand hin, dass die farblosen oder gelblichbraunen Phosphorrössleritkristalle unbeständig sind und sich bei zu trockenen Luftverhältnissen in Newberyit umwandeln. Um eine Umwandlung zu verhindern, hat A. STRASSER die im Jahre 1964 aufgesammelten Kristalle deshalb luftdicht in Glasröhrchen aufbewahrt. Eine Sichtung des Probenguts ergab, dass ein Gutteil aus farblosen bis honigbraun gefärbten Kristallen oder Kristallgruppen besteht. Die idiomorph ausgebildeten Kristalle entsprechen in Morphologie den in FRIEDRICH und ROBITSCH (1939) bzw. in STRASSER (1989) gezeigten Kristallzeichnungen von Phosphorrösslerit. Sie sind durchsichtig und hochglänzend und erreichen einige Millimeter Kantenlänge. Eine an mehreren dieser Kristalle durchgeführte röntgenographische Überprüfung ergab in allen Fällen das Vorliegen von Newberyit. Neben diesen klaren Kristallen und Kristallgruppen von Newberyit gibt es die schon von FRIEDRICH und ROBITSCH (1939) als Pseudomorphosen von Newberyit nach Phosphorrösslerit beschriebenen blockigen Aggregate. Die pseudomorphisierten, innen hohlen Kristallaggregate bestehen nur mehr aus einer Hülle honigfärbiger Newberyitkristalle. Schließlich befinden sich in dem von Herrn STRASSER übermittelten Probenmaterial untergeordnet noch unscheinbare, weiße feinkristalline Massen, die aus Bobierit, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, bestehen. In keiner Probe konnte Phosphorrösslerit nachgewiesen werden.

Dank: Herrn Univ.-Prof. Dr. Johann Georg HADITSCH (Graz) danken wir für die Überlassung des Probenmaterials sowie für die Anregung zu dieser Revisionsarbeit. Ebenso gilt unser Dank Herrn Albert STRASSER (Salzburg) für die Bereitstellung von Probenmaterial aus dem Stüblbau, Schellgaden. Für die Herstellung von polierten Dünnschliffen sei den Herren Franz FÜRNRATT (Referat für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum) und Kurt BISCHOF (Institut für Mineralogie und Petrologie, KFU Graz) gedankt. Für die Untersuchungen standen Geräte des Institutes für Mineralogie und Petrologie (Leiter: ao. Univ.-Prof. Dr. Mag. Aberra MOGESSIE) der Karl-Franzens-Universität Graz sowie des Referates für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum zur Verfügung.

Literatur

- FRIEDRICH O. M. (1967): Monographie der Erzlagerstätten bei Schladming. – Arch. f. Lagerst.forsch. i. d. Ostalpen **5**, 80–130.
- FRIEDRICH O. M. & ROBITSCH J. (1939): Phosphorrösslerit $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Mineral aus dem Stüblbau zu Schellgaden. – Zentr. Bl. Min. **Abt. A, Nr. 5**, 142–155.
- LASKOVIC F. & WENINGER H. (1967): Phosphorrösslerit $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Newberyit $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus dem Revier Roßblei der Eschachalm im Obertal bei Schladming. – Arch. f. Lagerst.forsch. i. d. Ostalpen **5**, 132–140.
- STRASSER A. (1989): Die Minerale Salzburgs. – Eigenverlag, 346 Seiten.
- TAKAGI S., MATHEW M & BROWN W. E. (1982): Water-Rich Hydrates. The Structure of Dimagnesium Potassium Hydrogenbis(arsenate) 15-Hydrate and Dimagnesium Potassium Hydrogenbis(phosphate) 15-Hydrate. – Acta Cryst. **B38**, 44–50.
- TAUCHER J. und HOLLERER Ch. E. (1999): Brushit und Newberyit vom Liegendschlag, Wetterstollen, Roßblei (Rosenblei), nördlich Eschachalm, Bleibergbau, Obertal, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich. – Annalen, Journal of science and art, **Jg. 1**, 63–70.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Walter POSTL und Mag. Hans-Peter BOJAR
Landesmuseum Joanneum, Referat für Mineralogie
Raubergasse 10, A-8010 Graz, Austria
walter.postl@stmk.gv.at, hans-peter.bojar@stmk.gv.at

Ao. Univ.-Prof. Dr. Franz WALTER und Ass.-Prof. Dr. Karl ETTINGER
Institut für Mineralogie und Petrologie
Karl-Franzens-Universität Graz
Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria
franz.walter@kfunigraz.ac.at, karl.ettinger@kfunigraz.ac.at