

Die Mineralogie der weltweit einzigartigen Schlacken von Waitschach, Kärnten

Uwe KOLITSCH¹, Franz BRANDSTÄTTER¹, Fritz SCHREIBER², Roland FINK³ & Chris AUER⁴

(Mit 77 Abbildungen)

Manuskript erhalten am 25. Juli 2012,
die revidierte Fassung am 5. Oktober 2012

Zusammenfassung

Die Mineralogie von ungewöhnlich Pb- und Ba-reichen Schlacken bei Waitschach, Hüttenberger Revier (Kärnten, Österreich), wurde detailliert mittels Röntgendiffraktometrie (an Pulvern und Einkristallen), REM-EDS-Analysen an Kristallen und polierten Anschliffen und Ramanspektroskopie untersucht. Die Schlacke wurde von drei verschiedenen Halden gesammelt und besitzt (vermutlich) mittelalterliches Alter. Sie ist reich an Pb, Ba und Halogenen ($\text{Cl} \gg \text{F}$) und mäßig reich an Sb. Phasen, die Cu oder Zn enthalten, sind sehr selten. Nur zwei As-haltige Phasen wurden beobachtet. Eine Gesamtzahl von ca. 110 verschiedenen „Schlackenmineralien“ und -Phasen wird beschrieben, wovon die große Mehrzahl in Hohlräumen der Schlacke vorkommt, oft in gut kristallisierter Form. Ungewöhnliche Beispiele, die mehrere Chloride, Fluorid-Chloride, Fluoride, Sulfite, Thiosulfate, Nitrate und Carbonate einschließen, sind: Atacamit, Chukhrovit-(Ca), Cumengeit, Diaboleit, Fassinaït, Fiedlerit, Gearsutit, Hannebachit, Hydromagnesit, Lanarkit, Matlockit, Monohydrocalcit, Nadorit, Nitrobarit, Paralaurionit, Penfieldit, Phosgenit, Sidpietersit, Spangolith, Stibioclaudetit, Tooelit und Witherit. Unter den bislang unbenannten Phasen sind das orthorhombische Dimorph von Barstowit, Barium-Thiosulfat-Monohydrat $[\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ein tetragonales Dimorph von Nadorit (PbSbO_2Cl). Ferner wurden mehrere Phasen identifiziert, die weltweit neu sind und die mehrheitlich durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert wurden. Zu den interessantesten zählen: eine gelbe, monokline Pb-Fe-Cl-S(?) -O-H-Phase (wahrscheinliche Raumgruppe $C2/m$); ein farbloses bis weißliches, rhomboedrisches Ba-Ca-Carbonat ($R3$); ein farbloses, monoklines Pb-Nitrat-Chlorid $[\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}]$, $C2/m$; eine blaugrüne, Devillin-verwandte Phase $[\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $P2_1/c$; eine weiße, im Fleischerit-Typ kristallisierende Phase mit noch etwas unklarer chemischer Zusammensetzung $[\sim \text{Ba}_3\text{Sb}^{5+}[(\text{Si,S})\text{O}_3(\text{OH})]_2(\text{OH},\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $P-3$; und eine neue, blassgrün-gelbliche, hexagonale, Cl-reiche Phase $[\text{Pb}_{15.5}(\text{Al,Fe})(\text{OH})_{17}\text{Cl}_{17}]$, $P6_3/mmc$.

¹ Naturhistorisches Museum, Mineralogisch-Petrographische Abt., Burgring 7, 1010 Wien, Österreich; e-mail: uwe.kolitsch@nhm-wien.ac.at, franz.brandstaetter@nhm-wien.ac.at

² Gladbeckstraße 1/13/9, 2320 Schwechat, Österreich

³ Kupfergasse 2, 2454 Trautmannsdorf, Österreich

⁴ Am Nötschgrund 1–2, 2731 Gerasdorf am Steinfeld, Österreich

Die Schlackenmatrix enthält, abgesehen von den üblichen Fe-(Ca-Mg-Mn-)Silikaten und -Oxiden, deutliche Mengen von Celsian (Bariumfeldspat), einen Pb-Ba-Feldspat, Andrémeyerit $[\text{BaFe}^{2+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, Mischglieder der Reihe Baryt-Anglesit, winzige Einschlüsse von Pb-reichen Oxiden, Carbonaten oder Sulfaten, sowie geringe Anteile von Metallsulfiden und Glas. In einem Anschliff wurde ein neues Ba-(K)-Fe-Sulfid identifiziert, das ein K-haltiges Fe-Analogon von Owensit darstellen könnte.

Die Entstehung der vielfältigen Paragenese und die Herkunft einzelner Elemente wird diskutiert. Verhüttet wurde Material der an Baryt gebundenen Pb-Cu-Sb-Sulfidvererzungen des Waitschacher Teilreviers, hauptsächlich Bournonit und Galenit. Die Herkunft der zahlreichen (Fluorid-) Chloride ist unklar.

Schlüsselwörter: Waitschach, Schlacken, Blei, Barium, Mineralogie, neue Schlackenphasen, chemische Analysen, Kristallographie

Abstract

The mineralogy of unusually Pb- and Ba-rich slags at Waitschach, Hüttenberg iron mining district (Carinthia, Austria), has been studied in detail using single-crystal and powder XRD, SEM-EDS analyses of crystals and polished sections, and Raman spectroscopy. The slag, collected mainly from three individual slag dumps, dates back to (probably) the Middle Ages and is rich in Pb, Ba and halogens ($\text{Cl} \gg \text{F}$), and, to a lesser extent, in Sb. Phases containing Cu or Zn are very rare and only two As-bearing phases were encountered. A total of about 110 different “slag minerals” and compounds is described, the large majority of which occur as secondary, often well-crystallised phases in voids of the slag. Unusual examples, including several chlorides, fluoride-chlorides, fluorides, sulphites, thiosulphates, nitrates and carbonates, are: Atacamite, chukrovite-(Ca), cumengeite, diaboelite, fassinaite, fiedlerite, gearsutite, hannebachite, hydro-magnesite, lanarkite, matlockite, monohydrocalcite, nadorite, nitrobarite, paralaaurionite, penfieldite, phosgenite, sidpietersite, spangolite, stibioclaudeite, tooeleite and witherite. Among the phases without mineral names are an orthorhombic dimorph of barstowite, barium-thiosulphate-monohydrate $[\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and a tetragonal dimorph of nadorite (PbSbO_2Cl). Furthermore, several phases new to science have been identified, the majority of which were characterised by crystal-structure determinations. The most interesting ones are: a yellow, monoclinic Pb-Fe-Cl-S(?) -O-H-phase (probable space group $C2/m$); a colourless to white, rhombohedral Ba-Ca-carbonate ($R3$); a colourless, monoclinic Pb-nitrate-chloride $[\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}]$, $C2/m$; a blue-green, devilline-related phase $[\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $P2_1/c$; a white fleischerite-type compound with an as yet somewhat uncertain chemical composition $[\sim \text{Ba}_3\text{Sb}^{5+}[(\text{Si}_3\text{S})\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{OH}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $P-3$); and a new, pale greenish yellow, hexagonal, Cl-rich phase $[\text{Pb}_{15.5}(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_{17}\text{Cl}_{17}]$, $P6_3/mmc$.

The slag matrix contains, apart from common Fe-(Ca-Mg-Mn) silicates and oxides, considerable amounts of celsian (Ba-feldspar), a Pb-Ba-feldspar, andrémeyerite $[\text{BaFe}^{2+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, members of the baryte-anglesite solid solution series and tiny inclusions of Pb-rich oxide, carbonate or sulphate phases, as well as minor amounts of metal sulphides and glass. In one sample, a new Ba-(K)-Fe-sulphide was detected which might represent a K-bearing Fe-analogue of owensite.

The genesis of the varied assemblage and the provenance of specific elements is discussed. The smelting was aimed at baryte-hosted Pb-Cu-Sb-sulphide ores of the Waitschach subdistrict, which

mainly consist of bournonite and galena. The origin of the diverse (fluoride-)chloride phases is unclear.

Keywords: Waitschach, slag, lead, barium, mineralogy, new slag phases, chemical analyses, crystallography

Einleitung

Geologie, Mineralogie und Alter des Bergbaureviers Waitschach

Das Bergbaurevier Waitschach ist ein kleines nordwestliches Teilrevier des Sideritbezirks Hüttenberg (MÜNICHSDORFER 1859; SEELAND 1876; HABERFELNER 1928; CLAR & MEIXNER 1953; MEIXNER 1968, 1980; WEISS 1981; NIEDERMAYR 1991; UCIK 1991; SCHULZ et al. 1986; SCHULZ & SCHROLL 1997). Hüttenberg stellt die zweitgrößte Sideritlagerstätte Österreichs dar und ist gebunden an das Altkristallin des Ostalpin. Eine synsedimentäre lagige Vererzung wurde später tektonisch deformiert und teilweise umkristallisiert, remobilisiert und metasomatisch verändert. Als Nebengesteine treten Calcitmarmore, Glimmermarmore und Glimmerquarzite auf. Die Eisenerzvorkommen, bestehend aus Siderit und daraus durch Verwitterung entstandenem Limonit in den Zonen des Eisernen Hutes, sind stets an einen großen Marmorzug gebunden und werden daher „Lager“ genannt. Sie sind meist steil einfallend.

Eine von der Sideritvererzung abzutrennende Hydrothermalvererzung ist an junge, alpidische Störungen gebunden (SCHULZ & SCHROLL 1997). Sie besteht aus einer Bournonit-Chalkopyrit-Galenit-(Fahlerz-)Baryt-Paragenese mit vermuteten Silbergehalten. Diese an Baryt gebundene Mineralisation bildet zum einen Lager, Nester und Zwickel im Sideriterz, häufig am Rande und an den Enden großer Sideritlager, zum anderen Stöcke und jüngere Gänge im Sideriterz (MÜNICHSDORFER 1859; SEELAND 1876; HABERFELNER 1928; CLAR & MEIXNER 1953). Diese Pb-, Cu- und Sb-betonte Hydrothermalvererzung, die in den westlichen und mittleren Teilen des Hüttenberger Reviers dominiert und für die das Gebiet Waitschach – Rattein(graben) ein typisches Vorkommen darstellt (CLAR & MEIXNER 1953; MEIXNER 1968, 1981; NIEDERMAYR 1991), zeigt nach SCHULZ & SCHROLL (1997) stoffliche Beziehungen zu den gangförmigen Goldvererzungen der Klienung westlich des Lavanttales. Nach HABERFELNER (1928) „scheinen in Waitschach echte Gänge gegen die Lagergänge zu überwiegen“.

SEELAND (1876) schreibt diesbezüglich zu zwei der fünf Sideriterz führenden Kalklager, („Pachsner und Gradofner Kalklager“), die über die Kirche von Maria Waitschach bzw. den Waitschacher Berg ziehen: „Diese beiden Kalklager sind noch erzführend, und zwar kommen darin die Siderite von Waitschach und Ratteingraben in 2 parallelen Zügen vor, welche der Lölling und Olsa gehören; ferner die Eisenspathe am Geisberge und am Burgerberge in Olsa. Die Erze dieser Lagerstätten sind aber ärmer, mehr quarzig, manganärmer, kupfer- und schwefelkiesreicher, zuweilen auch von Bournonit, Bleiglanz und Zinkblende begleitet“. Der Baryt ist im Hüttenberger Revier umso reichlicher, je höher die Horizonte (d.h. je geringer die Teufe und je verwitterter die Sideriterze) sind (SEELAND 1876).

Nach UCIK (1991) enthalten insbesondere die (nord)westlichen Bereiche des Hüttenberger Reviers (Raum Waitschach-Ratteingraben) an Baryt gebundene Silbererze, die in früheren Jahrhunderten abgebaut wurden. Ergebnisse der Analyse des Silbergehalts von Waitschacher Erzen durch das k. k. General-Probieramt im Jahre 1874 zitiert CANAVAL (1899): „Die Silberprobe ergab bei Erzen von Waitschach einen Silbergehalt von (...) 78 gr pro t.“ Allerdings zeigt eine von SEELAND (1876) publizierte Analyse von Galenit aus dem Antonistollen des Hüttenberger Erzbergs, dass Ag-Gehalte auch in Spuren nicht nachweisbar waren. Moderne Analysen dieser Pb-Cu-(Zn)-Sb-Erze fehlen.

Diese westlichen Revierbereiche standen aufgrund der geringeren Mächtigkeit ihrer Eisenerzlager im Schatten des Hüttenberger Erzberges und wurden schon Ende des 19. Jh. aufgegeben. Lediglich 1971 wurde ein Untersuchungsstollen auf ein Eisenerzlager im Waitschacher Revier vorangetrieben. Es zeigte sich aber, dass das Vorkommen nicht bauwürdig war (SCHULZ et al. 1986; UCIK 1991; DIEBER 2007).

Eine weitere typische, jedoch seltene Erzmineralisation des Hüttenberger Bezirks besteht stark vereinfacht aus einer Löllingit – ged. Wismut-Paragenese, wobei die Elemente Au, Ag, Co, Ni, U, As und Sb dominieren (MEIXNER 1981; NIEDERMAYR 1991). Diese Paragenese herrscht im mittleren und östlichen Teil der Lagerstätte vor.

Aufgrund der vielfältigen Geologie und Geochemie ist das Hüttenberger Revier mit über 180 verschiedenen Mineralien eines der mineralreichsten Bergbaureviere von Österreich (MEIXNER 1981; NIEDERMAYR 1991).

Die Mineralogie der Lagerstätte von Waitschach *sensu strictu* wurde in neuerer Zeit erstmals von MEIXNER (1980) genauer beschrieben. Der Abbau der Lagerstätte, welche die NW-Fortsetzung des Hüttenberger Lagerzuges darstellt, galt hochgradig limonitisiertem Eisenerz (als Verwitterungsprodukt von Ankerit oder Siderit), das selten von Baryt begleitet ist. An primären Erzmineralien werden Bourbonit und Chalkopyrit genannt; Galenit ist nicht beschrieben, obwohl er eindeutig Bestandteil dieses hydrothermalen Vererzungstyps im Hüttenberger Revier ist (vgl. CLAR & MEIXNER 1953; SCHULZ & SCHROLL 1997). Typische Sekundärmineralien sind Malachit und die Bleimineralien Oxyplumbomormit (früher Bindheimit genannt), Cerussit und, als Seltenheit, Anglesit (MEIXNER 1968). Genannt werden ferner Manganoxide, Calcit und Aragonit, sowie das sekundäre Zinksilikat Hemimorphit und untergeordnet weitere Zn/Cu-Sekundärmineralien.

Das Alter des Bergbaues auf Eisen im Hüttenberger Revier ist nach KRAINER (2003) vorrömisch und römisch („Norisches Eisen“ – *Ferrum Noricum*). Spuren von Schmelzanlagen zur Eisengewinnung befinden sich beispielsweise in der Umgebung des Hüttenberger Erzberges, bei Klein St. Paul, Guttaring und andernorts (UCIK 1991, KRAINER 2003). Neben dem Eisenbergbau fand aber auch, wie bereits oben kurz erwähnt, ein weit weniger bekannter Abbau auf (offensichtlich Ag-haltigen) Galenit (und Bourbonit?) statt, wie unsere Ergebnisse zur Schlackenmineralogie indirekt bestätigen. Zu diesem Abbau finden sich jedoch kaum alte Literaturangaben. Zum römerzeitlichen Abbau auf Kupfer und Silber in Hüttenberg, speziell im Revier Gossen, schreibt PREUSCHEN (1976) „Der Eisenspat dieser Lager ist bisweilen von Schwerspat-Schnüren

durchzogen, die ihrerseits wiederum sulfidische Erze – Kupfer – und auch Silbererze – führen. Diese Erze waren Gegenstand des zu beschreibenden antiken Bergbaues“. Im Waitschacher Gebiet noch anzutreffende Schlackenhaldden aus der Zeit der Windöfen, d.h. vor dem 11. und 12. Jahrhundert, erwähnt HABERFELNER (1928). Mittelalterlicher Bergbau auf Silber und andere Metalle ist aus dem Gebiet um Zosen (nördlich von Hüttenberg, heute eingemeindet), Gossen, Lölling und Rattein belegt; eine erste diesbezügliche Urkunde zum Silberbergbau stammt aus dem Jahr 1074 (WEISS 1981; UCIK 1991). Erst 1381 belegt eine urkundliche Nachricht mittelalterlichen Eisenerzbergbau (WEISS 1981).

Schlackenhaldden und Schlacken von Waitschach

Die Schlackenhaldden in der Umgebung der Kirche Maria Waitschach (ca. 1 km WSW von Hüttenberg, auf ca. 1160 m Seehöhe) wurden erstmals von PICHLER (2003) genauer untersucht und im Rahmen seiner umfassenden Arbeit über die historischen Bergbaue in Ostkärnten beschrieben [Lokalitätsbezeichnung: „Guttaring/Ratteingraben/Waitschach (Eisen)“]. Er lokalisierte 4 Einzelhaldden [genaue Lageskizze in PICHLER (2003) auf S. 106; siehe auch Blatt 186/1074 „Waitschach“ des Bergbau-/Halddenkatasters der Geologischen Bundesanstalt, Wien], wovon nur 3 mineralogisch interessant waren. Unsere eigenen Beprobungen und Untersuchungen, bei denen insgesamt im Laufe der letzten 25–30 Jahre mehrere 100 kg Material gesammelt wurden, bestätigen dies. Selbst bei den mineralogisch interessanten Haldden ist jedoch die große Mehrzahl der Blasenhölräume leer, d.h. die Schlacken sind sammlerisch mehr oder minder steril. Trotzdem ist das Schlackenmaterial im Vergleich zu anderen österreichischen Schlackenvorkommen lokal relativ reich an gut kristallisierten und mannigfaltigen Sekundärbildungen, weshalb sich seit Ende der 1980er Jahre eine rege Sammeltätigkeit von Schlackenmineraliensammlern entwickelt hatte.

Die Schlackentypen in Waitschach umfassen sowohl Ofenschlacke (oft mit etwas Holzkohle durchsetzt) als auch Fließschlacke (Laufschlacke). Die Schlacken sind dicht bis stark blasig und zeigen eine schwärzliche bis dunkelgraue Färbung. Einschlüsse bzw. Relikte von Nebengestein oder Ofenmauerung sind sehr selten. Am häufigsten sind noch reliktsche, angeschmolzene Quarzkörner anzutreffen. Im Vergleich zu anderen Schlackenvorkommen sind fast alle Schlackenbrocken im Anbruch relativ grobkristallin. Gut erkennbar sind plattige Kristallite. Die Größe der einzelnen Schlackenstücke schwankt zwischen wenigen Zentimetern und (selten) ca. 15–20 cm.

Der Metallgehalt einzelner Schlackenbrocken ist bei angewitterten Oberflächen an der Farbe dünner Verwitterungskrusten erkennbar. Besonders Pb-reiche Schlacken zeigen oft einen dünnen weißlichen Anflug, Cu-Gehalte äußern sich in (oft nur lokal auf den entsprechenden Brocken vorhandenen) grünlichen bis grünblauen Ausblühungen und Krusten. Letztere sind sehr selten, da das verhüttete Erz offensichtlich sehr wenig Cu enthielt (alternativ wäre auch zu vermuten, dass die Verhüttung zumindest teilweise dem Kupfer galt).

Fast alle der Funde erfolgten in Schlackenmaterial, das bei der Beprobung dreier verschiedener Schlackenhalden aufgesammelt wurde. Ein insbesondere lokal an Pb-Halogenidphasen reiches Material stammt von einer Ofen-Schlackenhalde (Waitschach-Sublokalität Nr. 8 in der Lageskizze bei PICHLER 2003, S. 106), neben der stark überwachsenen Ruine eines Schmelzofens; von uns als MW1 bezeichnet. Von dieser Halde stammt auch das allermeiste von anderen Sammlern geborgene Fundmaterial. PICHLER (2003) listet für die Lokalität Nr. 8 folgende Mineralarten auf, ohne nähere Beschreibung: „*Nitrobarit*, *Malachit*, *Anglesit*, *Gips* usw.“. Das Volumen dieser Halde ist mittlerweile durch die langjährigen Sammelaktivitäten sehr stark geschwunden.

Etwa 20 m entfernt vom Schmelzofen bzw. seiner Halde, in Richtung der Kirche Maria Waitschach, befindet sich eine kleine Schlackenhalde unter einem Wurzelstock eines umgestürzten Baumes, von uns als MW1/2 bezeichnet. In dieser Halde, die sehr große Schlackenstücke enthielt, wurden zwei sehr seltene Phasen nachgewiesen, darunter eine weltweit neue Phase (siehe unten).

Eine weitere mineralogisch interessante Halde, aber weit weniger bedeutsam als die Lokalität Nr. 8 (MW1), liegt linkerhand direkt am Zufahrtsweg zum Hof „Hebenstreit“ vulgo Wabnegger (Besitzer Herr Peter HEBENSTREIT) (Sublokalität Nr. 14 bei PICHLER 2003; von uns als MW2 bezeichnet). Nicht weit entfernt von dieser Halde liegt eine weitere, ca. 200 m weiter südlich, auf dem Gelände des Hofes „Hebenstreit“ vulgo Wabnegger (Sublokalität Nr. 15 bei PICHLER 2003; von uns als MW3 bezeichnet).

Weitere Schlacken, die bisher beprobt wurden (teils in PICHLER 2003 aufgelistet, teils neu von uns entdeckt), erwiesen sich allesamt als mineralogisch deutlich weniger interessant. Zu den neu entdeckten Schlackenvorkommen gehört z.B. eine kaum überwachsene Halde, die sich ca. 20 m unterhalb des Hofgebäudes von Bauer Alfred STAUBMANN in einer leicht abfallenden Wiese befindet, die als Kuh- und Pferdeweide genutzt wird.

Die Kristallgrößen der einzelnen Schlackenphasen liegen meist im Bereich von 0,1–1 mm. Nur selten können einzelne Phasen größere, max. 2–3 mm messende Kristallindividen bzw. -aggregate ausbilden (z.B. Gips, Phosgenit, Baryt, Barium-Thiosulfat-Monohydrat – $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das orthorhombische Dimorph von Barstowitz).

Nicht untersucht wurden weiße lockige bis pustelförmige Ausblühungen auf eingedosten Schlackenproben, die erst nach der Bergung in Sammlungsräumen entstanden waren. Vermutlich handelt es sich hierbei um Eisensulfate.

Analytische Untersuchungen

Alle im Folgenden beschriebenen Mineral- bzw. Schlackenphasen wurden mittels Röntgenbeugung an Pulvern (PXRD) oder Einkristallen (SXRD), beide fast ausschließlich unter Verwendung eines Nonius KappaCCD Einkristalldiffraktometers, und/oder halbquantitativen REM-EDS-Analysen (JEOL JSM-6610LV, JEOL JSM-6400) bestimmt, in Einzelfällen auch unterstützt durch Ramanspektroskopie (Renishaw RM1000 Mikro-Raman Spektrometer). Die verwendeten Analyseverfahren sind jeweils in geschweiften

Klammern hinter der Mineralformel angegeben. Obwohl weder die aus der Schmelze kristallisierten Schlackenphasen noch die seit 1995 neu beschriebenen Sekundärphasen in Blasen Hohlräumen von Schlacke seit der IMA-Entscheidung von NICKEL (1995) definitionsgemäß Mineralien sind, werden wie üblich die Mineralnamen verwendet, sofern diese existieren. Bildlich dargestellt in Form von Farbfotos und REM-Aufnahmen werden bevorzugt die seltenen und ungewöhnlichen Mineralien und Phasen, sowie in Waitschach besonders vielgestaltige Mineralspezies. Weitere Fotos werden nach Erscheinen des Artikels auf die webbasierte Mineralien- und Mineralfundort-Datenbank mindat.org (RALPH 2012) hochgeladen werden. Alle bislang identifizierten Mineralien und Schlackenphasen sind in Tabelle 1 (S. 75) aufgelistet, zusammen mit Angaben zu ihrer Häufigkeit.

Die Schlackenmatrix wurde bislang durch REM-EDS-analytische Untersuchungen von derzeit ca. 10 polierten Anschliffen charakterisiert. An drei Schlackenproben wurden Analysen auf Spurenelemente mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalytik; Bruker Tracer III) freundlicherweise durch Herrn Prof. Dr. Gerald GIESTER durchgeführt. In einem späteren Artikel sollen Ergebnisse erweiterter Arbeiten an Anschliffen vorgestellt werden. Geplant ist ferner eine genauere, quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen einzelner Matrixphasen mittels Elektronenstrahlmikrosonde, Bulkanalysen verschiedener Schlackentypen und Altersbestimmung der Schlacken durch ^{14}C -Analytik an Holzkohleresten.

Eine repräsentative Suite der untersuchten Mineralien und Verbindungen befindet sich in der Schlackensammlung der Mineralogisch-Petrographischen Abteilung des Naturhistorischen Museums in Wien. Weitere Untersuchungsproben, zum Teil Einzelfunde (vgl. Tab. 1), befinden sich in den Sammlungen der Koautoren (F. S., R. F. und C. A.), zu einem geringen Teil auch in der Sammlung von Herrn Peter NESCHEN, Linz.

Die Genese der Schlacke und ihrer Mineralphasen wird am Ende des Artikels diskutiert, mitsamt einem Vergleich mit mineralogisch ähnlichen Schlacken. Auf die Herkunft und das Verhalten einzelner chemischer Elemente wird speziell eingegangen.

Beschreibung der Minerale bzw. Schlackenphasen

Allophan – $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1.3-2} \cdot 2.5-3\text{H}_2\text{O}$ {PXRD, EDS}

Bislang liegt Allophan nur in wenigen Einzelfunden vor. Eine Probe zeigt farblose, glasige, längliche bis wurmförmige Pseudomorphosen in einem Blasenhohlraum. Das nur wenige, schwache und diffuse Beugungsringe aufweisende Röntgenpulverdiagramm ist ähnlich dem von Allophanen anderer Fundorte. EDS-Analysen ergaben neben Al und Si untergeordnete Gehalte von S. Eine andere Probe besteht aus blassgrünlichbläulichen, glasigen, nierigen Krusten mit Schrumpfrissen. Die chemische Zusammensetzung entspricht einem Alumosilikat mit Spuren von S, Ca, z.T. auch Cu und/oder Fe.

Andrémeyerit – $\text{BaFe}^{2+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ {EDS}

In mehreren Anschliffen wurden neben Fayalith, Celsian und Magnetit verbreitet dünne lamellenartige Aggregate (Lamellendicke max. 3 μm) in Zwickeln beobachtet, deren chemische stöchiometrische Zusammensetzung derjenigen von Andrémeyerit mit geringen und variablen Anteilen von Fremdelementen (Ca, K, Zn, Mn, Al) entspricht. In Bereichen Schlacken aus dem Harz wurde in Anschliffen ein „*Barian melilite*“ nachgewiesen (CHAUDHURI & NEWSELY 1993), dessen Formel als $\text{BaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ angegeben wird und bei dem es sich daher wahrscheinlich um Andrémeyerit handelt.

Anglesit – PbSO_4 {SXR D}

Anglesit ist ein sehr häufiges Mineral in den Waitschacher Schlacken und tritt extrem vielgestaltig auf. Zudem sind sehr oft Mischkristallbildungen mit Baryt nachweisbar, wodurch das Aussehen ebenfalls variiert.

Der häufigste Habitus wird durch kleine, farblose, hochglänzende Prismen mit rautenförmigem Querschnitt und steil keilförmigen bis spitzpyramidalen Endflächen repräsentiert. Beobachtet wurden aber auch dicktafelig-blockige und kugelige (fast fu ball hnliche, pseudokubische), hochglänzende Kristalle. Ungewöhnlich sind tafelige, subparallele Kristalle, die z.T. Hemimorphit-ähnlich, z.T. lanzettförmig oder auch „Doppelspie “-artig ausgebildet sind. Sehr selten sind feine, farblos-weißliche wurmförmige Aggregate (Ba-haltig), büschelig angeordnete haarförmige Kristalle und feinfilzige, perlmuttglänzende Ausbildungen.

Die Mischkristalle mit Baryt weisen tendenziell (aber nicht immer!) einen abgeschwächten, eher glasartigen Glanz auf sowie blockigere Formen (pseudoquadratischer Querschnitt der Prismen) und z.T. tr bwei liche Färbung. Auch in Anschliffen wurden Anglesit-Baryt-Mischkristalle mit stark variablem Pb:Ba-Verhältnis beobachtet.

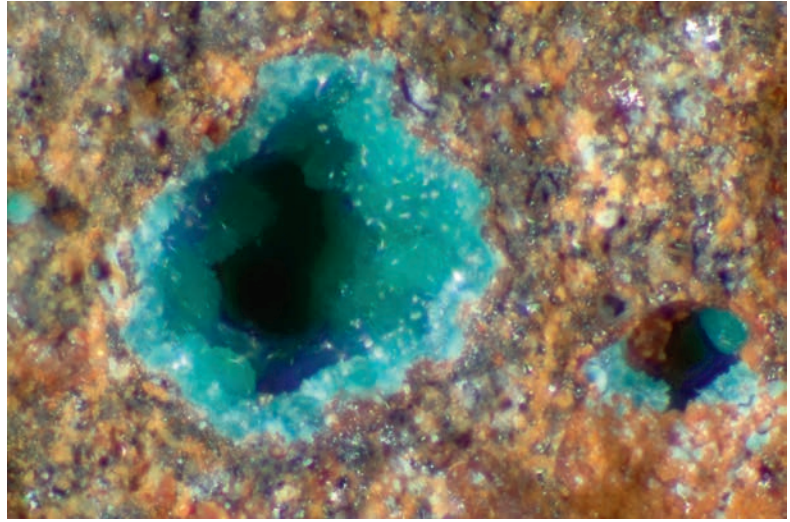
Aragonit – CaCO_3 {PXRD}

In lokal Ca-reichen Partien von Schlacken kommen weißliche bis hellgraue Büschel und nadelige Kristallrasen vor, deren Aussehen vollständig dem in Schlacken anderer Fundorte entspricht. Größere „Aragonit“-Prismen erwiesen sich z.T. als Barium-Thiosulfat-Monohydrat (siehe weiter unten).

Atacamit – $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ {PXRD}

Nur als Einzelfund liegt das Kupferhydroxychlorid Atacamit vor. Es bildet unscheinbare, hellgr nliche (mit einem schwachen Blaustich), feinkristalline Krusten, die Wände von kleinen Blasenhohlr umen auskleiden (Abb. 1). Die kleine Schlackenprobe enthielt auch Spangolith, eine weitere Cl-haltige Cu-Sekundärphase.

Abb. 1. Atacamit
als hell (bläulich-)
grüne, feinkristal-
line Kruste. Solche
Ausbildungen
sind leicht mit
Brochantitkrusten
zu verwechseln.
Bildbreite (BB) ca.
2 mm, Foto
F. SCHREIBER.



Aurichalcit – $(\text{Zn,Cu})_5(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_2$ {PXRD}

Kleine blassbläuliche bis -türkise, kugelige Aggregate und schuppig aufgebaute Pusteln (Durchmesser max. 0,3 mm), im Anbruch mit radialblättrigem Aufbau und Perlmuttglanz, erwiesen sich als Aurichalcit. Eine direkte Vergesellschaftung mit Hemimorphit wurde in einem Fall beobachtet. Von schuppig-blättrigem Devillin ist das Mineral ohne Analyse kaum zu unterscheiden.

Azurit – $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$ {SXRd}

Sehr selten ist Azurit. Identifiziert wurden Krusten aus kleinen, glasglänzenden, leuchtend blauen Kriställchen neben Gips oder auch Malachit und Phosgenit. Auch dunkelblaue halbkugelige Aggregate fanden sich.

Baryt – BaSO_4 {SXRd, EDS}

Baryt ist eines der häufigsten Mineralien in den Schlackenhohlräumen von Waitschach, ein Charakteristikum, das die Lokalität von fast allen weltweit bekannten Schlacken-vorkommen unterscheidet (siehe auch Diskussion). Das Bariumsulfat präsentiert sich sehr vielgestaltig (Abb. 2–5). Am verbreitetsten sind farblose bis weißliche, glasglänzende Täfelchen bis blockige Kristalle. Die Täfelchen zeigen entweder rautenförmige, rechteckige oder sechseckig-pseudo-hexagonale Begrenzung. Nicht selten sind auch wurmförmig-nadelige, oft bizarre Bildungen, teilweise dekoriert mit winzigen farblosen Täfelchen. Beobachtet wurden ferner weiße, schaumige, perlmuttglänzende Aggregate, weiße schuppige Krusten und farblose, subparallel verwachsene, schwertförmige Kriställchen, die sich nach unten sich verzweigen. Seltener sind hellbraunorange bis creme-weiße, schuppige Krusten, die mit Nadorit verwechselt werden können, sowie farblos-weißliche, kleine kugelige Kristallaggregate.



Abb. 2. Baryt, das häufigste Sekundärmineral in den Schlacken von Waitschach, kommt in verschiedensten Ausbildungen vor (siehe auch Abbildungen 3–5): Feinschuppige Krusten – die häufigste Ausbildungsform. BB 3,5 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.



Abb. 3. Bizarr wurmförmige Barytaggregate. BB. ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 4. „Fadenbaryt“ – farblose, parallel verwachsene Täfelchen. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 5. Nadelig-
gekrümmte
Barytkristalle.
BB 5,5 mm, Foto
H. SCHILLHAMMER.

Wie SXR-D-Untersuchungen zeigen, liegen bei hochglänzenden, meist mehr oder minder isometrischen Individuen oft Mischkristalle mit Anglesit vor.

Im Anschliff wurde Baryt häufig als Pseudomorphosen nach lattigen Celsian-Kristallen und als Einlagerungen beobachtet. Auch hier handelt es sich oft um Mischkristalle mit Anglesit. Bleifreier Baryt (sowohl eingewachsen in der Schlackenmatrix also in Form freigewachsener Kriställchen) ist z.T. leicht Sr-haltig, stellt also wohl Relikte bzw. Rekristallisate von primärem Baryt aus den Erzkonzentraten dar. In der Nähe der Schlackenhalde MW1 aufgesammelter, weißlicher, spätiger Baryt weist nach EDS-Analysen stets leichte Sr-Gehalte auf.

Blei, ged. – Pb {EDS}

In Anschliffen wurde als Seltenheit gediegen Blei in Form von eingewachsenen Tröpfchen beobachtet, die randlich in Pb-Sekundärphasen übergehen.

Brochantit – $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ {SXR-D, PXR-D}

Brochantit ist neben Malachit das häufigste sekundäre Cu-Mineral. Es bildet kleine, smaragdgrüne Kriställchen mit typischem Habitus, wie sie von vielen anderen Schlackenvorkommen bekannt sind. Häufiger Begleiter ist Linarit, daneben kommen auch Malachit und Devillin vor.

Calcit – CaCO_3 {SXR-D}

Unscheinbare, kleine farblose bis weißliche Rhomboeder und Krusten wurden als Calcit identifiziert. Die rhomboedrischen Ausbildungen zeigen oft gekrümmte, undeutliche Flächen. Auch spießige Morphologien wurden röntgenografisch als Calcit bestätigt.

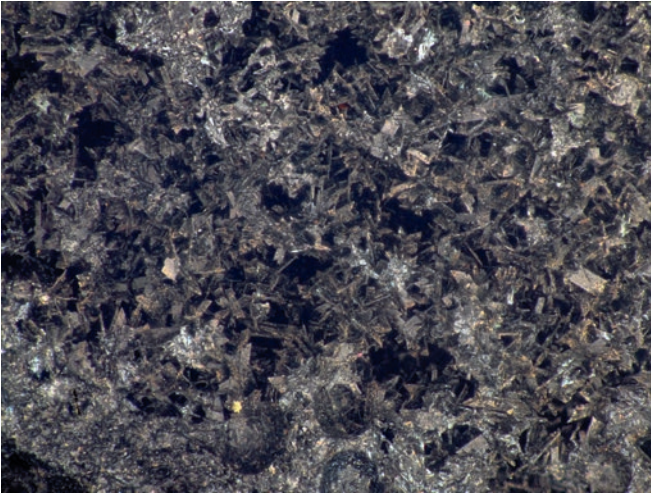


Abb. 6. Celsian, eine Primärbildung aus der Schmelze, als wirt verwachsene, kleine dunkle Täfelchen (K-haltig), z.T. erkennbar verzwillingt. BB 6 mm, Foto F. SCHREIBER.

Caledonit – $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_3$ {PXRD, SXRD, EDS}

Das in Waitschach sehr seltene Pb-Cu-Sekundärmineral bildet hellblaue Nadelchen, die büschelig aggregiert sind. Das Mineral ist an seiner Sprödigkeit erkennbar. Der farblich und chemisch ähnliche Chenit zeigt eine deutlich andere Morphologie.

Celsian (Barium-Feldspat) – $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ {SXRD, EDS}

Celsian wurde als primäre Schlackenphase in einem größeren Hohlraum nachgewiesen. Makroskopisch schwärzliche bis dunkelgraugrüne, unter dem Stereomikroskop jedoch hellgraugrüne bis fast farblose (mit winzigen Einschlüssen), meist undeutliche, wirt verwachsene Täfelchen besitzen deutlich schiefe Endflächen und sind oft gut erkennbar als Karlsbader Zwillinge ausgebildet (Abb. 6, 7). Diese idiomorphen Täfelchen enthalten etwas K (Verhältnis Ba:K ~2:1), bilden also Mischkristalle mit Kalifeldspat.

In Anschliffen ist ein Barium-Feldspat als häufiger Bestandteil der Schlackenmatrix erkennbar. Die lattigen Kristallite sind meist etwas K-haltig. Ob es sich hierbei um Celsian oder sein Dimorph Paracelsian handelt, ist noch unbekannt; ersterer ist nach Literaturvergleichen jedoch wahrscheinlicher. Interessant ist die Beobachtung, dass der Barium-Feldspat teilweise von Baryt pseudomorph verdrängt wird. Manche Proben enthalten auch Pb-reiche Celsian-Varianten.

Cerussit – PbCO_3 {SXRD}

Das Pb-Carbonat tritt in verschiedenen Habiti auf (Abb. 8, 9). Am häufigsten sind dünnadelige (z.T. leicht abgeplattete) bis tafelige, wirt verwachsene Kristalle, die oft gut erkennbar verzwillingt sind (charakteristische schneesternähnliche Zwillingsaggregate). Die dünnadeligen bis faserigen Kristalle sind generell büschelig verwachsen. Weniger häufig sind blockige bis pseudohexagonale Formen. Eine Längsstreifung der hochglänzenden Individuen ist nicht immer erkennbar.

Abb. 7. REM-Foto eines Karlsbader Zwillings von K-haltigem Celsian. Foto U. KOLITSCH.

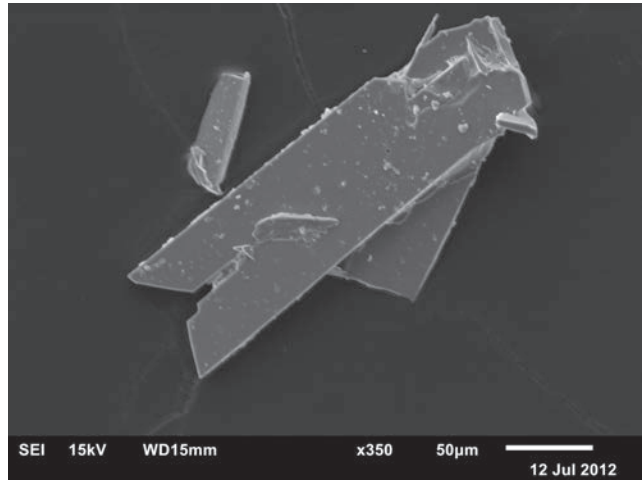


Abb. 8. Lange weiße Cerussit-Nadeln. BB 3,15 mm. Foto H. SCHILLHAMMER.



Abb. 9. Charakteristisch verzwilligte, tafelige Cerussit-Kristalle, die durch einen hauchdünnen Überzug blassgelblich und eher matt erscheinen. BB ca. 6 mm, Foto F. SCHREIBER.



Chalkanthit – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ {PXR, EDS}

Nur als Seltenheit nachgewiesen wurde das Kupfersulfat Chalkanthit. Auf einer Probe sitzt ein einzelnes blassblaues, lockiges Aggregat ohne Begleiter in einem Hohlraum (in benachbarten Hohlräumen befinden sich Gips-Kristalle). In dieser Probe wurde das Mineral anhand seiner sehr leichten Wasserlöslichkeit und deutlichen Blaufärbung bestimmt. Schwach bläuliche bis weißliche, lockige Aggregate erwiesen sich als röntgenografisch und EDS-analytisch als z.T. Cu-, z.T. Fe-dominante Mischkristalle mit Melanterit (siehe dort). Interessanterweise enthalten diese Mischkristalle auch etwas Zn und sehr geringe Mengen an Ni.

Chenit – $\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ {SXR, EDS}

Als große Seltenheit tritt dieses Pb-Cu-Sulfat auf. Das Erscheinungsbild ist charakteristisch: kleine, hellblaue, flächenreiche Kriställchen, die kornartig spitz zulaufen. Begleiter ist Elyit.

Chukhrovit-(Ca) – $\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ {SXR, EDS}

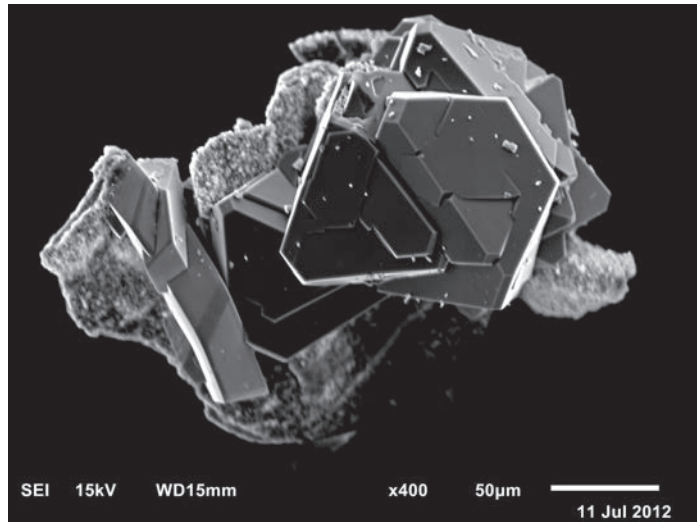
Auf einer einzigen Probe wurde überraschenderweise dieses Fluorid-Mineral, ein kürzlich anerkanntes, neues Glied der Chukhrovit-Gruppe, nachgewiesen. Chukhrovit-(Ca) bildet kleine weißliche, undurchsichtige Oktaederchen, die ineinander verschachtelt sind (Abb. 10). Die EDS-Analysen zeigen sehr viel F, viel Ca, mäßige Gehalte an Al und S, und sehr wenig SEE [Ce, Nd, Y, (La); Ce>Nd]. Das Element Si war unterhalb der Nachweisgrenze, wodurch der chemisch sehr ähnliche Meniaylovit [$\text{Ca}_4\text{AlSi}(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] ausgeschlossen werden konnte. Die sehr geringen SEE-Gehalte spiegeln eine leichte Mischkristallbildung in Richtung Chukhrovit-(Ce) [$\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Y})\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] wider. Über die Herkunft der SEE kann nur spekuliert werden; möglicherweise geriet zufälligerweise ein primäres SEE-Mineral wie Monazit in den Verhüttungsprozess.

Der Zellparameter der *F*-zentrierten kubischen Elementarzelle beträgt $a = 16,76 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit den Daten für Chukhrovit-(Ca) [$a = 16,749(1) \text{ \AA}$, VIGNOLA et al. 2011]. Im gleichen Blasenhohlraum wurden Anglesit (farblos-klare, kleine Tafeln, stark an Baryt erinnernd) und Plumbojarosit (schwärzliche kleine, dicktafelige Kriställchen) identifiziert.

Connellit – $\text{Cu}_{19}[(\text{OH})_{32}|\text{SO}_4|\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {PXR, EDS}

Nur sehr selten konnte dieses Cl-haltige Cu-Sulfat nachgewiesen werden. Es zeigt die üblichen Ausbildungen: kleine blassblaue, radialstrahlige Büschel und igelige Aggregate aus feinnadeligen Kristallen.

Abb. 10. Kuboktaedrische Chukhrovit-(Ca)-Kristalle (im Original weiß, undurchsichtig). Links unten sind tafelige Plumbojarosit-Kristalle erkennbar. REM-Foto Kolitsch.



Cotunnit – PbCl_2 {EDS}

Ein einzelnes weißliches Nadelbüschel, das mit kleinen, weißen, schaumig-schuppigen Pusteln von Pb-haltigem Baryt vergesellschaftet ist, wurde EDS-analytisch als Cotunnit identifiziert. Keines der anderen bekannten natürlichen oder synthetischen Pb-Hydroxychloride, -Carbonat-Chloride oder -Nitrat-Chloride besitzt ein derartig hohes Cl:Pb-Verhältnis (2:1). Die Enden der aus subparallelen Individuen bestehenden Nadeln zeigen undeutlich lattige Morphologie.

Covellin – CuS {EDS}

Schwarzblaue, blättrige bis blechartige Krusten, welche die für Covellin typische Ausbildung (winzige sechsseitige Täfelchen) zeigen, wurden visuell bestimmt. Im Anschliff wurde Covellin als späte Bildung beobachtet, die winzige Körner bildet und z.T. als Matrix von Eisenoxiden vorkommt.

Cumengeit – $\text{Pb}_{21}\text{Cu}_{20}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ {SXRD}

Dieses Mineral ist bislang nur als Einzelfund in Form sehr kleiner, türkisblauer Pseudo-Oktaeder nachgewiesen (Abb. 11).

Cuprit – Cu_2O

Nur unscheinbar und sehr selten tritt Cuprit auf. Das Kupferoxid bildet kleine hellrote Pusteln, die Tendenzen zur nadeligen Ausbildung (Varietät „*Chalkotrichit*“) zeigen.

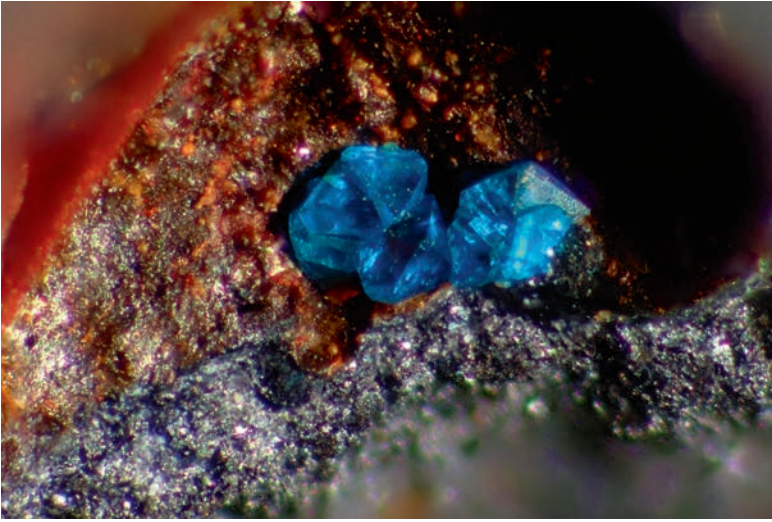


Abb. 11. Das Pb-Cu-Chlorid-Hydroxid Cumengeit bildet bläuliche Pseudo-Oktaeder. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

Devillin – $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {PXRd, EDS}

Hellbläuliche, blättrig aufgebaute, rundliche, max. 0,2 mm große Aggregate, die im Anbruch Perlmuttglanz zeigen und visuell Aurichalcit ähnlich erschienen, erwiesen sich als Devillin. Die chemische Analyse ergab als Fremdelement nur Zn in Spuren, womit der von Devillin röntgenografisch kaum zu unterscheidende, aber viel mehr Zn enthaltende Orthoserpierit auszuschließen ist. Eine neue, Devillin-verwandte Phase wird weiter unten beschrieben.

Diaboleit – $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$ {SXRD}

Als große Seltenheit konnte Diaboleit identifiziert werden. Er zeigt kleine, leuchtend blaue bis türkisblaue, tafelige (mit quadratischem Umriss) bis tetragonal-dipyramidale oder kurzprismatische Kriställchen, die eng mit Lithargit und Baryt verwachsen sind (Abb. 12). Die blauen Kristalle zeigen mitunter einen leichten Grünstich und sind durchsichtig bis durchscheinend.

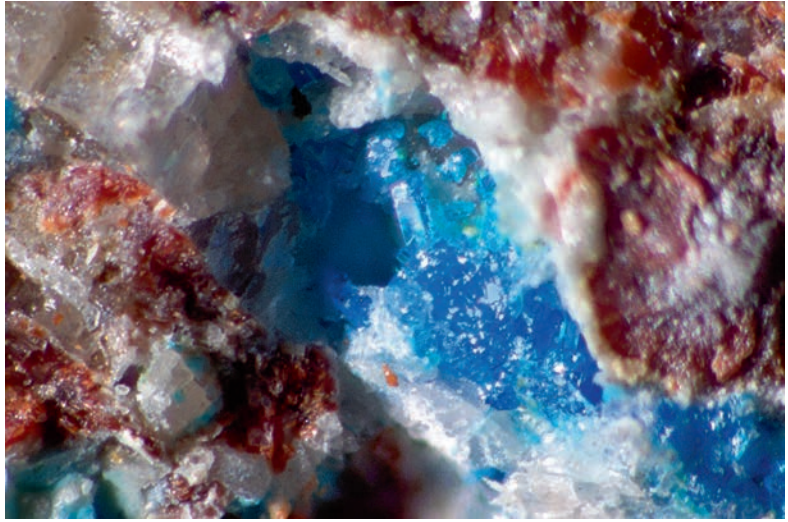
Elyit – $\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Violette feinnadelige, zu Büscheln verwachsene Kristalle von Elyit sind überaus selten. Als Begleiter ist Chenit zu beobachten. Das Mineral wurde anhand seiner typischen Ausbildung und Paragenese bestimmt.

Fassinait – $\text{Pb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{CO}_3)$ {SXRD}

Das erst 2011 als neues Mineral anerkannte Blei-Thiosulfat-Carbonat Fassinait, das in Halden alter Bergbaue in Italien, Österreich (Leogang) und Deutschland auftritt (BINDI et al. 2011; KOLITSCH et al. 2012a), konnte als Einzelfund jetzt auch zum ersten Mal in

Abb. 12. Kurzprismatische Diaboleit-Kriställchen, in enger Verwachsung mit Lithargit (rötlich) und Baryt (weiß). BB 2 mm, Foto F. SCHREIBER.



einer Schlacke nachgewiesen werden. In einem kleinen Blasenhohlraum einer Probe vom Fundpunkt MW1/2 bildet Fassinait ein unscheinbares, kleines, weißes Büschel (Durchmesser ca. 1 mm; Abb. 13) aus farblosen, hochglänzenden, nadelig-spießigen Kriställchen mit undeutlicher Ausbildung (ähnlich nadeligem Cerussit oder Anglesit). Die gemessenen Zellparameter ($a = 4,59$, $b = 8,76$, $c = 16,36$ Å) stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen der Proben aus den drei erwähnten Ländern überein.

Als Begleiter des Thiosulfats treten im gleichen Hohlraum vereinzelt sehr kleine, farblose, dicktafelig-gestreckte Anglesit-Kriställchen auf, die leicht gerundet sind und ein schwertförmiges Ende zeigen.

Fayalit – Fe_2SiO_4 {EDS}

Im Anschliff wurde Fayalit (das Fe-Endglied der Olivingruppe) als häufiger Bestandteil der Schlackenmatrix beobachtet. Er enthält als Fremdelemente wenig Ca und Mn; das halbquantitativ bestimmte $\text{Met}^{2+}:\text{Si}$ -Verhältnis beträgt 2:1. Fayalit ist eine typische Primärphase in Fe-reichen Schlacken.

Fiedlerit – $\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{F}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ {SXRD}

Diese erstmals aus den Schlacken von Lavrion, Griechenland, beschriebene Pb-Sekundärphase tritt in verschiedenen, nicht immer leicht zu erkennenden, tafelig-gestreckten Ausbildungen auf (Abb. 14–16). Charakteristisch ist jedoch eine Verzwilligung nach der Tafelebene, wobei ein kürzerer lattiger Kristall einem längeren parallel „aufsitzt“; von oben betrachtet sind dann manchmal bei hoher Vergrößerung einspringende Winkel erkennbar. Beobachtet wurden z.B. kleine farblose, lattige Kriställchen, langtafelige



Abb. 13. Das Blei-Thiosulfat-Carbonat Fassinait in Form eines Büschels aus farblosen, hochglänzenden, nadelig-spießigen Kriställchen. Die weißlichen, feinnadeligen Büschel im rechten Bereich des zentralen Aggregats sind nicht untersucht; womöglich handelt es sich um eine zweite Generation von Fassinait. Die einzelnen farblosen, schwertförmig begrenzten, auf der Blasenwand sitzenden winzigen Kriställchen sind Anglesit. BB 2,1 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.

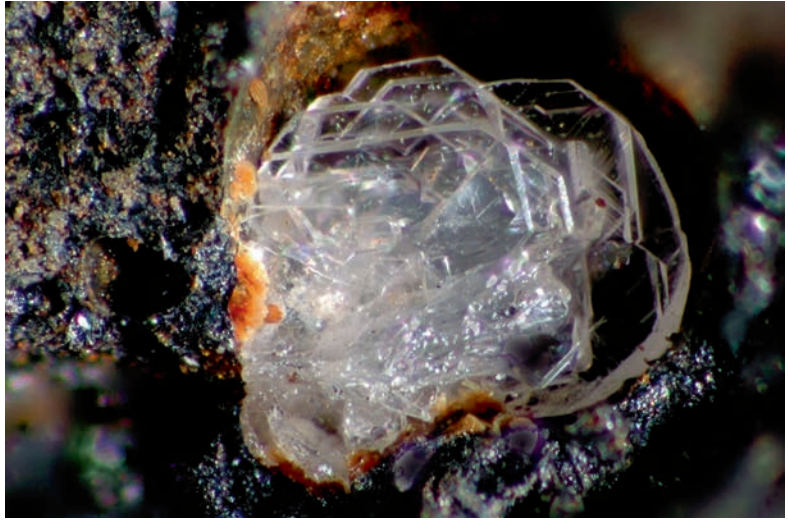


Abb. 14. Verschiedene Ausbildungsformen von Fiedlerit, das neben Phosgenit häufigste Pb-Halogenid in Waitschach, zeigen diese Abbildung und die folgenden zwei: Hier tafelig-gestreckte, leicht gerundete Kristalle in büscheliger Anordnung. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 15. Fiedlerit als parallelverwachsene, große Tafeln. BB ca. 6 mm, Foto F. SCHREIBER.

Abb. 16. Pseudo-tetragonale, parallelverwachsene, tafelige Fiedlerit-Kristalle. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Individuen mit schwertförmigen Kristallenden (verwechselbar mit Laurionit) und farblose, dünntafelig gestreckte bis dickere, langprismatisch-schwertförmige Kristalle. Manchmal sind die Tafeln an den Ecken abgeschrägt, wobei eine leichte Diagonalstreifung parallel den Abschrägungen beobachtet werden kann.

Etwas überraschend hat sich erwiesen, dass Fiedlerit deutlich häufiger vorkommt als die verwandten Bleihalogenide Laurionit und Paralaurionit. Dies zeigt, dass Fluor eine nicht unbedeutende Rolle in der Mineralisation spielt.

Fluorit – CaF_2 {EDS}

Als ein Einzelfund liegt sekundär gebildeter Fluorit in Form winziger transparenter Würfelchen vor, die rötlich erscheinen, da sie auf braunrotem Limonit aufgewachsen sind. Die chemische Analyse ergab als Fremdelement nur Sr in Spuren (vermutlich aus einem Sr-haltigen Baryt abzuleiten).

Forsterit – Mg_2SiO_4 {EDS}

Der Kern von stark zonaren Mischkristallen der Reihe Forsterit-Kirschsteinit, die in Anschliffen beobachtet wurden, entspricht einem Fe-reichen Forsterit mit untergeordneten Ca- und Mn-Gehalten sowie spurenhafte Zn-Gehalten.

Galenit – PbS {SXR, PXR, EDS}

Winzige (max. ca. 0,1 mm), hochglänzende und scharfkantige Galenit-Würfel oder -Kuboktaeder (Abb. 17), die Siderogel-überzogene Blasenwände überzuckern, wurden

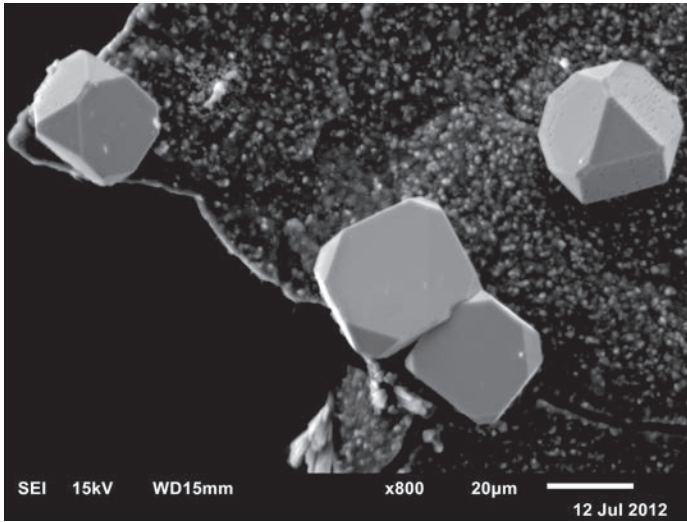


Abb. 17. Eine seltene und ungewöhnliche Sekundärbildung in den Blasenhöhlen der Waitschacher Schlacke: Galenit in Form kuboktaedrischer, winziger Kriställchen. REM-Foto KOLITSCH.

als Seltenheit beobachtet. Die Kriställchen sind eindeutig als Sekundärbildung (unter reduzierenden Verwitterungsbedingungen) entstanden. Begleitet wird die Bleisulfid-Kriställchen teilweise von Plumbojarosit.

Sehr kleine bäumchenartige, schwach metallglänzende Skelettaggregate von schwarz-bräunlicher Färbung (durch hauchdünne Fe-reiche Beläge auf der Oberfläche) sind hingegen als primäre Schlackenbildung anzusehen.

Gearksutit – $\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ {PXRD, EDS}

Eine ungewöhnliche Schlackenphase wurde in zwei Proben nachgewiesen. Die erste Probe enthielt eine einzelne weiße, etwas blumenkohlartige Kugel (auf gelben Krusten aufgewachsen), die für eine PXRD-Analyse vollständig verbraucht wurde. Ein identisches Pulverdiagramm zeigen kleine weiße, hohlkugelige, locker aufsitzende Aggregate (Abb. 18), deren REM-EDS-Analyse Ca, Al, F und O sowie wenig Si, S und Fe, und weiters Spuren von Ba, K, Mn, Zn und Pb(?) ergab.

Gearksutit war bislang als Schlackenmineral nicht bekannt, abgesehen von einer nur wenige Monate später erfolgten Identifizierung aus Pb-Schlacken von Lavrion, Griechenland, wo visuell sehr ähnliche Aggregate vorkommen (KOLITSCH et al. 2012b).

Gips – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Gips ist eine häufige Bildung und fast stets mit Jarosit vergesellschaftet, seltener mit Schwefel oder Plumbojarosit. Es finden sich sowohl einfache lattige Kristalle also auch sehr flächenreiche, bis mehrere mm große, farblos-klare Individuen (Abb. 19), ferner undeutliche, rundlich bis bizarr angelöste Kristallrelikte.

Abb. 18. War bislang aus Schlacken noch nicht bekannt: Gearsutit, als weiße, sphärolithisch-hohlkugelige, locker aufsitzende Aggregate. BB 3 mm, Foto F. SCHREIBER.

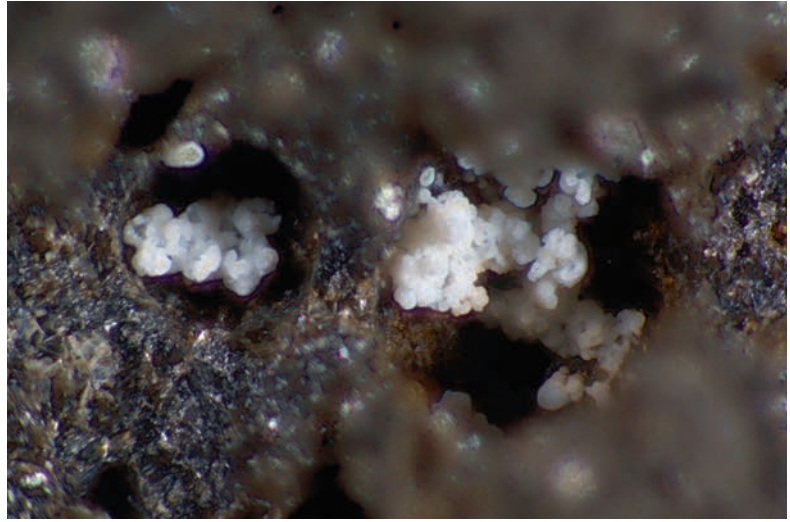


Abb. 19. Beachtliche Kristallgrößen kann Gips erreichen, ein häufiges Sekundärmineral in Waitschach. BB 6 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.



Goethit – $\text{FeO}(\text{OH})$ {PXRD}

Nur unscheinbar tritt Goethit auf. Er bildet dünne blättrige Krusten von (dunkel)bräunlicher bis rotbrauner Färbung sowie dünne, nieriige Beläge mit braunschwarzer Farbe. Als Goethit erwiesen sich auch braune bis goldbraune, undurchsichtige Pseudomorphosen nach scharfkantigen, sechseckigen Tafeln, die als Rasen ganze Blasen Hohlräume auskleiden (Abb. 20). Hier handelt es sich sehr wahrscheinlich um typische Pseudomorphosen nach Fougèrit, dem vormals sogenannten „Green Rust“, der relativ häufig in Fe-reichen Schlacken zu beobachten ist (siehe z.B. NIEDING 1985, 1986; HANSEN 2001; TROLARD et al. 2007).



Abb. 20. Goethit
als bräunliche
Pseudomorphosen
nach scharfkantigen,
sechseckigen Tafeln
(vermutlich ehemals
Fougèrit).
BB ca. 5 mm,
Foto F. SCHREIBER.

Hannebachit – $\text{Ca}(\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ {SXR D}

Hannebachit stellt das bisher einzige Sulfitmineral aus den Waitschacher Schlacken dar und liegt bislang nur als Einzelfund vor. Die Probe zeigt dünn tafelige (entfernt schwertförmige), weißliche, durchsichtige, auffächernd angeordnete Kristalle (Abb. 21). Die Morphologie erinnert etwas an dünn tafeligen Baryt. Der Hannebachit sitzt in einem einzelnen Blasen-hohlraum neben hellbräunlichen, blockigen Pseudomorphosen nach einem unbekannten Vorläufermineral.

Hannebachit ist kein Erstnachweis aus alten Schlacken – das Mineral wurde z.B. auch in einer deutschen Schlackenhalde nachgewiesen (BLASS & GRAF 1995).

Hemimorphit – $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ {PXRD}

Das Zinksilikat Hemimorphit ist sehr selten. Identifiziert wurden (grau)weiße, matt schimmernde Kugeln mit radialfaserig-dichtem Aufbau (Abb. 22); das Erscheinungsbild der Kugeln ist ähnlich dem mancher Thomsonitkugeln in Blasen-hohlräumen von Vulkaniten. Gefunden wurden auch weißliche Kugeln, die unmittelbar vergesellschaftet sind mit sehr kleinen, blassbläulichen, schuppig aufgebauten Aurichalcit-Pusteln.

Hydromagnesit – $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ {PXRD}

Weißliche, Aragonit-ähnliche Kugeln mit radialblättrigem Aufbau und leichtem Perlmuttglanz auf den Bruchflächen entpuppten sich als Hydromagnesit (Abb. 23). Das Mineral liegt nur als Einzelfund vor.

Abb. 21. Das Sulfid Hannebachit (dünntafelige, weißliche Kriställchen, fächerartig angeordnet) ist bislang ein Einzelfund geblieben. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

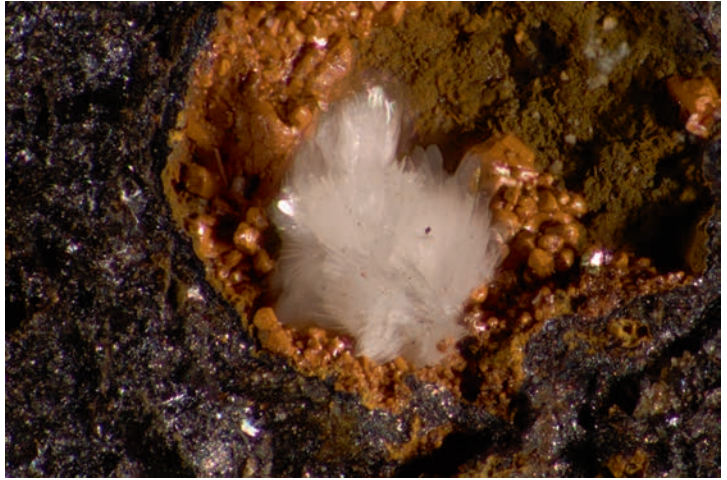


Abb. 22. Weißliche Hemimorphit-Kugeln, vergesellschaftet mit sehr kleinen, blassbläulichen, schuppig aufgebauten Aurichalcit-Pusteln. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.

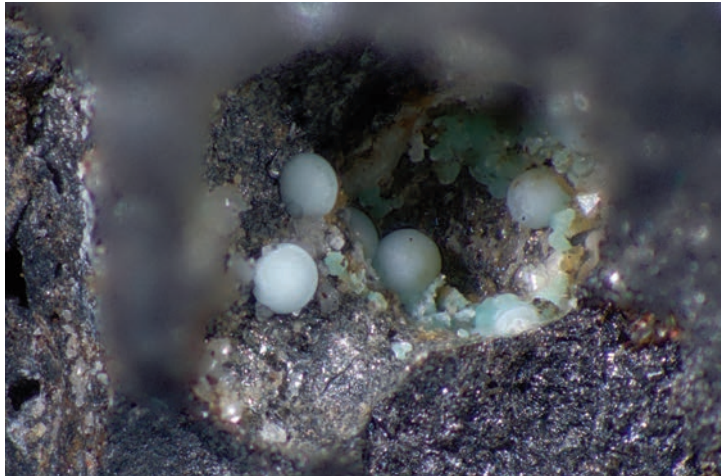


Abb. 23. Hydromagnesit als cremeweiße matte Sphärolithe mit Perlmuttglanz auf den Bruchflächen. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.



Jarosit – $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ {EDS}

Auf der Außenseite von blasigen Schlackebrocken und verbackenen Schlackenaggregaten sitzen oft gelbe, feinkristalline, glitzernde Jarosit-Krusten, deren Färbung auch ins Gelbbraune oder Orangelbe übergehen kann. Sie werden zumeist von Gips begleitet. Das Mineral ist bereits auf der Halde gut erkennbar.

Kirschsteinit – $\text{CaFe}(\text{SiO}_4)$ {EDS, SXRD}

In Anschliffen wurden stark zonare Mischkristalle der Reihe Forsterit-Kirschsteinit identifiziert. Während der Kern der Kristalle einen Fe-reichen Forsterit ($\text{Mg} > \text{Fe}$) mit untergeordneten Ca- und Mn-Gehalten (und einer Spur Zn) darstellt, entspricht die chemische Zusammensetzung der Außenzone einem leicht Mg-haltigen Kirschsteinit.

Auch als idiomorphe, sehr kleine, farblose Nadeln in einem Blasenhohlraum wurde Kirschsteinit mittels SXRD- und EDS-Analyse identifiziert. Neben den Elementen der Idealformel waren noch etwas Mn, wenig Mg und eine Spur Na nachweisbar. Begleitet wird der Kirschsteinit hier von sehr kleinen schwarzen Magnetit-Oktaedern. Dunkelgraubraune, prismatische Kristalle einer primären Schlackenphase in einem Blasenhohlraum, die matten Glanz und undeutliche Ausbildung aufweisen, erwiesen sich anhand EDS-Analysen an Kristallfragmenten als komplexer Kirschsteinit-dominanter Mischkristall mit deutlich variablen Fremdelementgehalten an Mn, Mg, Ba, Al und Cu, sowie sehr wenig K und Na.

Kirschsteinit ist allgemein in Fe-reichen Schlacken eine häufige Komponente und bildet Mischkristallreihen sowohl mit Fayalit als auch mit Forsterit und Glaukochroit $[\text{CaMn}(\text{SiO}_4)]$.

Kupfer – Cu

Extrem selten ist gediegen Kupfer, das sehr kleine Aggregate in Vergesellschaftung mit Cuprit bildet. Auch kleine in Schlackenmatrix eingewachsene Kügelchen treten auf.

Lanarkit – $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ {SXRD}

Nur zwei Einzelfunde liegen bislang von diesem Pb-Oxy-Sulfatmineral vor. Das eine Stück zeigt ein großes, weißliches bis schwach rosa getöntes, igeliges Aggregat, das aus kleinen lanzettförmigen, pseudo-orthorhombischen, durchscheinenden bis durchsichtigen Kriställchen besteht (Abb. 24). Das andere Stück enthält kleine farblos-klare, linealförmige (z.T. mit leicht abgerundeten Kristallenden) Kriställchen, die büschelig aggregiert sind (Abb. 25). Beide Stücke wurden interessanterweise auf der Schlackenhalde Nr. 15 (MW3) gefunden.

Abb. 24. Dieses schwach rosa getönte, igelige Aggregat wurde als Lanarkit identifiziert. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.

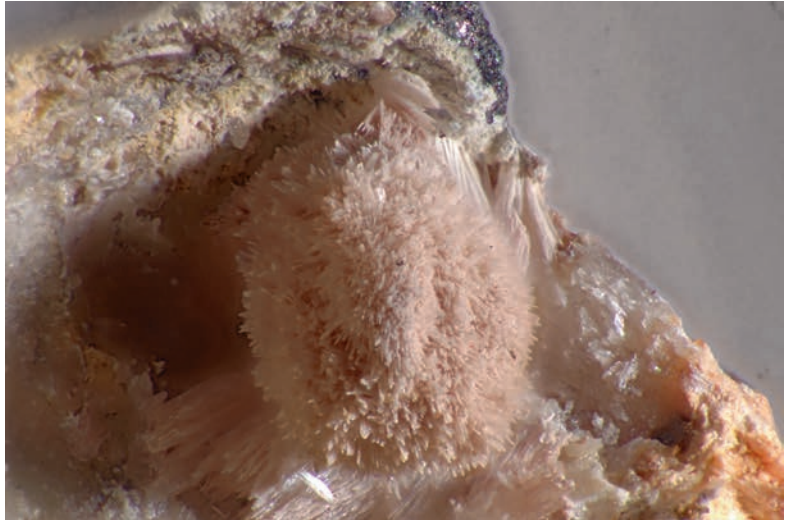
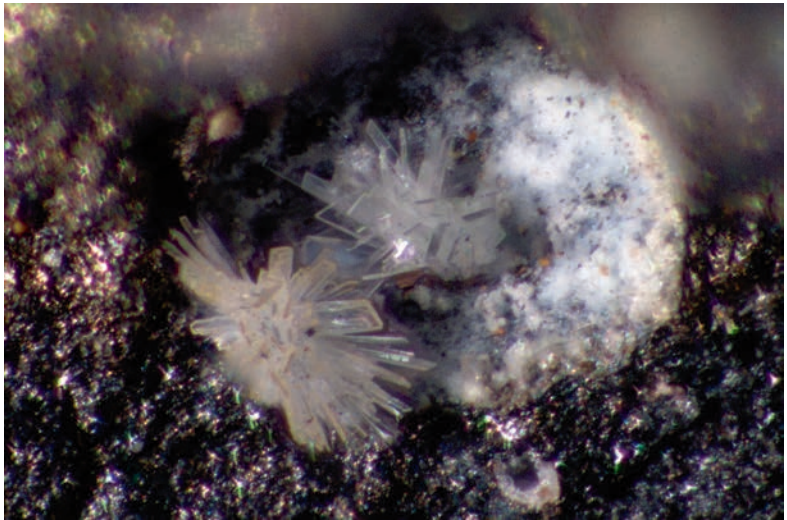


Abb. 25. Lanarkit als linealförmige, büschelig aggregierte Kriställchen. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.



Langit – $\text{Cu}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {SXR D}

Langit ist ziemlich selten. Seine sehr kleinen, (hell)blauen bis bläulichen Kriställchen sind lattig ausgebildet und oft subparallel angeordnet. Begleiter ist Brochantit, der teilweise die Langit-Kriställchen pseudomorphisiert.

Laurionit – $\text{PbCl}(\text{OH})$ {SXR D}

Laurionit ist neben Phosgenit das häufigste der Pb-Chloride (Abb. 26–29). Üblicherweise bildet das Mineral kleine farblose, keil- bis zungenförmige Kristalle, die durch ihren hohen Glanz auffallen. Auch linealförmige, pseudo-hexagonale oder gerundet



Abb. 26. Langtafelig-schwertförmige Laurionit-Kristalle mit Tendenz zur büscheligen Verwachsung. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.

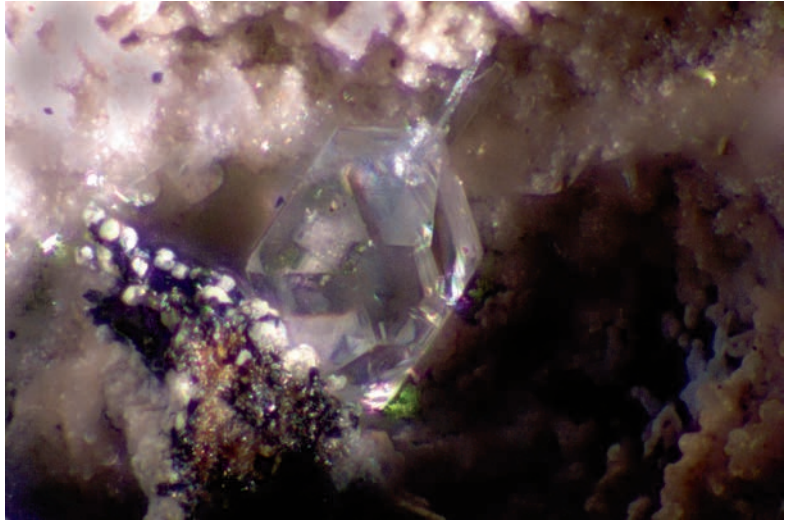


Abb. 27. Zwei Generationen von Laurionit: auf rechteckigen, hauchdünnen Tafeln sitzen kleine Aggregate subparalleler, gekrümmt-tafeliger Kriställchen. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 28. Aggregate linsenförmiger Laurionit-Kristalle. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

Abb. 29. Pseudo-hexagonaler Laurionit – ein ungewöhnlicher und seltener Habitus. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.



schwertähnliche Morphologien wurden beobachtet. Letztere sind verwechselbar mit Fiedlerit. Die Kristalle werden bis ca. 1 mm groß und sind oft rosettenartig bis subparallel verwachsen. Eine Hilfe bei der visuellen Identifizierung ist die gute Spaltbarkeit und geringe Härte.

In einem Fall konnten 2 Generationen von Laurionit beobachtet werden: auf rechteckigen, farblosen Tafeln – hauchdünn und zerbrechlich – sitzt eine jüngere Generation, die aus Aggregaten subparalleler, gekrümmt-tafeliger, hochglänzender farbloser Kriställchen besteht.

Typischer Begleiter des Laurionits ist Phosgenit. Eine epitaktische Verwachsung mit Paralaurionit wird unter Letzterem beschrieben.

Leadhillit – $\text{Pb}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ {SXR D}

Kleine (bis ca. 0,3 mm), farblos-weiße, pseudorhomboedrische bis sechsseitig-tafelige, stark glänzende Kriställchen wurden als Leadhillit identifiziert. Die Täfelchen sind mit ihrer Tafelfläche parallel der Blasenwand orientiert und weisen eine gute Spaltbarkeit parallel der Tafelfläche auf. Die typische Verdrillingung war im Röntgenbeugungsbild gut erkennbar, wodurch das visuell sehr ähnliche, in Waitschach im Vergleich häufigere Dimorph Susannit ausgeschlossen werden konnte.

Linarit – $\text{PbCu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$ {SXR D}

Intensiv blaue bis dunkelblaue, gestreckte, flach aufliegende oder büschelig verwachsene Kristalle treten ab und zu auf. Sie werden häufig von Brochantit begleitet.

Lithargit – PbO {SXR}

Das Bleioxid bildet ca. 1 cm große, knollenartige Aggregate in der Schlackenmatrix, die aus rötlichem, grobblättrig-dichtem Lithargit aufgebaut sind. In den Lithargit eingebettet sind Diaboleit und Baryt. Der Fund stammt von der Halde Nr. 8 (MW1).

Magnetit – Fe₃O₄ {SXR, EDS}

In Anschliffen sind hypidiomorphe Magnetitkörner zu beobachten, die lokal auch deutlich zonar gebaut sein können (erhöhte Al-Gehalte im Kern). Sehr selten treten außerdem in Blasen Hohlräumen winzige freigewachsene, schwarze Oktaederchen als Primärphase auf. Die Kriställchen sind scharfkantig und hochglänzend. Nach EDS-Analysen können sie als Fremdelemente sehr wenig Al und Mg, sowie Spuren von Ti enthalten.

Malachit – Cu₂(OH)₂(CO₃) {PXR}

Das Cu-Carbonat bildete lediglich unscheinbare grüne, kugelige Aggregate und nierige Krusten. Blaugrüne Kügelchen erwiesen sich ebenfalls als Malachit, nicht als der vermutete Rosasit.

Matlockit – PbFCl {SXR}

Sehr selten ist das Pb-Fluorid-Chlorid Matlockit. Es bildet farblos-klare, tafelige, meist sehr kleine Kristalle mit quadratischem bis rechteckigem Umriss (Abb. 30). Typischerweise ist Matlockit mit anderen Pb-Mineralien wie z.B. Phosgenit und Anglesit vergesellschaftet, aber auch mit Schwefel.

Ungewöhnlich ist ein Fund, bei dem der Matlockit als hauchdünne, rechteckige, transparente, leicht perlmuttglänzende farblose Tafeln auftritt, die auf einer Unterlage von braunen, sechseitigen, undurchsichtigen Tafeln sitzen (nach PXR-Analyse Goethit, siehe dort).

Melanterit – FeSO₄·5H₂O {PXR, EDS}

Als Melanterit wurden Fe-dominante Partien in weißlichen bis schwach bläulichen, lockig ausgebildeten Mischkristallen der Reihe Chalkanthit-Melanterit identifiziert (siehe auch Beschreibung von Chalkanthit). Diese lockigen Kristallaggregate sind keine rezente Bildungen in Sammlungsräumen, sondern wurden im Innern eines frisch aufgeschlagenen Blasenhohlraums gefunden.

Monohydrocalcit – CaCO₃·H₂O {SXR}

Dieses Calcium-Carbonat-Hydrat zeigt drei unterschiedliche Morphologien. Die erste ist gut von allen anderen Schlackenphasen zu unterscheiden: es handelt sich um farblos-klare, glasglänzende, flache, trigonale Dipyramiden geringer Größe (max. ca. 0,3 mm)

Abb. 30. Der in Waitschach sehr seltene Matlockit bildet farblose Tafelchen mit quadratischem Umriss, hier in Vergesellschaftung mit Phosgenit. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 31. Schwer zu fotografieren sind die wasserklaren, trigonal-dipyramidalen Monohydrocalcit-Kristalle. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.

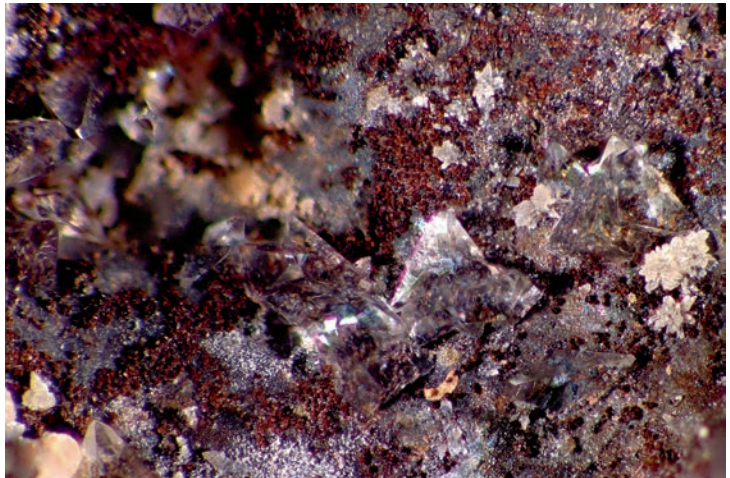
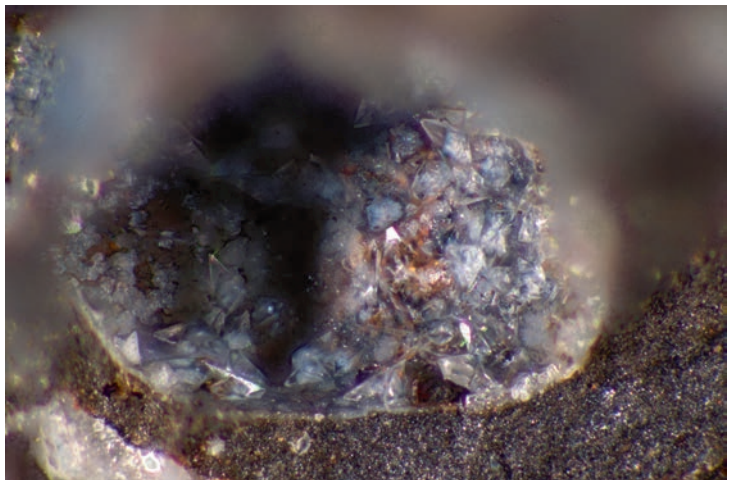


Abb. 32. Monohydrocalcit als Krusten aus leicht milchigen trigonal-dipyramidalen Kristallen. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.



(Abb. 31); z.T. können solche Kristalle auch etwas milchig erscheinen (Abb. 32). Dieser trigonal-dipyramidale Habitus ist auch von den Schlackenlokalitäten Meadowfoot Smelter, Schottland (GREEN 1987) und Carpenara bei Genua, Ligurien, Italien, bekannt (PALENZONA et al. 1996).

Die zweite Ausbildungsform zeigt blockige (würfelähnlich rhomboedrische) bis tafelige Kristalle, die zusammen mit büscheligem Aragonit auftreten können. Die pseudowürfelige Ausbildungsform ist auch aus einer Harz-Schlacke beschrieben worden (SCHNORRER 1993). Eine dritte, Calcit-ähnliche Morphologie wird repräsentiert durch farblos-klare, dreiseitige Rhomboederchen mit kleiner Basisfläche. Weitere Ausbildungsformen des Minerals kommen in Schlacken des Stollberg-Reviere Eifel (Deutschland) vor (BLASS & GRAF 1995).

Kristalle aller Ausbildungsformen können entwässern, wodurch weiße, undurchsichtige und matte Pseudomorphosen entstehen. Verwechslungsmöglichkeiten bestehen dann im Fall der ersten Ausbildungsvariante mit weißlichen Nitrobarit-Tetraedern.

Monticellit ? – $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ {EDS}

In Anschliffen vorgefundene Mg-reiche Mischkristalle der Reihe Kirschsteinit-Monticellit können nach vorläufigen halbquantitativen EDS-Analysen lokal auch Mg-dominant sein. Ein eindeutiger Nachweis ist jedoch noch nicht erbracht.

Nadorit – PbSbO_2Cl {PXRD}

Das Blei-Antimon-Oxychlorid Nadorit tritt nur spärlich auf, ist aber etwas unscheinbar. Es bildet hellbeige bis blassgelbliche oder orangegelbe, schimmernde Kugeln, die aus winzigen Schüppchen aufgebaut sind (Abb. 33–35). Zum Teil sind diese Kugeln zu nieriigen Krusten verwachsen. Auf einer Probe überwachsen die Kugeln Covellin. Eine andere Ausbildungsform besteht aus creme- bis beigefarbenen Rosetten aus dünntafeligen, stark perlmuttglänzenden Kriställchen.

Die nieriig-krustige Ausbildung ist sehr leicht mit feinschuppigen, schwach braungelb getönten Barytkrusten verwechselbar. Eine bislang nur synthetisch bekannte, tetragonale Modifikation von PbSbO_2Cl wird weiter unten beschrieben.

Nitrobaryt – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ {SXRD}

Der bereits in früherer Literatur aus Waitschach beschriebene Nitrobaryt (NIEDING & FENTEN 1990; NIEDING 1992) ist neben der weiter unten beschriebenen, unbenannten Phase $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ das derzeit einzige Nitratmineral in den Schlacken. Das nur lokal, dann aber oft reichlich auftretende Mineral bildet farblos-klare, isometrische Kristalle mit typisch wässrigem Glasglanz. Neben deutlich gerundeten Oktaedern (z.T. abgeplattet oder länglich verzerrt) sind flächenreiche, rundliche Kristalle und skelettförmige,

Abb. 33. Hellcreme-
braune Kugeln von
Nadorit (PbSbO_2Cl).
BB ca. 5 mm, Foto
F. SCHREIBER.



Abb. 34. Nadorit als
cremefarbene, aneinander
gereihete Pusteln. BB ca.
3 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 35. REM-Aufnahme
einer einzelnen cremefarbenen
Nadorit-Rosette, bestehend aus
dünntafeligen, stark perlmutt-
glänzenden Kriställchen.
REM-Foto U. KOLITSCH.

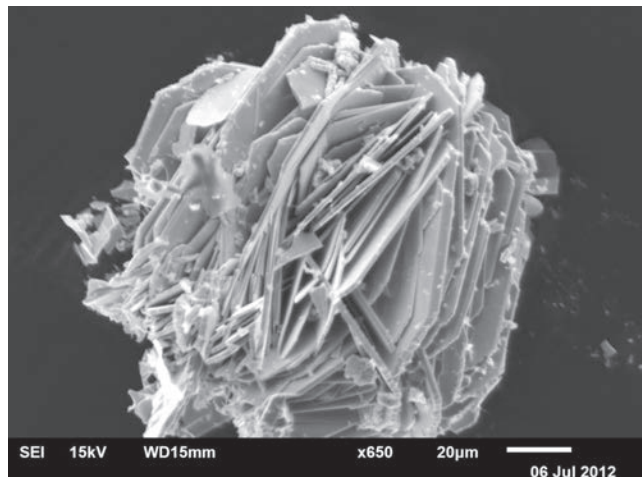




Abb. 36. Typische, isometrische Ausbildung von Nitrobaryt in Waitschach. BB 2,8 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.

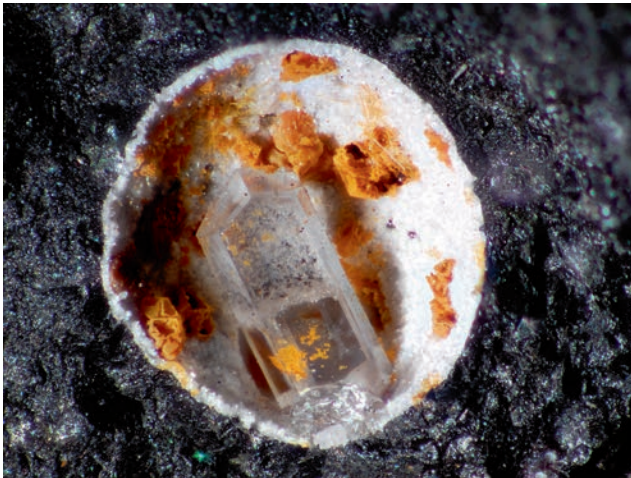


Abb. 37. Ein farbloser, deutlich prismatisch verzerrter Nitrobaryt-Kristall. BB 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

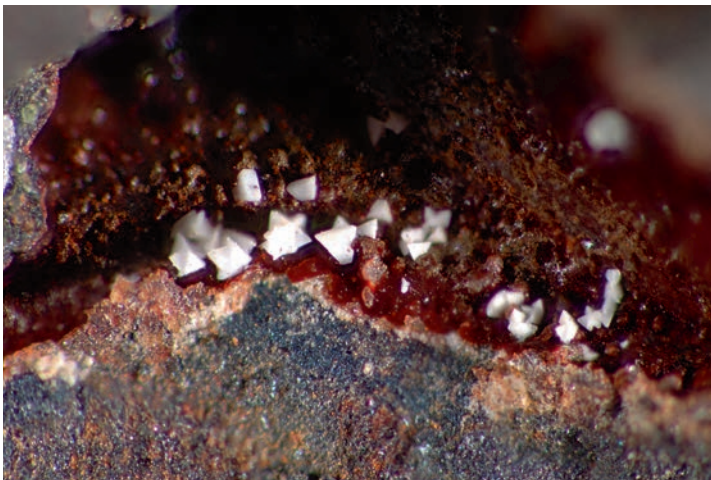


Abb. 38. Nitrobaryt als kleine weiße, tetraeder-ähnliche Kristalle. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

napfartige Ausbildungen zu beobachten (Abb. 36, 37). Seltener sind weiße, undurchsichtige, z.T. verzwillingte tetraederähnliche Kristalle (Abb. 38), die mit entwässertem Monohydrocalcit verwechselt werden können.

Nitrobaryt ist meist alleine in den Hohlräumen anzutreffen. Nur selten wird er von kleinen Schwefel-Kriställchen oder schuppigem bis tafeligem weißlichem Baryt begleitet. Das Nitrat ist weltweit sehr selten in Schlacken. Ein Fund farbloser, „nach einiger Zeit milchig trüb“ werdender Kristalle aus einer nicht näher definierten Schlacke des Harzes wird von SCHNORRER (1995) beschrieben.

Paralaurionit – PbCl(OH) {SXRd}

Weitaus seltener als Laurionit ist sein Dimorph Paralaurionit. Die dünntafelig-gestreckten, farblos-klaren, monoklinen (asymmetrische Kristallenden) Kristalle (Abb. 39, 40) zeigen einen hohen Glanz und sind relativ groß (fast 2 mm). Die Tafeln sind stets nach {100} verzwillingt, was aber unter dem Stereomikroskop nicht erkennbar ist.

Das Mineral kommt auch epitaktisch aufgewachsen auf Laurionit (farblos-klare, hochglänzende, 0,1 mm große Kristalle in einer ungewöhnlichen, pseudo-hexagonal-dipyramidalen Ausbildung mit „Basisfläche“) vor. Es sind dann kleine, dünntafelige, schwertförmige Kristalle, teils erkennbar verzwillingt und mit umgekehrt-V-förmiger Streifung auf den Tafelflächen. Die Längsachsen beider Minerale sind parallel angeordnet. Der Fund stammt von der Sublokalität Nr. 8 (MW1).

Paralaurionit wurde auch mittels PXRD in einer Verwachsung mit Laurionit nachgewiesen (farblose, dünntafelige und lattige Kristalle; BLASS, pers. Mitt. 2007).

Penfieldit – $\text{Pb}_2(\text{OH})\text{Cl}_3$ {SXRd}

Ein sehr seltenes, aber visuell leicht zu identifizierendes Pb-Chlorid-Mineral ist Penfieldit. Seine farblos-weißlichen, hexagonal-prismatischen Kristalle zeigen eine typische Querstreifung und teils beachtliche Größe (Abb. 41). Die Ausbildung entspricht derjenigen in den Schlacken von Lavrion, Griechenland (GELAUE et al. 1996). Das Mineral wird begleitet von Krusten Ba-haltigen Anglesits oder auch anderen Bleihalogeniden.

Phosgenit – $\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{CO}_3)$ {SXRd}

Neben Anglesit und Cerussit ist Phosgenit eines der häufigsten Pb-Mineralien in Waitschach (Abb. 42–46). Charakterisch sind blockige, tetragonale Prismen, mit feiner bis prägnanter Längsstreifung. Diese Prismen sitzen vorwiegend einzeln in Hohlräumen. Es treten aber auch langprismatisch-nadelige Formen auf sowie stark bauchig gerundete, angelöste Kristalle. Weiterhin beobachtet man kleine farblose, gerundete rechtwinklige Täfelchen, die wirt miteinander verwachsen sind. Bei letzteren besteht Verwechslungsmöglichkeit mit Matlockit. Allen diesen Ausbildungen ist gemeinsam, dass sie stets eine glatte Basisfläche {001} zeigen, woran das Mineral leicht erkannt werden kann.



Abb. 39. Langtafelige,
ungeordnet verwachsene
Paralaurionit-Kristalle.
BB ca. 5 mm, Foto
F. SCHREIBER.

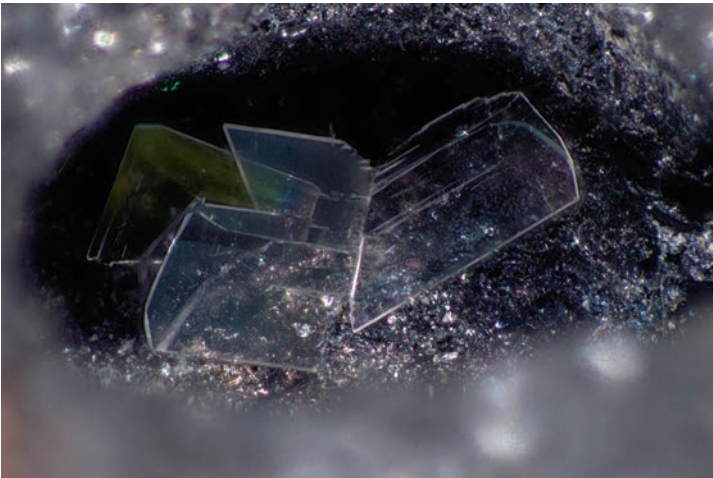


Abb. 40. Sehr dünn-
tafelige Paralaurionit-
Kristalle; man beachte die
asymmetrischen Kristall-
enden. BB ca. 4 mm,
Foto F. SCHREIBER.



Abb. 41. Penfieldit, sehr
selten in Waitschach,
bildet einfache hexa-
gonale Prismen, erkenn-
bar an der leichten Quer-
streifung. BB ca. 7 mm,
Foto F. SCHREIBER.

Abb. 42. Die Bandbreite des Phosgenit-Habitus zeigen diese und die folgenden vier Abbildungen: Hier ein blockig-par-kettierter Kristall, leicht angeätzt. Größe 1,2 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.



Abb. 43. Scharfkantige, kurzprismatische Phosgenit-Kristalle. BB 2 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.



Abb. 44. Isometrischer flächenreicher Phosgenit-Kristall. Größe 0,5 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.





Abb. 45. Spießiges Phosgenit-Individuum auf säuligen Phosgenit-Kristallen. BB 2,3 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.



Abb. 46. Nadelige Phosgenit-Kristalle, mit kleinen blockigen Anglesit-Kriställchen vergesellschaftet. BB 5 mm, Foto H. SCHILLHAMMER.

Sehr selten wurden jedoch auch kleine farblose, durch Pyramidenspitzen terminierte Nadeln beobachtet, die ohne genauere Analyse nicht bestimmbar sind. Ebenfalls selten sind spießige Formen und napfartige Skelettbildungen, die mit ähnlichen Nitrobaryt-Ausbildungen verwechselt werden können. Begleiter des Phosgenits können fast alle weiteren Pb-Mineralien und -Schlackenphasen sein.

Plumbojarosit – $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ {SXRD, EDS}

Der anfangs für Beudantit gehaltene Plumbojarosit, das Pb-Fe-Endglied der Alunitfamilie, zeigt schwärzliche bis dunkelrotbraune, dünn- bis dicktafelige, sechsseitige Kriställchen, die oft rosettenartig verwachsen sind; auch pseudo-oktaedrische, pseudowürfelige und tönchenähnliche Formen wurden beobachtet (Abb. 47–54). Ein charakteristisches

Abb. 47. Extrem formenreich ist Plumbojarosit in Waitschach, wie diese und die folgenden sieben Abbildungen zeigen: Hier schwärzliche pseudo-oktaedrische Kriställchen. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.

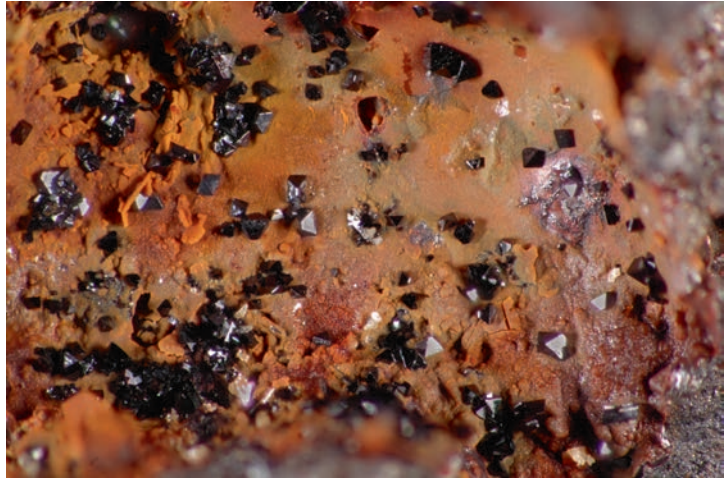
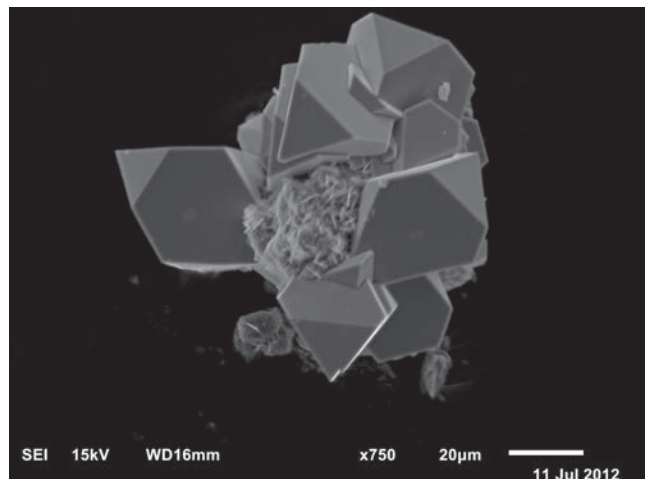


Abb. 48. Dunkelrot-braune, dicktafelig-pseudowürfelige, gerundete Plumbojarosit-Kristalle. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 49. Pseudo-oktaedrische Plumbojarosit-Kristalle. REM-Foto U. KOLITSCH.



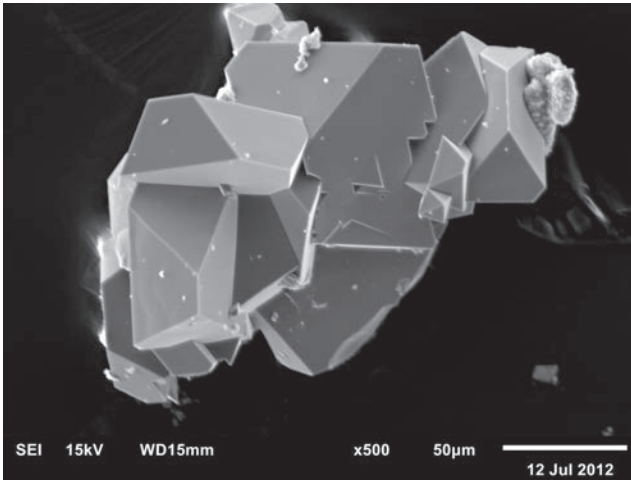


Abb. 50. Dicktafelige, scharf-kantige Plumbojarosit-Kristalle. REM-Foto U. KOLITSCH.

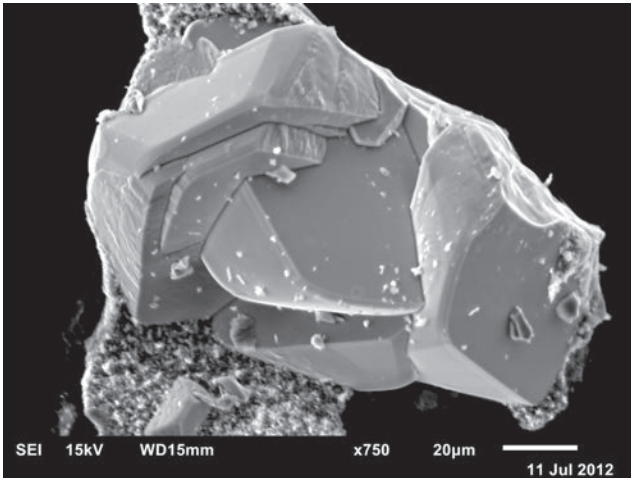


Abb. 51. Dicktafelige, leicht gerundete Plumbojarosit-Kristalle. REM-Foto U. KOLITSCH.

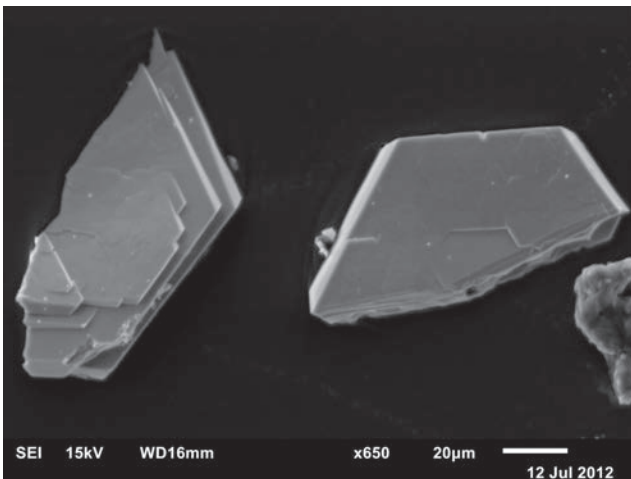


Abb. 52. Dünntafelige, sub-parallele Plumbojarosit-Kristalle. REM-Foto U. KOLITSCH.

Abb. 53. „Pyramidale“, aus unterschiedlich steilen Rhomboidern und der Basisfläche aufgebaute Plumbojarosit-Kriställchen. REM-Foto U. KOLITSCH.

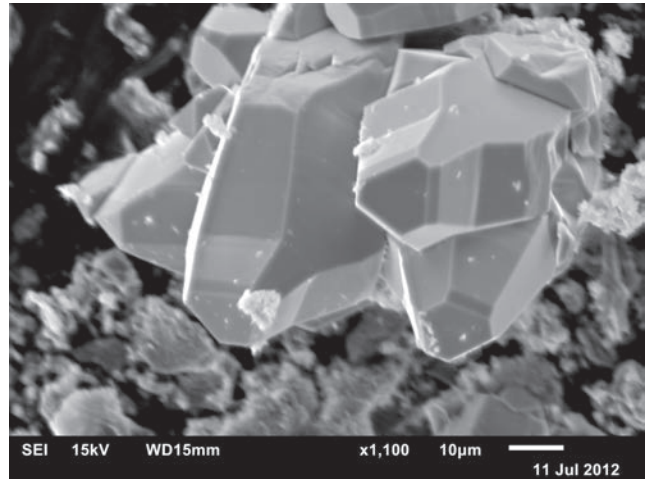
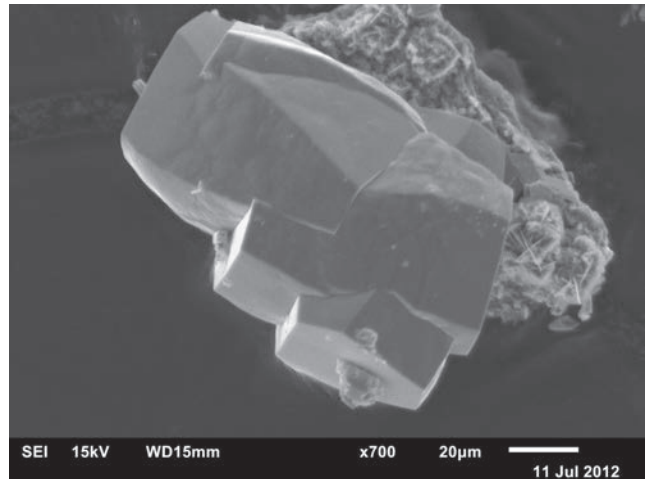


Abb. 54. Tönnchenähnlich gerundete Plumbojarosit-Kristalle. REM-Foto U. KOLITSCH.



Merkmal ist der hohe Glanz des Minerals. Nach den EDS-Analysen sind als Fremdelemente nicht selten spurenhaltig Na, K, Al, Cu, Zn und Si nachweisbar. Eine Cu-reichere, dem Beaverit-(Cu) entsprechende Zusammensetzung wurde bislang nicht nachgewiesen. Nur in einem einzigen Fall waren Spuren von As messbar. Eine seltene Ausbildung sind winzige braunrote, spießige, stark glänzende Kriställchen, die z.T. büschelig aggregiert sind. EDS-analytisch war hier neben Pb, Fe und S lediglich eine Spur Zn nachweisbar. Plumbojarosit tritt entweder ohne Begleiter in den Hohlräumen auf oder ist mit Gips assoziiert.

Plumbonacrit – $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ {PXRD, EDS}

Als Begleitmineral der neuen Schlackenphase $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ (siehe weiter unten) fand sich Plumbonacrit, der weiße, dicke Krusten bildet, die aus perlmuttglänzenden, winzigen schuppigen Kristalliten bestehen und teilweise trockenrissartig aufbrechen.

Die Phase $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ ist stellenweise halb unter diesen Krusten verborgen. Ob visuell ähnliche Krusten auf anderen Proben teilweise auch zum Plumbonacrit oder eventuell zum nahe verwandten Hydrocerussit zu stellen sind, ist derzeit noch nicht untersucht.

Pseudoboleit – $\text{Pb}_{31}\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{62}(\text{OH})_{48}$ {SXR D}

Bislang ein Einzelfund ist Pseudoboleit. In einem Hohlraum wurden wenige kleine, blaugrüne, seltsam verzerrte, körnige Kriställchen identifiziert. Benachbarte Hohlräume enthalten nur Baryt/Anglesit.

Pyromorphit – $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ {EDS}

Das Cl-haltige Pb-Phosphat wurde REM-EDS-analytisch im Anschliff einer Schlacke identifiziert, und zwar in Form winziger (3–8 μm), kugeliger Aggregate, die begleitet werden von einem Cu-Fe-Sulfid (nach chemischer Zusammensetzung vermutlich Chalkopyrit) und einer sauerstoffreichen Sekundärphase, die neben Fe und Si wenig Pb und P enthält.

Die kugeligen Aggregate sind im Kern oft etwas Ca-haltig, das Ca:Pb-Verhältnis erreicht aber nicht jenes im Phosphohedyphan. In allen Spektren war der Cl-Peak gut erkennbar, was eine nennenswerte Mischkristallbildung mit Hydroxylpyromorphit ausschließt. In xenomorpher Form wurde Pyromorphit auch innerhalb dünner Risse in einem reliktischen Quarzkorn beobachtet, wo das Mineral mit Fayalit vergesellschaftet ist.

In einem weiteren Anschliff bildet Pyromorphit in einem Blasenohlraum Krusten aus winzigen (ca. 7–20 μm), kugeligen Aggregaten, die als Fremdelement lediglich Spuren von Fe enthalten.

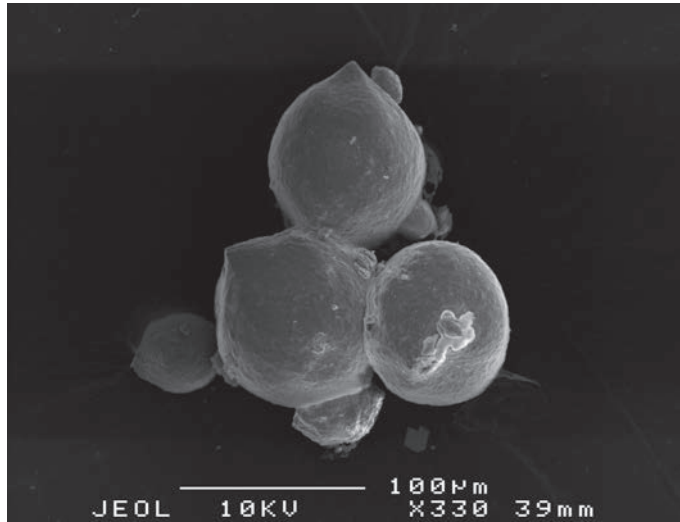
Pyrrhotin (Troilit ?) – Fe_{1-x}S {EDS}

In Anschliffen treten vereinzelt kleine Körner mit der ungefähren (halbquantitativ bestimmten) Zusammensetzung $\sim\text{FeS}$ auf, teilweise mit geringen Zn-Gehalten. Nur eine quantitative Analyse könnte belegen, ob es sich teilweise eventuell um Troilit handelt.

Rhodochrosit – MnCO_3

Das Mangancarbonat Rhodochrosit wurde in verschiedenen Ausbildungsformen nachgewiesen, die oft untergeordnet variable Gehalte von Ca und Zn aufweisen. Analysiert wurden weißlich-hellgraue Pseudooktaeder, graubraune kugelige Aggregate mit rauer Oberfläche und blassgelbe, zitronenförmig gerundete Kriställchen (Abb. 55), letztere in Vergesellschaftung mit Malachit und Cerussit. Rhodochrosit in Form blassgrauer, trüber Pseudowürfel wurde auch REM-EDS-analytisch von Peter Koch bestimmt (pers. Mitt. an F. S. ca. 2000).

Abb. 55. Rhodochrosit-Kristalle (im Original blassgelb) zeigen oft extrem gerundete Formen. REM-Foto F. BRANDSTÄTTER & U. KOLITSCH.



Schwefel – S {SXRD}

Oft zusammen mit Gips und Jarosit auftretend ist elementarer Schwefel. Seine blassgelblichen, hochglänzenden, flächenreichen, rundlich bis verschiedenartig verzerrten Kristalle sind meist unverkennbar. Eher selten sind scharfkantig spitzdipyramidale Schwefel-Kristalle.

Serpierit – $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {EDS}

Von Devillin kaum zu unterscheiden sind hellbläuliche Büschel aus nadeligen Kriställchen. Mangels Masse konnte keine PXRD-Analyse durchgeführt werden, weswegen der visuell sehr ähnliche Orthoserpierit nicht ausgeschlossen werden kann.

Siderit – FeCO_3 {SXR, EDS}

Siderit bildet typischerweise stark gerundete, rhomboedrische Kristalle (rundlich bis linsenförmig, auch warzen- oder seltener getreidekornähnlich) mit unterschiedlichen Farbtönungen. Beobachtet wurden bräunliche, orangebraune und gelbliche Kristalle (Abb. 56–58). Nach verschiedenen EDS-Analysen sind die Proben selten chemisch rein – sie besitzen z.T. deutliche Mn-, Zn- und Ca-Gehalte.

Sidpietersit – $\text{Pb}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ {PXRD}

Eine Überraschung lieferte die Untersuchung einer weißen, filzig-schaumig-schuppigen, perlmuttglänzenden Kruste von weicher Konsistenz (Abb. 59), deren Erscheinungsbild etwas an Hydrozinkit, Hydrocerussit oder sehr blassen Devillin erinnerte (visuell



Abb. 56. Typische Ausbildung von Siderit in Waitzschach: stark gerundete, bräunliche Kristalle. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

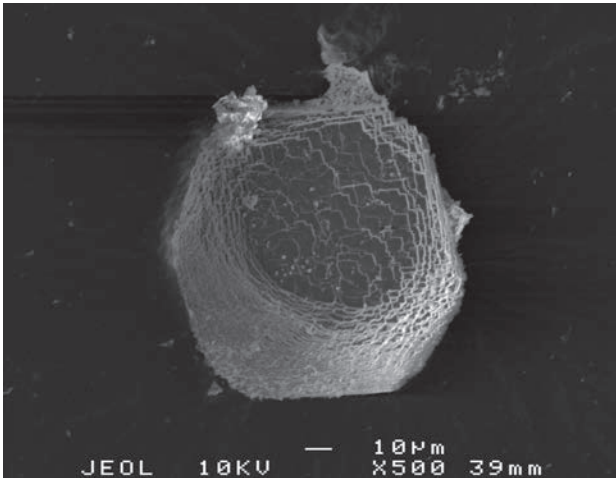


Abb. 57. REM-Ansicht eines stark gerundeten Siderit-Rhomboeders (im Original graubraun). REM-Foto U. KOLITSCH.

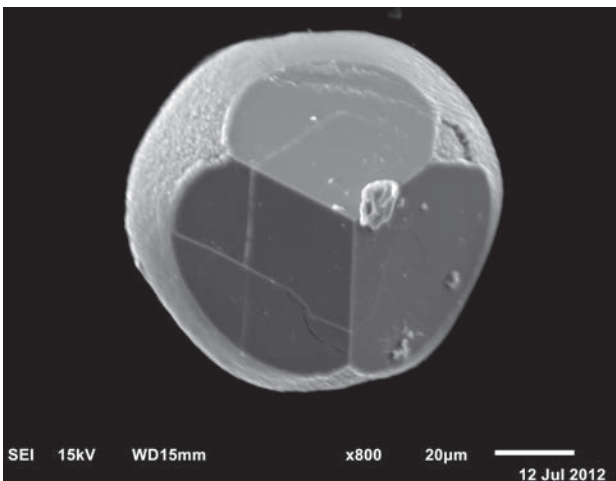


Abb. 58. Ungleichmäßig gerundeter, Mn-haltiger Siderit-Kristall. REM-Foto U. KOLITSCH.

Abb. 59. Filzig-schaumiger, stark perlmuttglänzender Sidpietersit. Solche Aggregate sind leicht mit sehr ähnlichen Ausbildungsformen von Baryt oder Anglesit zu verwechseln. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.



ähnliche Krusten können in Waitschach jedoch auch von Baryt ausgebildet werden). Diese Krusten erwiesen sich als Sidpietersit, ein überaus seltenes Pb-Thiosulfat, das erstmals von COOPER & HAWTHORNE (1999) von der weltberühmten Lagerstätte Tsumeb, Namibia, beschrieben wurde.

Sidpietersit wurde, ebenso wie die weiter unten beschriebene Phase $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, mittlerweile auch vom Milltown Quarry, Devon, UK identifiziert, wobei vermutet wird, dass die Entstehung auf das Einwirken von hochalkalischen Lösungen aus Kalköfen auf Bleierze verursacht wurde (Mike RUMSEY, pers. Mitt. 2010; Steve RUST, pers. Mitt. 2011).

Smithsonit – ZnCO_3 {PXRD, EDS}

Von diesem Zinkcarbonat liegen nur zwei Einzelfunde vor. Die korallenartigen, weißlichen (z.T. mit schwachem Gelbton) bis schwach grünlichen Gebilde der ersten Probe enthalten als Fremdelement etwas Mn und außerdem Spuren von Cu und Ca. Die zweite Probe zeigt weißliche, sphärolithische Krusten, die aus locker gepackten, mehr oder minder matten Kügelchen bestehen. Die chemische Zusammensetzung entspricht einem Mn-haltigen Smithsonit.

Spangolith – $\text{Cu}_6\text{Al}[(\text{OH})_{12}|\text{SO}_4|\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {SXRd}

Spangolith-Kriställchen in typischer Ausbildung (blaugrüne hemimorphe Individuen mit gerundet sechseckigem Querschnitt) konnten bislang nur in einer einzigen Probe identifiziert werden.

Stibioclaudetit – AsSbO_3 {SXRd}

Ein Einzelfund ist dieses ungewöhnliche, erst kürzlich von ORIGLIERI et al. (2009) aus Tsumeb, Namibia, als neues Mineral beschriebene Arsen-Antimon-Oxid. Es bildet

farblose bis leicht blassgelblich getönte, hochglänzende, lattige Kristalle mit dachförmigen Endflächen. Die bis 1 mm großen Kristalle sind subparallel verwachsen. Die Morphologie des Minerals lässt eine leichte Verwechslung mit Anglesit oder Baryt zu. Die gemessenen Zellparameter der Stibioclaudetit-Probe, $a = 4,57$, $b = 13,10$, $c = 5,42$ Å, $\beta = 94,9^\circ$, zeigen gute Übereinstimmung mit denen des Typmaterials aus Tsumeb ($a = 4,5757(4)$, $b = 13,1288(13)$, $c = 5,4216(5)$ Å, $\beta = 95,039(4)^\circ$; ORIGLIERI et al. 2009) und relativ gute Übereinstimmung mit den Daten für synthetisches, bei 670 K hergestelltes Material ($a = 4,58(1)$, $b = 13,16(2)$, $c = 5,44(1)$ Å, $\beta = 95,0(1)^\circ$; BODENSTEIN et al. 1983).

Susannit – $\text{Pb}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ {SXR D}

In verschiedenen Ausbildungsformen tritt dieses mit Leadhillit dimorphe Blei-Carbonat-Sulfat-Mineral auf. Es ist ohne genaue Untersuchung nicht zu identifizieren.

Beobachtet wurden folgende Ausbildungen:

- kleine farblose, hochglänzende, spießige Kriställchen mit stark gekrümmten Flächen und einem verzerrt sechseitigen Querschnitt;
- weißliche, sechseitige, etwas dickere Tafeln mit Ansatz zu Parkettierung bzw. subparallel-rosettenförmiger Verwachsung;
- farblose bis blassgelbliche, dünne, sechseitige Tafeln, die zu flachen Rosetten verwachsen sind (Abb. 60);
- bizarr geformte, wie mit einer Laubsäge ausgeschnittene farblose Tafeln.

Tooeleit – $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ {PXRD}

Dieses weltweit sehr seltene Eisen-Arsenit-Sulfat (MORIN et al. 2007) konnte lediglich in einem Einzelfund identifiziert werden. Die kleinen, außen dottergelben, matten Kugeln sind im Anbruch radialblättrig, goldgelb, und zeigen leichten Perlmuttglanz (Abb. 61). Das Erscheinungsbild ist somit ähnlich dem von Arseniosiderit und -verwandten Mineralien.

Witherit – BaCO_3 {PXRD, EDS}

In einer an sekundären Carbonaten reichen Paragenese tritt Witherit in Form weißgrauer, matter kleiner Kugeln auf. Spurenhafte Fremdelemente sind Pb und Ca. Unmittelbare Begleiter sind schuppige, farblose bis gelbliche Baryt-Krusten und blassgelbliche, stark gekrümmte Rhodochrositkriställchen (mit geringen Ca- und Fe-Gehalten). In einem Nachbarhohlraum treten hellbräunliche, stark gerundete Kriställchen von Mn- und Ca-haltigem Siderit auf, in einem weiteren Blasenraum pseudooktaedrische farblose Kriställchen des neuen Ba-Ca-Carbonats (siehe weiter unten). Witherit scheint nach EDS-Analysen auch als weißliche, undurchsichtige Pseudomorphosen(?) nach Baryt(?) aufzutreten.

Abb. 60. Susannit in Form flacher blassgelblicher Rosetten, die aus dünnen, sechsseitigen Täfelchen bestehen. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 61. Das einzige in Waitschach nachgewiesene Arsenit-Mineral: Tooeleit in Form dottergelber, matter Kugeln. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.



Wroewolfeit – $\text{Cu}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {SXRd}

Bislang nur in einem Einzelstück konnte Wroewolfeit nachgewiesen werden. Die Probe zeigt ein kleines blaues (farblich Langit-ähnliches), ca. 0,5 mm langes Büschel aus mehr oder minder nadeligen Kristallen. Das Ende eines etwas dickeren Kristalls weist einen quaderförmigen Querschnitt auf.

Wüstit – FeO {EDS}

In Anschliffen bildet Wüstit typisch skelettäre bis dendritische, kleine Aggregate. Als Fremdelement wurde teilweise Mn in Spuren nachgewiesen.

Neue und unbenannte Schlackenphasen

Anmerkung: Die teilweise in Klammern hinter der chemischen Bezeichnung angeführten Kürzel („UM1“, „UM3“, etc.) sind langjährige Arbeitsnamen, die hier ebenfalls angegeben werden, da sie auch in mehreren Schlackenmineralsammlungen verwendet werden bzw. wurden.

Barium-Thiosulfat-Monohydrat – $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ {SXRD}

Diese synthetisch gut bekannte, orthorhombische Phase wurde mehrfach in einer speziellen, sehr dunklen Schlacke gefunden. Blasen Hohlräume sind angefüllt mit großen, farblosen, glasglänzenden Prismen bis 3 mm Länge (Abb. 62–65). Die prismatischen Kristalle zeigen rechteckigen bis pseudotetragonalen Querschnitt und können eine leichte, unregelmäßige Längsriefung aufweisen. Beobachtet wurden öfters mehrere Kopfflächen an den Kristallenden. Charakteristisch ist eine gute Spaltbarkeit parallel der Längserstreckung, welche die visuell ähnlichen Minerale Cerussit und Aragonit ausschließt. Das Barium-Thiosulfat-Monohydrat ist z.B. auch aus Schlacken in Großbritannien beschrieben worden (BRAITHWAITE et al. 1993; LAMB 1994), wo es in cm-großen Kristallen auftritt. Ferner wurde es in Schlacken der Ochsenhütte im Harz nachgewiesen (Dr. Werner KRAUSE, pers. Mitt. an U. K., ca. 2010).

Orthorhombisches Dimorph von Barstowit – $\text{Pb}_4\text{Cl}_6(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ {SXRD, EDS}

Diese weltweit neue Schlackenphase (KOLITSCH & PRISTACZ 2009; $Pmn2_1$, $a = 9,208(2)$, $b = 16,654(3)$, $c = 4,206(1)$ Å, $V = 645,0(2)$ Å³) ist strukturell sehr eng mit dem (monoklinen) Barstowit verwandt und bildet lange Büschel aus dünnen farblosen Nadeln bis ca. 3 mm Länge (Abb. 66–68). Die Phase ist typischerweise mit der Pb-Fe-Cl-S(?) -OH-Phase („UM1“, Laurionit und/oder Phosgenit vergesellschaftet. Sie wurde auch in



Abb. 62. Nicht leicht zu identifizieren ist das stets farblose Barium-Thiosulfat-Monohydrat, dessen relativ große Kristalle unterschiedliche Ausbildungsformen zeigen und potentiell mit Cerussit oder Aragonit verwechselt werden können (siehe auch folgende drei Abbildungen): Hier langtafelige, subparallele Kristalle. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.

Abb. 63. Prismatische, büschelig angeordnete Kristalle des Barium-Thiosulfat-Monohydrats. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 64. Stark an Phosgenit erinnernder, pseudo-tetragonaler Einzelkristall des Barium-Thiosulfat-Monohydrats. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.

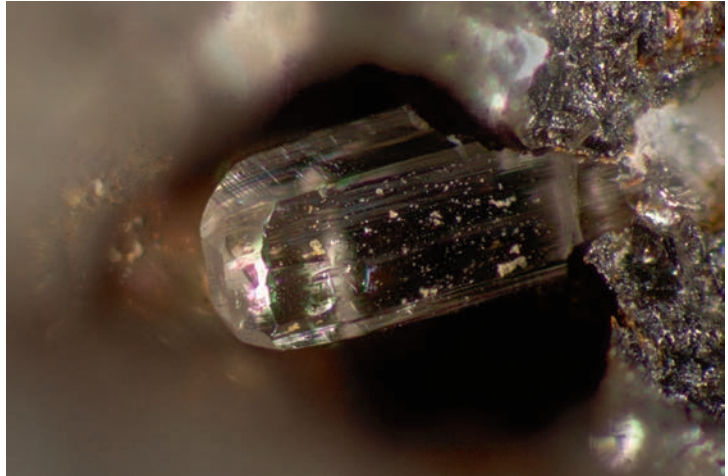
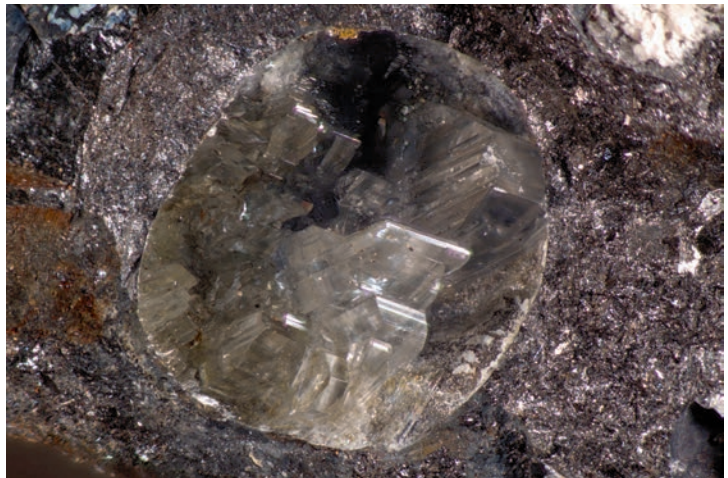


Abb. 65. Parallel angeordnete Kristalle des Barium-Thiosulfat-Monohydrats mit gerundet keilförmigen Kristallenden. BB ca. 7 mm, Foto F. SCHREIBER.



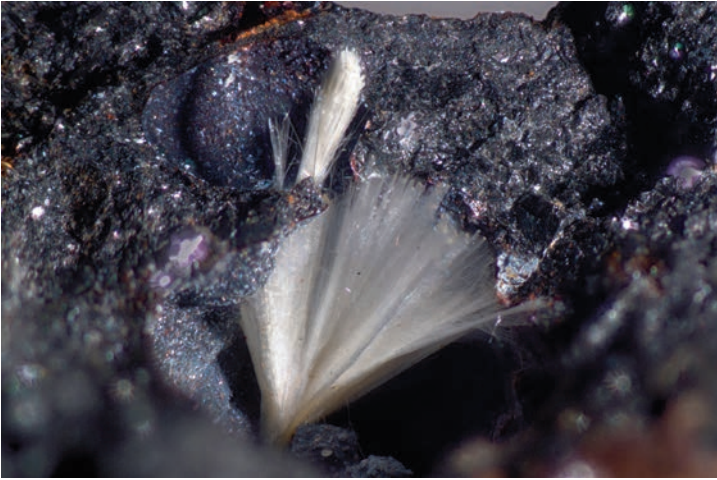


Abb. 66. Das orthorhombische Dimorph von Barstowitz (KOLITSCH & PRISTACZ 2009) bildet charakteristische weiße Büschel aus langnadeligen, dünnen Kriställchen, die eine Länge von 3 mm erreichen können (vgl. auch folgende zwei Abbildungen). Hier ein seidig glänzendes Büschel aus haarförmigen Kristallen. BB ca. 5 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 67. Feines, seidiges Büschel des orthorhombischen Dimorphs von Barstowitz, in Vergesellschaftung mit gelbem Kristall der Pb-Fe-Cl-S(?) - O-H-Phase ("UM1"). BB 8 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 68. Nadelige, beidseitig angewachsene Kristalle des orthorhombischen Dimorphs von Barstowitz, die büschelig aggregiert sind. Größe des Büschels ca. 0,7 mm, Foto F. SCHREIBER.

den weltberühmten Pb-reichen Schlacken von Lavrion schon nachgewiesen (KOLITSCH & PRISTACZ 2009).

Die Phase ist theoretisch mit nadeligem Cerussit verwechselbar, wobei Cerussit allerdings nie derart feine und langnadelige Kristalle ausbildet. Der (monokline) Barstowitz konnte bislang noch nicht in Waitschach nachgewiesen werden; er kommt allerdings häufig in den Pb-reichen Schlacken von Lavrion vor.

Tetragonales PbSbO_2Cl – {SXRD, PXRD, EDS}

Vom Fundpunkt MW1/2 stammen Funde von winzigen gelblichen, stark fettglänzenden, transparenten Täfelchen mit undeutlichem (gerundet achteckigem) Umriss. Diese z.T. leicht kissenförmig gerundeten Täfelchen sind zu kleinen Pusteln bzw. Rosetten verwachsen und stets mit Cerussit vergesellschaftet. Eine weitere Ausbildungsform sind intensiv orange, plattige bis kissenförmige, fettglänzende Aggregate (Abb. 69, 70), die aus subparallelen undeutlichen Täfelchen aufgebaut sind und eine Größe von max. 0,8 mm erreichen.

Mehrere EDS-Analysen der Phase ergaben stets die Elemente Pb, Sb und Cl im ungefähren Verhältnis von 1:1:1, also wie Nadorit, orthorhombisches PbSbO_2Cl (siehe obenstehende Beschreibung). SXRD-Untersuchungen zeigten jedoch eine im Rahmen der Fehlergenauigkeit innenzentriert tetragonale Zelle mit den Zellparametern $a = 3,92$ und $c = 12,53$ Å, was auf als Syntheseprodukt bekanntes tetragonales PbSbO_2Cl hinwies. Nach detaillierten Untersuchungen an synthetischen Bleioxihalogeniden durch SILLÉN & MELANDER (1941) existiert die Verbindung PbSbO_2Cl in Form zweier Dimorphe, eines orthorhombisch, das andere tetragonal (sogenannter X1-Typ nach SILLÉN 1942). Die orthorhombische Form ist gut bekannt als das Mineral Nadorit, während die tetragonale Form bislang weder in der Natur noch als Schlackenphase nachgewiesen war. Nach SILLÉN & MELANDER (1941) entstand Nadorit bei ihren Synthesen dann, wenn ein Überschuss von PbCl_2 oder PbO vorhanden war, während sich das tetragonale Dimorph stets bei einem Überschuss von Sb_2O_3 bildete. Wenn synthetischer Nadorit in Wasser gekocht wurde, ging er in die tetragonale Phase über.

Zwar stimmen die von SILLÉN & MELANDER (1941) bestimmten Zellparameter für das tetragonale Dimorph ($a = 3,887$ und $c = 12,26$ Å) nicht besonders gut mit Daten der Verbindung von Waitschach überein, jedoch zeigte eine Verfeinerung der Kristallstruktur ($R1 = 3,5\%$; $I4/mmm$; $a = 3,902(1)$ und $c = 12,451(2)$ Å) und EDS-Analysen eindeutig, dass es sich um tetragonales PbSbO_2Cl ohne Fremdelemente handelt. Das gemessene Pulverdiagramm der erwähnten orangen Aggregate zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem aus der Kristallstruktur berechneten Diagramm. Im Vergleich zu einem berechneten Pulverdiagramm von Nadorit ist das Diagramm des tetragonalen Dimorphs deutlich linienärmer, die Lage der stärksten Reflexe bei beiden Modifikationen ist jedoch sehr ähnlich.

Damit handelt es sich um das erste anthropogene Vorkommen von tetragonalem PbSbO_2Cl in alten Schlacken. PbSbO_2Cl ist ein Glied der Bleioxihalogenid-Familie, zu der

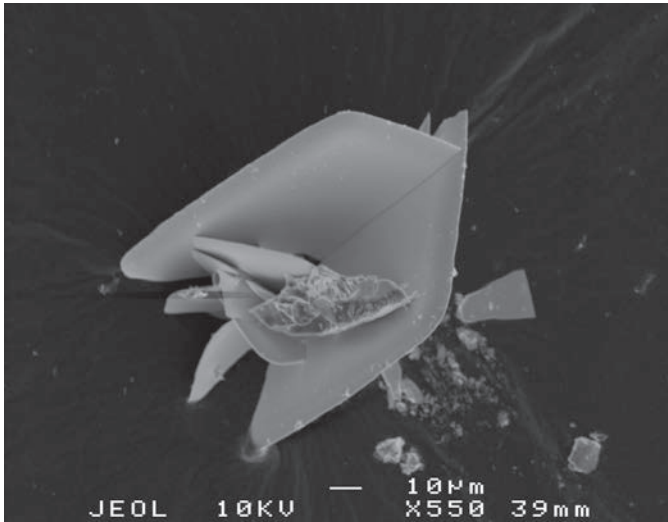


Abb. 69. REM-Aufnahme von tetragonalem PbSbO_2Cl , hier als scharfkantige dünne Täfelchen (im Original gelb) mit quadratischem Umriss. REM-Foto F. BRANDSTÄTTER & U. KOLITSCH.

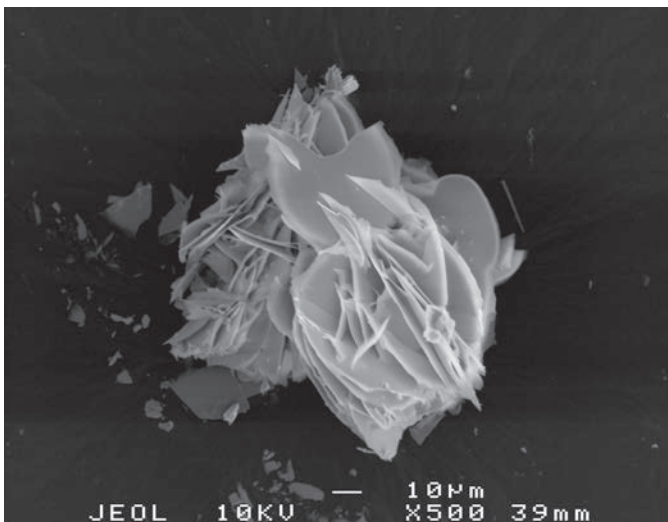


Abb. 70. Das tetragonale PbSbO_2Cl kann auch undeutliche, leicht gebogene dünne Täfelchen (im Original gelb) ausbilden. REM-Foto F. BRANDSTÄTTER & U. KOLITSCH.

z.B. auch die in den Schlacken von Lavrion nicht allzu seltenen Minerale Ekdemit, Blixit, Thorikosit, u.a. gehören. Diese Glieder sind ohne analytische Methoden nicht voneinander zu unterscheiden.

Nachdem in Waitschach sowohl Nadorit als auch die tetragonale Form von PbSbO_2Cl in Blasen Hohlräumen nachgewiesen wurde, erhebt sich die Frage, warum beide (in ähnlichen Paragenesen) auftreten und wovon die Stabilität abhängt. Analog den oben erwähnten Beobachtungen von SILLÉN & MELANDER (1941) ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass die Kristallisation der Dimorphe in Abhängigkeit vom Pb:Sb-Verhältnis in dem jeweiligen Blasen hohlraum erfolgt.

$\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ {SXRD}

Blassgelbliche, scharfkantige, pseudo-oktaedrische Kristalle mit hohem Glanz stellten sich als $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ heraus. Diese Phase ist als synthetische Verbindung (tetragonal, pseudokubisch) gut bekannt (HILL 1985). Sie wurde aber auch als bislang unbenanntes Mineral aus dem Galenit-führenden Kalksteinbruch Milltown Quarry, Milltown, Ashover, Derbyshire, England beschrieben (RUST 1991, 1994).

Die blassgelbliche Farbe der sehr kleinen Kristalle ist nicht gut erkennbar, da eine „graubräunliche“ Färbung durch Einschlüsse und den dunkelbräunlichen Untergrund vorgetäuscht wird. $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ wird von wenigen blassgraubraunen, büscheligen Aggregaten einer noch unbestimmten Phase begleitet.

 $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ {SXRD, EDS}

Diese Phase wurde erstmals aus dem phönizischen Schlackenvorkommen von Baratti beschrieben (PASERO et al. 1997; LAPAIRE & BONIFAZI 1997), wo sie durch Reaktion von Meerwasser mit Schmelzkugeln von gediegen Blei innerhalb der Schlacken entstanden ist. Dortige Begleiter sind Goethit, Hydrocerussit, Fiedlerit (Polytype 1A und 2M) und Penfieldit. In benachbarten Hohlräumen wurden u.a. Aragonit, gediegen Blei, Cerussit, Diaboleit, Phosgenit und Paralaurionit beobachtet. Die auffallend gelben, langtafeligen Kristalle sind nach LAPAIRE & BONIFAZI (1997) mit Nealit zu verwechseln.

In Waitschach wurde $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ als große Seltenheit in Form gelber bis dunkelgelber, parallelverwachsener, kurzlinealförmiger Täfelchen beobachtet (Abb. 71, 72). Meist kommt die Phase zusammen mit einer Pb-Fe-Cl-S(?)-O-H-Phase („UM1“; siehe unten) vor, einmal wurde sie auch allein in einem Hohlraum identifiziert. Die von PASERO et al. (1997) beschriebene charakteristische Verzwilligung der Phase konnte SXRD-analytisch bestätigt werden. Die anhand eines Intensitätsdatensatzes bestimmten Zellparameter [$a = 8,048(5)$, $b = 6,260(4)$, $c = 9,241(5)$, $\beta = 102,67(4)^\circ$] zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Daten der Kristallstrukturbestimmung von PASERO et al. (1997) [$a = 8,033(5)$, $b = 6,253(3)$, $c = 9,221(6)$, $\beta = 102,98(8)^\circ$].

Pb-Fe-Cl-S(?)-O-H-Phase („UM1“) {SXRD, EDS}

Diese Phase stellt eine weltweit neue Schlackenverbindung dar. Das charakteristische Erscheinungsbild zeigt hell- bis zitronengelbe, selten auch blassgrün gelbe, blockig-„schiefwinklige“ Kristalle mit guter Transparenz und hohem Glanz (Abb. 73, 74). Bei oberflächlicher Betrachtung vermeint man einen pseudo-oktaedrischen Habitus zu erkennen. Vergesellschaftet ist „UM1“ mit $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (siehe oben), seltener mit dem „Orthorhombischen Dimorph von Barstowit“ (siehe oben), Phosgenit, Matlockit und anderen.

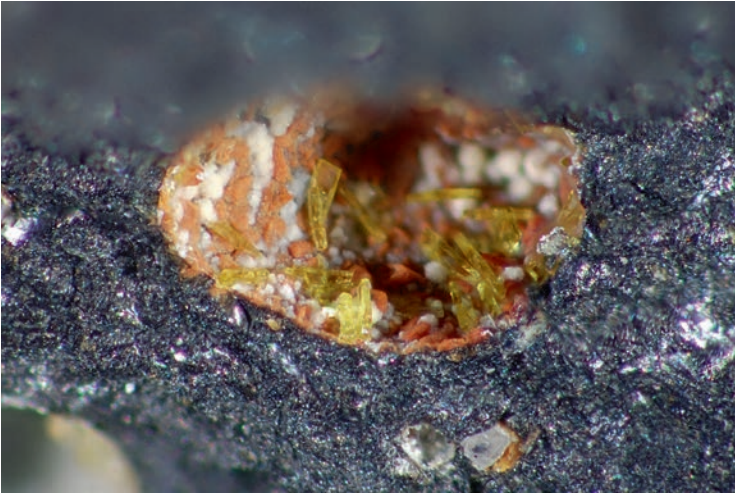


Abb. 71. Die Phase $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PASERO et al. 1997) bildet charakteristische gelbe Täfelchen mit rechtwinkligem Umriss. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

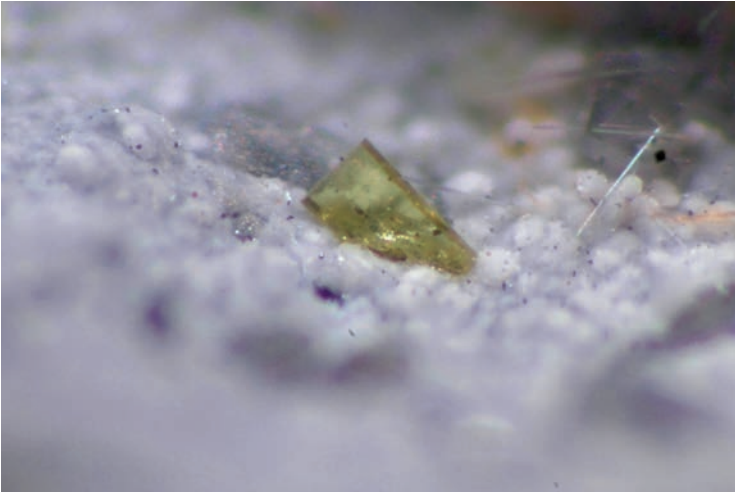


Abb. 72. Scharfkantiger gelber, tafeliger Einzelkristall der Phase $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PASERO et al. 1997). BB ca. 2 mm, Foto F. SCHREIBER.

Eine vorläufige Kristallstrukturbestimmung ($R1 \sim 7\%$) und halbquantitative chemische Analysen zeigen, dass es sich um eine monokline Verbindung handelt, die wahrscheinlich in der Raumgruppe $C2/m$ kristallisiert [$a = 17,143(3) \text{ \AA}$, $b = 13,842(3) \text{ \AA}$, $c = 8,084(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95,30(3)^\circ$, $V = 1910,1(7) \text{ \AA}^3$]. Die Struktur zeigt Unordnungsphänomene, die auch in niedriger symmetrischen Raumgruppen vorhanden sind. Das Verhältnis $\text{Pb}:\text{Fe}:\text{Cl}:\text{S}(?)$ scheint 11:1:14:1 zu sein, es handelt sich also um eine Pb- und Cl-reiche Phase, vergleichbar der weiter unten beschriebenen Verbindung $\text{Pb}_{15,5}(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_{17}\text{Cl}_{17}$. Eine quantitative chemische Analyse und spektroskopische Untersuchungen sind in Arbeit.

Ba-Ca-Carbonat – $(\text{Ba},\text{Pb},\text{Sr})(\text{Ca},\text{Sr},\text{Pb},\text{Ba})\text{O}(\text{CO}_3) (?)$ („UM3“) {SXR, EDS}

Diese Phase ist ebenfalls eine weltweit neue Schlackenverbindung. Sie bildet farblos-klare, hemimorphe trigonale Prismen mit dreieckiger glatter Basisfläche (Abb. 75–77).

Abb. 73. Hellgelbliche, blockige Kristalle der Pb- und Cl-reichen Phase Pb-Fe-Cl-S(?)-O-H. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Abb. 74. Blassgelbliche, pseudo-oktaedrische Kristalle der Phase Pb-Fe-Cl-S(?)-O-H. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.



Die Kristalle sind stets sehr klein ($< 0,5$ mm). Ihre Ausbildung erinnert an jene von Spangolith oder von Bechererit. Nach einer Kristallstrukturbestimmung ($R1 = 4,1\%$) ist die Phase rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}$), mit den Zellparametern $a = 5,301(1)$ und $c = 18,979(4)$ Å.

Von dieser Phase wurden mehrere Proben gefunden, die stets die Fremdelemente Pb und Sr, seltener auch Mn, in geringen, leicht unterschiedlichen Anteilen aufwiesen. Das Verhältnis Ba:Ca:CO₃ liegt nach Kristallstrukturmodell und EDS-Analysen nahe 1:1:1, auch unter Berücksichtigung der Fremdelementanteile. Der Charakter eines weiteren, ungeordneten Anions in der Kristallstruktur und ein möglicher Wasserstoff-Gehalt der Formel sind noch nicht eindeutig geklärt und müssen durch spektroskopische Messungen genauer untersucht werden. Die Zellparameter liegen in allen Fällen im Bereich von $a \sim 5,30$ und $c \sim 19$ Å.

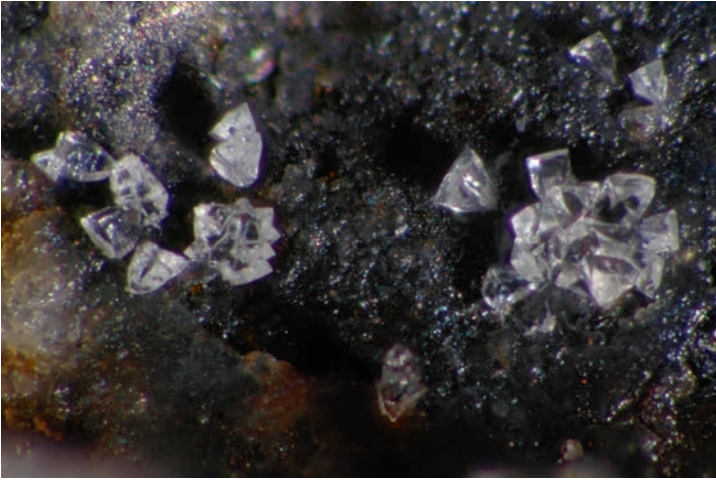


Abb. 75. Farblose trigonale, nach unten leicht zulaufende Prismen des neuen Ba-Ca-Carbonats. BB ca. 3 mm, Foto F. SCHREIBER.

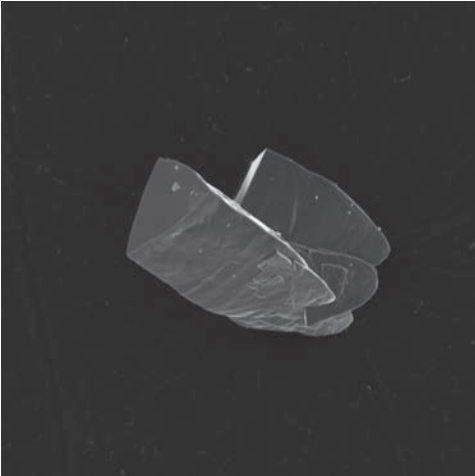


Abb. 76. REM-Aufnahme von trigonalen, hemimorphen Prismen des neuen Ba-Ca-Carbonats. REM-Foto F. BRANDSTÄTTER & U. KOLITSCH.

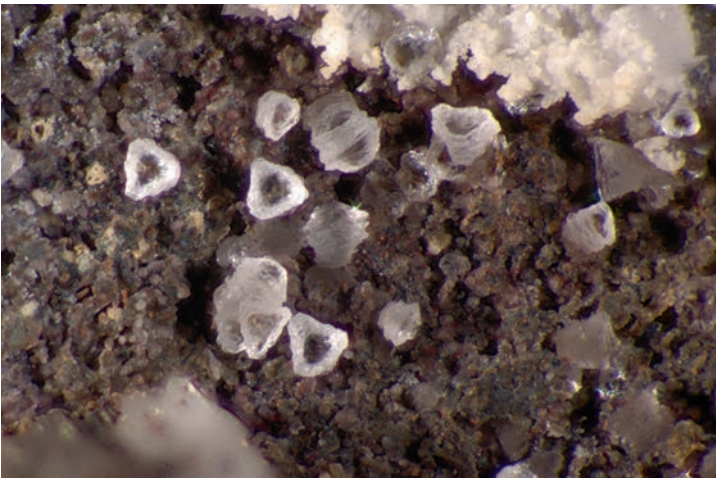


Abb. 77. Deutlich korrodierte trigonale Prismen des neuen Ba-Ca-Carbonats. BB ca. 4 mm, Foto F. SCHREIBER.

$\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ („UM5“) {PXRD, EDS}

Sehr kleine farblose Prismen mit schiefer Endfläche und mehr oder minder sechseitigem Querschnitt erwiesen sich als ein neues Pb-Nitrat-Chlorid mit der Formel $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ (KOLITSCH 2012). Nach einer Kristallstrukturbestimmung ist die Phase monoklin, mit der Raumgruppe $C2/m$, und $a = 14,831(3)$, $b = 7,659(2)$, $c = 10,186(2)$ Å, $\beta = 108,64(3)^\circ$, $V = 1096,3(4)$ Å³. Begleitet wird die neue Phase – ein Einzelfund vom Fundpunkt MW1/2 – von weißen, schuppigen Plumbonacrit-Krusten.

 $\sim\text{Ba}_3\text{Sb}^{5+}[(\text{Si},\text{S})\text{O}_3(\text{OH})]_2(\text{OH},\text{O})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ („UM6“) {SXRD, EDS}

Ebenfalls ein Einzelfund stellen kleine weiße, undurchsichtige, hexagonale Prismen dar, die in büscheliger Anordnung in einem Blasenhohlraum zusammen mit dem Barium-Thio-sulfat-Monohydrat auftraten. Eine Kristallstrukturbestimmung der Prismen zeigte, dass sie in der Raumgruppe $P-3$ kristallisieren [$a = 8,810(1)$, $c = 11,776(2)$ Å] und nach (001) verzwilligt sind. Die Phase ist eng verwandt mit Fleischerit, $\text{Pb}_3\text{Ge}[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $P-62c$; OTTO 1968, 1975) und weiteren Gliedern der Fleischerit-Gruppe, insbesondere mit dem einzigen Sb^{5+} -Glieder Mallestigit, $\text{Pb}_3\text{Sb}(\text{OH})_6(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $P6_3$, $a = 8,938$, $c = 11,098$ Å; SIMA 1998). Die exakte chemische Zusammensetzung ist noch etwas unklar – nach dem derzeitigen Strukturmodell handelt es sich um eine Verbindung mit $\text{Sb}(\text{OH})_6$ -Oktaedern, während eine vorläufige chemische Analyse an unbedampften Kristallfragmenten mittels EDS Ba und Si wenig Ca und Fe und sehr wenig bis spurenhaltig Sb und S ergab. Eine teilweise Substitution von Fe (Fe^{3+}) für Sb und S für Si würde mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse übereinstimmen, während die Ba-Position in der Struktur voll besetzt zu sein scheint (keine Substitution von Ca für Ba). Hier wird in jedem Fall eine quantitative chemische Analyse an den etwas unfrisch wirkenden weißen Prismen nötig sein, um die genaue chemische Formel zu bestimmen.

 $\text{Pb}_{15,5}(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_{17}\text{Cl}_{17}$ – {SXRD, EDS}

Eine neue, visuell an Leadhillit erinnernde Phase ist hexagonal, mit den Zellparametern $a = 9,493(1)$ und $c = 32,276(6)$ Å. Eine Bestimmung der Kristallstruktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$) ergab die obige Formel, in guter Übereinstimmung mit EDS-Analysen, die neben viel Pb und Cl (im ungefähren Verhältnis von 1:1) auch noch sehr wenig Al und Spuren von Fe ergaben. Die neue Phase bildet bis ca. 0,7 mm große, rosettenförmige, hochglänzende Aggregate aus schwach blassgrünlich getönten (vermutlich durch den sehr geringen Fe-Gehalt), hexagonalen, durchsichtigen Tafeln. Die Phase wird in dem Blasenhohlraum von einem einzelnen kleinen Phosgenit-Prisma begleitet und liegt bislang nur als Einzelfund vor.

Devillin-verwandte Phase – $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {SXRD, EDS}

Ein überraschendes Ergebnis ergab die genauere Untersuchung einer Probe, die in einem kleinen Blasenhohlraum blaugrüne, tafelig-gestreckte, schwach längsgestreifte

Kriställchen mit rechteckigem Umriss enthielt. Die bis 0,7 mm langen Täfelchen sind durchsichtig und zeigen Glasglanz. Sie sind ungeordnet verwachsen. Die EDS-Analysen ergaben Ca, Cu und S im ungefähren Verhältnis 1:4:2, also entsprechend Devillin. Zn war nicht nachweisbar.

Eine Bestimmung der Kristallstruktur ($R1 = 5,8\%$) zeigte, dass die Phase strukturell sehr eng mit Devillin (SABELLI & ZANAZZI 1972) verwandt ist, jedoch im Gegensatz zu diesem in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert und einen halbierten Zellparameter a aufweist [$a = 10,432(2)$, $b = 6,139(1)$, $c = 22,213(4)$ Å, $\beta = 102,76(3)^\circ$, $V = 1387,4(4)$ Å³]. Eine detaillierte Analyse der Unterschiede zwischen den beiden Kristallstrukturen ergab, dass die Sulfattetraeder in der Schlackenphase eine deutlich andere Orientierung aufweisen und auch einige der Wassermoleküle eine leicht veränderte Position besitzen. Im Gegensatz dazu zeigen die Cu-O-Schichten nur sehr geringe Abweichungen. Die genauen Ergebnisse werden an anderer Stelle publiziert werden. Diese neue Phase tritt vermutlich auch außerhalb Schlackenvorkommen als natürliche Verwitterungsbildung auf.

K-haltiges Fe-Analogon von Owensit? – Ba-(K)-Fe-S {EDS}

In einem frisch angebrochenen Schlackenstück fiel ein hellgrauer, länglicher Einschluss mit leichtem Metallglanz auf. Der feinkörnige Einschluss war ca. 3 cm × 5 mm groß, leicht verbogen und zeigte scharfe, gerundete Begrenzungen zur grauschwarzen Matrix. EDS-Untersuchungen an einem Anschliff wiesen eine ungewöhnliche, xenomorphe Sulfidphase nach, die als Hauptkomponenten Ba, Fe und S enthält sowie als Nebenkompente K. Lokal war auch wenig Zn und spurenhaltig Cu nachweisbar. Das halbquantitativ bestimmte Ba:K:Fe:S-Verhältnis lässt es möglich erscheinen, dass diese Sulfidphase ein K-haltiges Fe-Analogon von Owensit, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ (LAFLAMME et al. 1995; SZYMAŃSKI 1995) darstellt. Owensit ist kubisch und kristallisiert im Strukturtyp von Djerfisherit, $\text{K}_6\text{NaFe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$. Ein synthetisches Sulfid mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ ist ebenfalls kubisch und eng verwandt mit Owensit (LLANOS 1997; LLANOS & MUJICA 1998; CABRI & SZYMAŃSKI 1998). Eine vermutlich verwandte, Cu-haltige Sulfidphase mit der ungefähren Zusammensetzung $(\text{FeBaCuK})\text{S}$ bis $(\text{FeBaCuK})_{11}\text{S}_9$ wurde aus Ba- und Pb-reichen, hochmittelalterlichen Schlacken des Erzgebirges beschrieben (ECKSTEIN et al. 1994).

Begleitet wird die Ba-(K)-Fe-S-Phase innerhalb des länglichen Einschlusses von Pyrrhotin/Troilit(?) (~FeS, mit spurenhaltigen Mn-Gehalten), Skelettkristallen von Wüstit und winzigen Pb-Sekundärphasen. Die Matrix des Schlackenstücks besteht aus leistenförmigem Celsian, Pyrrhotin(?), winzigen Pb-Sekundärphasen und einer Glasphase (Ca, Fe, Si, O, wenig Mg, Mn) in Zwickelfüllungen. Am Rand des Einschlusses waren in dieser Matrix kleine schalig aufgebaute Schmelzkügelchen zu beobachten, die aus unterschiedlichen Umwandlungsprodukten (Oxide und vermutlich Sulfate und Carbonate) von gediegen Blei bestanden.

Die wahrscheinliche Genese des Einschlusses lässt sich folgendermaßen formulieren: Baryt reagiert im Beisein von Fe-Sulfiden und wenig Pb-Erz, wird reduziert und

es resultiert eine Ba-dominierte Sulfidlegierung mit niedrigem Schmelzpunkt. Beim Abkühlen kristallisieren entsprechend der Bulkzusammensetzung der Legierung unterschiedliche Sulfidphasen aus.

Tabelle 1. Liste der in den Schlacken von Waitschach nachgewiesenen Mineral- und Schlackenphasen, unterteilt in „Sekundäre Schlackenphasen“, „Unbenannte und neue Phasen“ und „Primäre Schlackenphasen“.

Mineral bzw. Schlackenphase	Häufigkeit ¹⁾	Mineral bzw. Schlackenphase	Häufigkeit ¹⁾
I.1 Sekundäre Schlackenphasen		Jarosit	*
Allophan	****	Kupfer	***
Anglesit	**	Lanarkit	****
Aragonit	**	Langit	****
Atacamit	****	Laurionit ²⁾	****
Aurichalcit	****	Leadhillit	****
Azurit	****	Linarit	***
Baryt	*	Lithargit	****
Brochantit	****	Malachit	***
Calcit	**	Matlockit ²⁾	****
Caledonit	****	Melanterit	****
Cerussit	**	Monohydrocalcit ²⁾	****
Chalkanthit	****	Nadorit ²⁾	***
Chenit	****	Nitrobarit	**
Chukhrovit-(Ca) ²⁾	****	Paralaurionit ²⁾	***
Connellit	***	Penfieldit ²⁾	****
Cotunnit	****	Phosgenit	**
Covellin	***	Plumbojarosit	****
Cumengeit ²⁾	****	Plumbonacrit	****
Cuprit	****	Pseudoboleit ²⁾	****
Devillin	***	Pyromorphit ³⁾	****
Diaboleit ²⁾	****	Rhodochrosit	****
Elyit	****	Schwefel	*
Fassinait	****	Serpierit	****
Fiedlerit ²⁾	***	Siderit	***
Fluorit	****	Sidpietersit ²⁾	***
Galenit	***	Smithsonit	****
Gearksutit ²⁾	****	Spangolith	****
Gips	*	Stibioclaudetit ²⁾	****
Goethit	**	Susannit	****
Hannebachit	****	Tooeleit ²⁾	****
Hemimorphit	****	Witherit	****
Hydromagnesit	****	Wroewolfeit	****

Mineral bzw. Schlackenphase	Häufigkeit ¹⁾
I.2 Unbenannte und neue sekundäre Schlackenphasen	
Barium-Thiosulfat-Monohydrat	****
Orthorhombisches Barstowit-Dimorph [§]	****
Tetragonales PbSbO ₂ Cl (Dimorph von Nadorit) [§]	****
Pb ₃ O ₂ (OH) ₂	****
Pb ₂ Fe ³⁺ Cl ₃ (OH) ₄ ·H ₂ O (PASERO et al. 1997)	****
Pb-Fe-Cl-S(?)·O-H („UM1“) [§]	****
Ba-Ca-Carbonat („UM3“) [§]	****
Pb ₈ O ₃ (OH) ₅ (NO ₃) ₄ Cl („UM5“) [§]	****
~Ba ₃ Sb ⁵⁺ [(Si,S)O ₃ (OH)] ₂ (OH,O) ₆ ·3H ₂ O [§]	****
Pb _{15,5} (Al,Fe)(OH) ₁₇ Cl ₁₇ [§]	****
CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O (Devillin-verwandte Phase) [§]	****

Mineral bzw. Schlackenphase	Häufigkeit ¹⁾
II.1 Primäre Schlackenphasen⁴⁾	
Andrémeyerit	***
Baryt-Anglesit	**
Blei, ged.	****
Celsian (z.T. auch Paracelsian?)	**
Fayalit	**
Forsterit	***
„Ischorit“ (Fe ₇ SiO ₁₀)?	****
Kirschsteinit	**
Magnetit	**
Monticellit?	**
Pyrrhotin (Troilit?)	**
Wüstit	**
Pb-Ba-Feldspat	***
II.2 Unbenannte und neue primäre Schlackenphasen	
Ba-(K)-Fe-S = K-haltiges Fe-Analogon von Owensit? ⁵⁾	****

Anmerkung: Alle aufgelisteten Minerale wurden in dieser Arbeit nachgewiesen, mit folgenden Ausnahmen: Anglesit wird kurz von PUTTNER (1987, S. 156) erwähnt. Nitrobaryt wurde bereits von NIEDING & FENTEN (1990) und NIEDING (1991) kurz beschrieben und außerdem ohne weitere Beschreibung von PICHLER (2003) aufgelistet. Letzterer erwähnt ferner Anglesit, Malachit und Gips.

¹⁾ Häufigkeitsangaben: * = häufig, ** = wenig verbreitet, *** = selten, **** = sehr selten (z.T. nur Einzelfunde).

²⁾ Neufund für Österreich (nach unserem Wissen); im Fall des Monohydrocalcits wurde dieser als „Hydrocalcit“ von Topitza, Globasnitz, Karawanken beschrieben (Heppner 1986), wobei keine Analysenmethode angegeben wurde und unklar ist, ob damit tatsächlich Monohydrocalcit gemeint ist.

³⁾ Pyromorphit wurde bislang nur in REM-Anschliffen als Sekundärbildung beobachtet.

⁴⁾ Nur als beim Aufschmelz- und Abkühlprozess entstandene, primäre Schlackenphase

⁵⁾ Djerfisherit-Gruppe

[§] neue anthropogene Schlackenphase

Diskussion der Genese und Paragenese

Die Pb- und Ba-reichen Schlacken von Waitschach besitzen, wie die oben beschriebenen Mineralien und Schlackenphasen zeigen, eine ungewöhnliche chemische Zusammensetzung. Es dominieren die Elemente Ba, Pb, Fe und Ca, während Sb- und Cu-Phasen deutlich untergeordnet sind und alle identifizierten Zn- und Mg-Minerale nur sehr selten auftreten. Nur extrem wenige und auch nur als Einzelfunde vorliegende As-Minerale konnten beobachtet werden [Tooeleit – $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Stibioclaudetit – AsSbO_3]. Dies bestätigt indirekt die Feststellung von CLAR & MEIXNER (1953), dass im Baryt der Pb-Cu-Sb-Vererzungen nie Arsenerze gefunden wurden. Die spurenhafte As-Gehalte des ursprünglich verhütteten Erzes von Waitschach sind wahrscheinlich auf sehr geringe Anteile von As in Bournonit und/oder Fahlerz zurückzuführen. Als einziges Phosphatmineral tritt Pyromorphit als Sekundärprodukt im Anschliff zweier Schlackenproben auf.

Auffällig ist die relativ große Häufigkeit von Halogenidphasen in Waitschach. Daher zeigen sich gewisse Ähnlichkeiten mit den weltbekannten Schlackenvorkommen von Lavrion, Griechenland (GELAUE et al. 1996, RÜSENBERG 2001, VAN KALMTHOUT 2012, KOLITSCH et al. 2012b) und anderen, wie z.B. dem Carpenara-Schlackenvorkommen im Val Varenna, Ligurien, Italien (PALENZONA et al. 1996, 1998; BURNS et al. 1998) und Baratti, Toskana, Italien (FRANZINI & PERCHIAZZI 1992; FRANZINI et al. 1992; CERUTTI & PREITE 1995; PASERO et al. 1997).

Man kann bei diesen Vergleichen jedoch nur von gewissen Ähnlichkeiten sprechen, da die Waitschacher Schlacken deutlich Ba-reicher sind als alle anderen weltweit bekannten Bleischlackenvorkommen (zur allgemeinen Mineralogie von Bleischlacken vgl. auch FABER 1935), während die Lavrion-Schlacken extrem reich an Halogeniden sind. Die Schlacken von Carpenara sind zudem sehr viel Zn-reicher und diejenigen von Baratti enthalten deutlich mehr Cu.

Unter den in Waitschach nachgewiesenen Blei-Halogenid-Mineralen sind auch mehrere Neufunde für Österreich (siehe Tabelle 1, S. 75).

Aufgrund des ungewöhnlichen Elementgehalts der Waitschacher Schlacke konnten mehrere, z.T. weltweit neue Schlackenphasen kristallisieren.

Der Barium-Reichtum der Schlacken

Der hohe Barium-Gehalt der Waitschacher Schlacken zeigt sich an dem in den Blasen Hohlräumen fast allgegenwärtigen Baryt und an dem ubiquitären Vorhandensein von Ba-Feldspat (Celsian) in der Schlackenmatrix.

Folgende Gründe sprechen dafür, dass das Barium durch Mitaufschmelzen von in Erzbrocken enthaltenem Baryt in die Schlacke gelangt ist:

- Das in Waitschach aufgrund seines Silbergehalts (CANAVAL 1899) abgebaute Erz bestand offensichtlich aus Bournonit (und Bleisekundärmineralien?), die der in der Einführung erwähnten Bournonit-Chalkopyrit-Galenit-Baryt-Paragenese

zuzuordnen sind (MEIXNER 1968, 1980; NIEDERMAYR 1991; SCHULZ & SCHROLL 1997). Unverwitterter Galenit ist in Waitschach scheinbar nicht gefunden worden (vgl. MEIXNER 1980).

- Auf der normalen Abraumhalde in unmittel- bis mittelbarer Nähe der Schlackenhalde MW1 findet sich selten bis faustgroßer, grobspätiger, weißlicher Baryt. Nach MEIXNER (1980) tritt Baryt in Waitschach selten auf.
- Im Anschliff ist Baryt häufig als Gemengteil der Schlackenmatrix nachweisbar. Hierbei dürfte es sich einerseits um relikttischen, primären Baryt handeln, zum überwiegenden Teil aber um rekristallisierten Baryt, der dann stellenweise Mischkristalle mit Anglesit bildet. Der primäre und rekristallisierte Baryt enthält oftmals Sr, was seine primäre, hydrothermale Natur widerspiegelt.

Die verschiedenen Ba-Phasen der Schlackenmatrix (Celsian, Baryt) sowie die in Blasen Hohlräumen gewachsenen weiteren Ba-Phasen wie Baryt (sekundär), Nitrobaryt $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, Barium-Thiosulfat-Monohydrat $[\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, Witherit $[\text{BaCO}_3]$ und das neue Ba-Ca-Carbonat zeigen, dass das Ba sowohl beim Aufschmelzen als auch unter den späteren Verwitterungsbedingungen stark mobilisiert wurde.

Ba-reiche Feldspäte sind auch aus anderen alten Schlacken beschrieben worden. Hyalophan mit variablen K:Ba-Verhältnissen tritt beispielsweise in Ba- und Pb-reichen, hochmittelalterlichen Schlacken des Erzgebirges auf (ECKSTEIN et al. 1994). Hyalophan wurde auch in Ba-reichen Schlacken des Harzes nachgewiesen (CHAUDHURI & NEWSELY 1993). Ba-Feldspat (Celsian) wurde neben Baryt in Schlacken der Pb-Ag-Ganglagerstätten der Sierra Almagrera (Almería, Spain) beobachtet (NAVARRO et al. 2008). Auch in polnischen Zn-Schlacken wurden Ba- und Pb-Feldspäte nachgewiesen (PUZIEWICZ et al. 2007). Pb-reiche Feldspatphasen mit BaO-Gehalten unter 1,1 Gew.% beschreiben ETTLER et al. (2009) aus mittelalterlichen Schlacken von Příbram, Tschechische Republik.

Von metallurgisch-genetischem Interesse ist ein Fund einer ca. 1 cm großen Knolle (in Schlackenmatrix), die aus rötlichem, grobblättrigem Lithargit besteht, in dem leuchtend blauer Diaboleit eingebettet ist, der z.T. direkt mit weißem, grobspätigem Baryt verwachsen ist. Diese Vergesellschaftung ist nur dadurch zu erklären, dass das Roherz dieser Knolle ursprünglich aus einem Bleimineral bestand (Galenit, Bournonit? oder eventuell Cerussit, Anglesit neben Cu-Sekundärmineralien), das direkt mit Baryt als Gangart verwachsen war.

Bislang gibt es keine direkten Hinweise darauf, dass Baryt zusätzlich als Zuschlagstoff verwendet wurde. Die damaligen Hüttenmeister könnten jedoch bemerkt haben, dass ein gewisser Barytanteil hilfreich beim Aufschmelzen des Erzes war. Das Vorhandensein oder die Zugabe von BaSO_4 (bzw. BaO) bewirkt beim Verhütten einen effektiveren Aufschmelzprozess im Vergleich zur Zugabe von Ca-reichem Zuschlag. Baryt reagiert in neutraler und oxidierender Atmosphäre mit Quarz (SiO_2) und Galenit (PbS) bei ca. 1000 bis 1100°C praktisch vollständig zu Bariumsilikat und Bleimetall (SCHÜTZ 1911; ECKSTEIN et al. 1994). BaO, das aus Baryt durch Abgabe von gasförmigem SO_2 entsteht, entzieht dem Galenit den Schwefel schon bei Temperaturen von 200 bis 400°C

vollständig. Es ist aufgrund seines basischen Charakters auch weit stärker als CaO oder FeO imstande, Pb-Oxid aus seinen Silikaten zu verdrängen (ECKSTEIN et al. 1994). Außerdem wirkt BaO stark schmelzpunkts- und viskositätserniedrigend.

Hohe Ba-Gehalte sind auch aus den Pb-reichen Schlacken des Harzes (Deutschland) nachgewiesen und wurden auf Ba-Flussmittel zurückgeführt (CHAUDHURI & NEWSELY 1993). Allerdings besteht die Gangart der Harzer Galenitlagerstätten oft aus Baryt, so dass auch hier durch unreines Erz gewisse Ba-Gehalte in der Verhüttungsschlacke resultieren. Zudem war Baryt durch seine hohe Dichte sicherlich schwer vom Bleierz zu trennen. In Ba- und Pb-reichen, hochmittelalterlichen Schlacken des Erzgebirges wurde zusätzlich Fluorit als primäres Kristallinat der Schmelze beobachtet (ECKSTEIN et al. 1994). Analysen vormittelalterlicher(?) Pb-Cu-Schlacken bei St. Ulrich (Schwarzwald, Deutschland) ergaben hohe Gehalte von Ba und z.T. auch Pb (GOLDENBERG 1990), wobei der Ba-Gehalt aus der Gangart Baryt abgeleitet wurde.

Spezifische Gehalte an weiteren Elementen

Auch weitere Elemente, die als Bestandteil der Schlackenphasen auftreten, lassen sich aus der erwähnten Bournonit-Chalkopyrit-Galenit-Baryt-Paragenese ableiten. Das Vorkommen von einigen Sb-Mineralien/Phasen [Nadorit – PbSbO_2Cl und das tetragonale Dimorph von PbSbO_2Cl ; Stibioclaudetit – AsSbO_3 ; $\sim\text{Ba}_3\text{Sb}^{5+}[(\text{Si},\text{S})\text{O}_3(\text{OH})]_2(\text{OH},\text{O})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$] ist auf das Verhütten von Bournonit, dessen Oxidationsprodukt Oxyplumboroméit und vermutlich auch Sb-haltigem Fahlerz (Tetraedrit) zurückzuführen. PICHLER (2003) erwähnt mehrfach Bournonit aus alten Halden und Stollen von Waitschach. Außerdem ist auch Famatinit (Cu_3SbS_4) aus den Pb-, Cu- und Sb-betonten Teilen der Reviers beschrieben (NIEDERMAYR 1991).

Der Reichtum an Ca- und Fe-Phasen ist leicht durch den carbonatischen Charakter der primären Sideriterzlager und ihres Eisernen Huts erklärbar. Der untergeordnete Mn-Gehalt der Eisenerze spiegelt sich in den geringen Mn-Gehalten einiger primärer Schlackensilikate und dem sehr seltenen Auftreten von Rhodochrosit wider.

Etwas schwieriger zu erklären ist das relativ häufige Auftreten der Halogenid-Phasen (Fluoride, Fluorid-Chloride und Chloride), wodurch eine größere Ähnlichkeit zu den Schlacken von Lavrion offensichtlich wird. In letzteren sind Halogenide jedoch sehr häufig (aufgrund der Interaktion der Blei- und Bleimineralreste mit dem Meerwasser, in das die antiken Schlacken gekippt wurden). In den Schlackenhaldden des ca. 5 km NNE von Waitschach gelegenen Reviers von St. Martin am Silberberg wurden zwar verschiedene Pb- und Pb-Cu-Sekundärphasen nachgewiesen, jedoch keinerlei Pb-Halogenide (BLASS et al. 1997; PICHLER 2003). Demzufolge wurde dort ein andersartiger Verhüttungsprozess angewendet. Da alte (römische und frühmittelalterliche) Abbaue auf die an Baryt gebundenen Pb-Cu-Sb-Vererzungen auch aus den mittleren Bereichen des Hüttenberger Reviers (z.B. Gossen, Heft, Zosen) bekannt sind, wäre es interessant, in den dortigen Bereichen gezielt nach alten Schlackenhaldden zu suchen und deren Mineralogie im Vergleich zu untersuchen.

Unter den reinen (Cl-freien) Fluoriden in Waitschach sind neben Fluorit (unbedeutender Einzelfund) lediglich die aus Schlacken weltweit bisher beide nicht beschriebenen, extrem seltenen Mineralien Gearsutit $[\text{CaAlF}_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ und Chukhrovit-(Ca) $[\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ vertreten. Die Fluorid-Chloride sind repräsentiert durch Fiedlerit $[\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{F}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ und Matlockit $[\text{PbFCl}]$. Ersterer ist im Vergleich zu Lavrion deutlich häufiger als die Pb-Chloride Laurionit $[\text{PbCl}(\text{OH})]$, Paralaurionit $[\text{PbCl}(\text{OH})]$, Penfieldit $[\text{Pb}_2(\text{OH})\text{Cl}_3]$ und das Pb-Sb-Chlorid Nadorit $[\text{PbSbO}_2\text{Cl}]$, aber seltener als Phosgenit $[\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{CO}_3)]$. Das in Lavrion-Schlacken nicht seltene, reine Pb-Chlorid Cotunnit $[\text{PbCl}_2]$ wurde nur als Einzelfund nachgewiesen. Das „Orthorhombische Dimorph von Barstowit“ $[\text{Pb}_4\text{Cl}_6(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ scheint ähnlich selten zu sein wie Barstowit in Lavrion. Unter den Cl-haltigen Cu-Mineralien sind bislang nur Atacamit $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$, Connellit $[\text{Cu}_{19}[(\text{OH})_{32}\text{SO}_4\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ und Spangolith $[\text{Cu}_6\text{Al}[(\text{OH})_{12}\text{SO}_4\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ in Erscheinung getreten.

Die Pb-Cu-Chloride sind mit folgenden Mineralspezies vertreten, die allesamt als große Raritäten in Waitschach zu gelten haben: Cumengeit $[\text{Pb}_{21}\text{Cu}_{20}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, Diaboleit $[\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4]$ und Pseudoboleit $[\text{Pb}_{31}\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{62}(\text{OH})_{48}]$. In den Schlacken von Lavrion sind Pb-Cu-Chloride zumindest lokal weitaus häufiger.

Als für den Fluor-Gehalt der Schlacken verantwortliche Primärphase kommt Fluorit in Betracht (ähnlich wie in Lavrion). Allerdings muss es sich um ein bei der Verhüttung zugegebenes Flussmittel gehandelt haben, da Fluorit im Hüttenberger Revier noch nicht eindeutig nachgewiesen wurde (NIEDERMAYR 1991).

Abgesehen von Lavrion sind Pb-Halogenid-Phasen auch aus anderen europäischen Schlackenvorkommen beschrieben, jedoch sind diese Phasen dort mengenmäßig eher untergeordnet. Als Beispiele seien genannt: Příbram/CZ (RÜSENBERG & PAULÍŠ 1996), wo die Pb-Halogenide Phosgenit, Laurionit und Paralaurionit auftreten, sowie weitere Bleimineralien wie Hydrocerussit, Lanarkit, Leadhillit, Plumbojarosit und Beudantit. Für die Pb- und Cu-reichen Schlacken aus dem Harz (SCHNORRER-KÖHLER 1987) wird beschrieben, dass beim Röstprozess dem Erzkonzentrat Kaliumchlorid hinzugefügt wurde, um durch Bildung von Salzsäure Kupfer aus dem Erz zu laugen (VAN DEN BERG & VAN LOON 1990); dadurch soll sich eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten einiger Chlorid-reicher Phasen in den Harzer Schlacken (insbesondere denen der Herzog-Julius-Hütte) geben. Dieser Prozess ist verwandt mit dem „chlorierenden Rösten“ bzw. dem Dötschprozess, der ungefähr in der Mitte des 19. Jh. erfunden wurde, um das Kupfer aus kiesigen Kupfererzen durch Hinzugabe von Alkali- oder Erdalkalichloriden (gewöhnlich Kochsalz oder Abraumsalze) und Wasser oder verdünnte Säure herauszulaugen. Möglicherweise wurde daher in Waitschach ebenfalls Natrium- oder Kaliumchlorid als Flussmittel verwendet.

Zinkminerale sind stark untergeordnet in der Schlacke, wenn auch insgesamt vier Spezies nachgewiesen wurden (Aurichalcit, Hemimorphit, Serpierit, Smithsonit). Als primäre Zinkmineralkomponente im verhütteten Erz kommen Sphalerit (Begleiter der Bournonit-Baryt-Vererzungen; NIEDERMAYR 1991) sowie Hemimorphit und Rosasit (Verwitterungsminerale im Eisernen Hut des Waitschacher Vorkommens, NIEDERMAYR 1991) in Frage.

Nickel als Bestandteil einer Schlackenphase wurde bislang nur in einer Probe als Fremdelement in Spuren nachgewiesen (Chalkanthit-Melanterit-Mischkristalle). Im Lagerstättenbezirk Hüttenberg ist Nickel ausschließlich an die Löllingit-ged. Bismut-Paragenese (mit Au, Ag, Co, Ni, U, As, Sb) gebunden (SCHULZ & SCHROLL 1997). Im Friesacher Revier westlich von Waitschach fand sich in einem im Glimmerschiefer aufsetzenden Sideritgang jedoch auch Sb-haltiger Gersdorffit, NiAsS („Korynit“) neben Fahlerz (Greiningstollen; HABERFELNER 1928).

Reine Mg-Sekundärphasen wie der sehr seltene Hydromagnesit sind auf den teils erhöhten Mg-Gehalt der carbonatischen Eisenerze zurückzuführen (CLAR & MEIXNER 1953). Das Element Mg wurde auch mehrfach in oxidischen und silikatischen Phasen der Schlackenmatrix nachgewiesen (z.B. in den eigenständigen Mineralien Forsterit und Monticellit).

Das Auftreten von Pyromorphit als einzigem Phosphatmineral (Sekundärbildung) ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass Pyromorphit oder Apatit im verhütteten Primärerz als sehr untergeordnete Komponente vorhanden war. Pyromorphit ist als sehr seltenes Sekundärmineral vom Felixbau des Hüttenberger Erzberges beschrieben worden (PUTTNER 1985). Obwohl Pyromorphit $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ als Formelbestandteil Cl enthält, kann es aufgrund seiner extremen Seltenheit in keinem Fall als Cl-Lieferant für die Pb-Halogenide angesehen werden.

Gehalte an Spurenelementen in drei willkürlich ausgewählten, kleinen Schlackenproben wurden durch Prof. Dr. Gerald GIESTER mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzgerät (Bruker Tracer III; Messung unter Vakuumbedingung) qualitativ untersucht. Eine dunkelgraue Schlacke mit Bleisekundärphasen in Hohlräumen enthält viel Fe, mäßig Ba, Mn, Zn und Pb, und sehr wenig Si, Al, S, K, Ca, Cu, Sr und Bi. Nicht nachweisbar waren Sb und Br. Gehalte an Cl waren nicht bestimmbar wegen Überlappung des Cl-Peaks mit dem Rh-Peak (Rh-Target). Ein Schlackenstück mit Brochantit in einem Hohlraum zeigte eine sehr ähnliche Zusammensetzung, enthielt jedoch etwas mehr Cu. Eine Schlacke mit Limonit als Verwitterungsprodukt besitzt hingegen eine deutlich abweichende (insbesondere Ba-ärmere) Zusammensetzung. Sie enthält viel S, wenig Pb, Ca und K, und sehr wenig Ba, Sr und Ga(?).

Das bemerkenswerte Auftreten von Nitraten in den Schlacken – repräsentiert durch den lokal häufigen Nitrobarit $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ (der weltweit bislang in keinem anderen Schlackenvorkommen nachgewiesen wurde) und die extrem seltene Phase $\text{Pb}_8\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_4\text{Cl}$ („UM5“) – kann durch zwei Hypothesen erklärt werden. NIEDING & FENTEN (1990), die den Nitrobarit von Waitschach erstmals beschrieben haben, geben an, dass das Nitrat aus dem „äußeren Verwitterungsbereich der Schlackenstücke“ stammt. Sie erklären die Genese durch „*Nitrierung organischer Komponenten bzw. durch Oxidierung von Luftstickstoff zu NO_3 -Ionen unter Mitwirkung von Bakterien*“. Dagegen spricht jedoch, dass nach Beobachtungen der Autoren Nitrobarit nur in bestimmten Schlackestücken der Halde Nr. 8 (MW1) auftritt und auch im Innern sehr frischer Brocken anzutreffen ist. Da REM-EDS-Untersuchungen an Anschliffen unterschiedlicher Schlackentypen praktisch

immer einen mehr oder minder hohen Gehalt an Ba-Phasen gezeigt haben, müsste man außerdem erwarten, dass Nitrobarit in der äußeren Verwitterungszone aller Schlacken auftritt – dies ist jedoch nicht der Fall. Eine zweite Hypothese, nach Ansicht der Autoren deutlich wahrscheinlicher, geht davon aus, dass beim Verhüttungsprozess als Zuschlagstoff Stickstoff-haltiges organisches Material hinzugefügt wurde, um das Aufschmelzen zu erleichtern. Es ist wohlbekannt, dass die Hüttenmeister bei der Verhüttung diverse Zuschlagstoffe ausprobiert haben.

Erwähnenswert ist, dass ein Kupfernitrat (Rouait) in einer Schlacke des ca. 5 km NNE von Waitschach gelegenen Reviers von St. Martin am Silberberg nachgewiesen wurde (KOLITSCH in NIEDERMAIR 2012).

Redoxprozesse bei der Bildung von Sekundärphasen

Der Nachweis der Blei-Thiosulfatminerale Sidpietersit $[\text{Pb}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ und Fassinaït $[\text{Pb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{CO}_3)]$ sowie der Barium-Thiosulfat-Phase $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen, dass während der Sekundärmineralbildung lokal das Sulfation ($\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}$) partiell zum Thiosulfation ($\text{S}^{6+}\text{O}_3\text{S}^{2-}$) reduziert wurde. Dies steht in Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen zum Auftreten von Thiosulfaten in Schlacken (BRAITHWAITE et al. 1993). Aus einer Schlackenhalde in Yorkshire, England, wurde kürzlich die Thiosulfat-Phase $\text{Ba}_2\text{F}_2(\text{S}^{6+}\text{O}_3\text{S}^{2-})$ beschrieben (KAMPF 2009). Diese Phase könnte theoretisch ebenfalls in der Waitschacher Schlacke auftreten.

Eine lokal reduzierende Atmosphäre erklärt auch den Nachweis des Sulfits Hannebachit $[\text{Ca}(\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und des Arsenits Tooeleit $[\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Die Sulfitphase BaSO_3 (mit S^{4+}), die von BRAITHWAITE et al. (1993) in englischen Schlacken identifiziert wurde, könnte ebenfalls in Waitschach und anderen Ba-reichen Schlacken vorhanden sein. Möglicherweise wurde sie bislang einfach übersehen – sie ist röntgenografisch schwer von Baryt zu unterscheiden, mit dem sie auch Mischkristalle bildet (BUCHMEIER et al. 1988). Die Kristallstruktur von reinem BaSO_3 ist bislang noch nicht bestimmt worden.

Nicht zuletzt zeigt auch das Auftreten von Galenit und Covellin als Sekundärbildungen in Blasenhöhlräumen, dass die reduzierenden Bedingungen lokal so weit gehen können, dass selbst reine Sulfide entstehen.

Danksagung

Herrn Peter NESCHEN, Linz, danken wir für die zur Verfügung gestellten interessanten Analyseproben (u.a. Barium-Thiosulfat-Monohydrat, Leadhillit, Wroewolfeit). Weitere Schlackenproben haben wir Herrn Josef METZGER (Niederwölz), Herrn Horst SCHABEREITER (Leoben) und Frau Ursula OPPOLZER (Wien) zu verdanken. Herrn Günter BLASS, Eschweiler/Deutschland, wird für die freundliche Mitteilung des Paralaurionit-Nachweises und weitere Hinweise gedankt, sowie für die Mitteilung von ersten REM-EDS-Analysen der Phase „UM1“. Herrn Peter KOCH sind wir für die REM-EDS-Analyse des Rhodochrosits zu Dank verpflichtet. Herr Dr. Mathias MEHOFER

(VIAS Vienna Institute for Archaeological Science) führte freundlicherweise eine REM-EDS-Analyse des Gearsutits in einem Niedervakuum-REM durch. Herr Prof. Dr. Gerald GIESTER (Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien) führte dankenswerterweise die RFA-Analysen durch, und die Datensammlung der Phase $\text{Pb}_{15.5}(\text{Al,Fe})(\text{OH})_{17}\text{Cl}_{17}$. Herrn Dr. Albert SCHEDL (GBA Wien) danken wir für die freundliche Übermittlung von Datenblättern des Bergbau-/Haldenkatasters. Der Erstautor dankt dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien (ehem. Institutsvorstand emer. Prof. Dr. Ekkehart TILLMANNs und derzeitiger Institutsvorstand Prof. Dr. Lutz NASDALA) für die Möglichkeit zur Durchführung mineralogischer Untersuchungen. Herrn Dr. Harald SCHILLHAMMER (NHMW) danken wir für die exzellenten digitalen Farbfotos. Zu Dank verpflichtet sind wir zudem den folgenden Grundbesitzern für die bereitwillige Genehmigung, Schlackenproben von ihren Grundstücken zu entnehmen: Bauer Albrecht STAUBMANN und Herrn Peter HEBENSTREIT (Hof Hebenstreit vulgo Wabnegger). Herr Alfred PICHLER, Viktring, hat uns freundlicherweise im März 2007 vor Ort einige der in seinem Buch (PICHLER 2003) beschriebenen Schlackenhalden gezeigt. Für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskripts danken wir Matthias KRISMER und Vojtěch ETTLER.

Literatur

- BINDI, L., NESTOLA, F., KOLITSCH, U., GUASTONI, A. & ZORZI, F. (2011): Fassinaite, $\text{Pb}_2^{2+}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{CO}_3)$, the first mineral with coexisting thiosulphate and carbonate groups: description and crystal structure. – *Mineralogical Magazine*, **75**: 2721–2732.
- BLOSS, G. & GRAF, H.W. (1995): Neufunde von Schlackenhalden. – *Mineralien-Welt*, **6/2**: 41–45.
- BLOSS, G., GRAF, H.W. & PICHLER, A. (1997): Sekundäre Neubildungen in Schlacken von St. Martin am Silberberg in Kärnten. – *Mineralien-Welt*, **8/5**: 42–45 & **8/6**: 54–55.
- BODENSTEIN, D., BREHM, A., JONES, P.G., SCHWARZMANN, E. & SHELDRICK, G.M. (1983): Darstellung und Kristallstruktur von monoklinem Arsen(III)antimon(III)oxid, AsSbO_3 . – *Zeitschrift für Naturforschung*, **B38**: 901–904.
- BRAITHWAITE, R.S.W., KAMPF, A.R., PRITCHARD, R.G. & LAMB, R.P.H. (1993): The occurrence of thiosulfates and other unstable sulfur species as natural weathering products of old smelting slags. – *Mineralogy and Petrology*, **47**: 255–261.
- BUCHMEIER, W., ENGELN, B. & LUTZ, H.D. (1988): Kristallstruktur von Bariumsulfitsulfat, $\text{Ba}(\text{SO}_3)_{0.3}(\text{SO}_4)_{0.7}$ bzw. $\text{BaSO}_{3.7}$. – *Zeitschrift für Kristallographie*, **183**: 43–49.
- BURNS, P.C., ROBERTS, A.C. & NIKISCHER, A.J. (1998): The crystal structure of $\text{Ca}[\text{Zn}_8(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_9$, a new phase from slag dumps at Val Varenna, Italy. – *European Journal of Mineralogy*, **10**: 923–930.
- CABRI, L.J. & SZYMAŃSKI, J.T. (1998): On the synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$: a discussion. – *Journal of Solid State Chemistry*, **137**: 353.
- CANAVAL, R. (1899): Mineralogische Mittheilungen aus Kärnten I. – *Carinthia II, Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereins für Kärnten*, **89/9**: 255–257.
- CERUTTI, G. & PREITE, D. (1995): Mineralien der etruskischen Schlacken von Baratti, Toskana. – *Lapis*, **20/4**: 13–18; 50.
- CHAUDHURI, J.N.B. & NEWESELY, H. (1993): Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. – *Canadian Metallurgical Quarterly*, **32**: 1–12.
- CLAR, E. & MEIXNER, H. (1953): Die Eisenspatlagerstätte von Hüttenberg und ihre Umgebung. – *Carinthia*, **143/63**: 67–92.

- COOPER, M.A. & HAWTHORNE, F.C. (1999): The structure topology of sidpietersite, $\text{Pb}^{2+}_4(\text{S}^{6+}\text{O}_3\text{S}^{2-})\text{O}_2(\text{OH})_2$, a novel thiosulfate structure. – *Canadian Mineralogist*, **37**: 1275–1282.
- DIEBER, K. (2007): Das Bergbauprojekt Maria Waitschach: Ein Rückblick. – *Res Montanarum*, **41**: 16–21.
- ECKSTEIN, K., REHREN, Th. & HAUPTMANN, A. (1994): Die Gewinnung von Blei und Silber. – *Der Anschnitt*, **46**: 122–132.
- ETTLER, V., ČERVINKA, R. & JOHAN, Z. (2009): Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bhutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. – *Archaeometry*, **51**: 987–1007.
- FABER, W. (1935): Die Mineralien der Bleischlacken. – *Chemie der Erde*, **10**: 67–115.
- FRANZINI, M. & PERCHIAZZI, N. (1992): I minerali delle scorie ferrifere etrusche di Baratti (Livorno). – *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie, Serie A*, **99**: 43–77.
- FRANZINI, M., PERCHIAZZI, N., BARTOLI, M.L. & CHIAPPINO, L. (1992): Baratti (LI): una nuova località mineralogica italiana analoga al Laurion. – *Rivista Mineralogica Italiana*, **1992/1–2**: 1–14 & 67–75.
- GELAUE, P., VAN KALMTHOUT, P. & REWITZER, C. (1996): Laurion – the minerals in the ancient slags. – Authors publishing, The Netherlands, 195 S.
- GOLDENBERG, G. (1990): Die Schlacken und ihre Analysen – Relikte der Metallgewinnung und Metallverarbeitung. – In: Erze, Schlacken und Metalle – Früher Bergbau im Südschwarzwald. *Freiburger Universitätsblätter*, **109**: 147–172.
- GREEN, D.I. (1987): The minerals of Meadowfoot smelter. – *UK Journal of Mines and Minerals*, **2**: 3–9.
- HABERFELNER, H. (1928): Die Eisenerzlagerstätten im Zuge Lölling-Hüttenberg-Friesach in Kärnten. – *Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch*, **76/3**: 87–114 & **76/4**: 117–126.
- HANSEN, H.C.B. (2001): Environmental chemistry of iron(II)-iron(III) LDHs (Green Rusts). – Chapter 13. In: RIVES, V. (ed.): Layered Double Hydroxides: Present and Future. pp. 413–434, New York (Nova Science Publishers).
- HEPPNER, S. (1986): Mineralsuche in Kärnten. – *Der Aufschluss*, **37**, Beilage „Aktuell“ zu Heft 3: 13–16.
- HILL, R.J. (1985): Structure of $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ by Rietveld analysis of neutron powder diffraction data. – *Acta Crystallographica*, **C41**: 998–1003.
- KAMPF, A.R. (2009): The crystal structure of $\text{Ba}_2\text{F}_2(\text{S}^{6+}\text{O}_3\text{S}^{2-})$, a natural thiosulphate weathering product of old smelting slags at the Surrender Mill, Yorkshire, UK. – *Mineralogical Magazine*, **73**: 251–255.
- KOLITSCH, U. (2012): Crystal structure of a new lead nitrate chloride and further surprises from the Pb- and Ba-rich ancient slag at Maria Waitschach, Carinthia, Austria. – M&M7, 7th Intern. Conf. on Mineralogy & Museums, Dresden, Germany, August 27–29, 2012; *Program and Abstracts Volume*, 90.
- KOLITSCH, U. & PRISTACZ, H. (2009): An orthorhombic dimorph of barstowite, $\text{Pb}_4\text{Cl}_6(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, from slags at Maria Waitschach, Austria, and Lavrion, Greece. – *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **155**: 83.
- KOLITSCH, U., BINDI, L., NESTOLA, F., GUASTONI, A., ZORZI, F. & POEVERLEIN, R. (2012a): Fassinaite, ein neues Bleimineral aus Italien, Österreich und Deutschland. – *Lapis*, **37** (1): 52–53; 62.
- KOLITSCH, U., RIECK, B., BRANDSTÄTTER, F., SCHREIBER, F., FABRITZ, K.-H., BLASS, G. & GRÖBNER J. (2012b): Neufunde aus dem altem Bergbau und den Schlacken von Lavrion. – *Lapis* (in Vorb.).

- KRAINER, K. (2003): Exkursion Hüttenberg. – 4. Symposium zur Geschichte der Erdwissenschaften in Österreich (22.–25. Oktober 2003), *Berichte der Geologischen Bundesanstalt*, **64**: 57–60.
- LAFLAMME, J.H.G., ROBERTS, A.C., CRIDDLE, A.J. & CABRI, L.J. (1995): Owensite, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, a new mineral species from the Wellgreen Cu-Ni-Pt-Pd deposit, Yukon. – *Canadian Mineralogist*, **33**: 665–670.
- LAMB, R. (1994): The formation, occurrence and discovery of new lead slag minerals. – *British Micromount Society Newsletter*, No. **37**: 2–8.
- LAPAIRE, J. & BONIFAZI, M. (1997): Un nouveau minéral des scories étrusques de Baratti (Italie). – *Minéraux et Fossiles*, **23**: 12–15.
- LLANOS, J. (1997): Synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$. – *Journal of Solid State Chemistry*, **128**: 62–65.
- LLANOS, J. & MUJICA, C. (1998): On the synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$: a rebuttal statement. – *Journal of Solid State Chemistry*, **137**, 354.
- MEIXNER, H. (1968): Neue Mineralfunde in den österreichischen Ostalpen. XXIII. – *Carinthia II*, **158/78**: 96–115.
- MEIXNER, H. (1980): Neue Mineralfunde aus Österreich, XXX. – *Carinthia II*, **170/90**: 33–63.
- MEIXNER, H. (1981): Die Minerale des Hüttenberger Erzberges in Kärnten, einschließlich seiner Umrahmung. – *Aufschluss*, **32**: 85–97.
- MORIN, G., ROUSSE, G. & ELKAIM, E. (2007): Crystal structure of tooeleite, $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new iron arsenite oxyhydroxysulfate mineral relevant to acid mine drainage. – *American Mineralogist*, **92**: 193–197.
- MÜNICHSDORFER, F. (1859): Mineral-Vorkommen am Hüttenberger Erzberge. – *Jahrbuch des Naturhistorischen Landesmuseum von Kärnten*, **4**: 115–126.
- NAVARRO, A., CARDELLACH, E., MENDOZA, J.L., CORBELLA, M. & DOMÈNECH, L.M. (2008): Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain). – *Applied Geochemistry*, **23**: 895–913.
- NIEDERMAYR, G. (1991): [Hüttenberg in Kärnten -] Gesteinsbestand und Mineralien. – *Emser Hefte*, **12/3**: 34–72.
- NIEDERMAYR, G., AUER, C., BERNHARD, F., BOJAR, H.-P., BRANDSTÄTTER, F., HABEL, M., HOLLENER, C.E., KNOBLOCH, G., KOLITSCH, U., KUTIL, B., LÖFFLER, E., MÖRTL, J., POEVERLEIN, R., POSTL, W., PRASNIK, H., PRAYER, A., PRISTACZ, jun., H., SCHACHINGER, T., STEINWENDER, C., TAUCHER, J., THINSCHMIDT, A. & WALTER, F. (2012): Neue Mineralfunde aus Österreich LXI. – *Carinthia II*, **202/122**: 123–180.
- NICKEL, E.H. (1995): Definition of a mineral. – *European Journal of Mineralogy*, **7**: 1213–1215.
- NIEDING, E. (1985): Rezente Mineralbildungen in urzeitlichen Kupferschlacken aus Österreich. – *Aufschluss*, **36**: 313–318.
- NIEDING, E. (1986): Pseudohexagonaler Goethit aus einer Schlacke von Lölling/Kärnten. – *Carinthia II*, **176/96**: 57–59.
- NIEDING, E. (1992): Nitrobarit – ein Erstfund für Österreich. – *Emser Hefte*, **13/4**: 68.
- NIEDING, E. & FENTEN, N. (1990): Nitrobarit aus einer Kärntner Eisenschlacke. – *Carinthia II*, **180/100**: 381–383.
- ORIGLIERI, M.J., DOWNS, R.T., PINCH, W.W. & ZITO, G.L. (2009): Stibioclaudete AsSbO_3 , a new mineral from Tsumeb, Namibia. – *Mineralogical Record*, **40**: 209–213.

- OTTO, H.H. (1968): Zur Kristallchemie von Verbindungen $\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. – *Naturwissenschaften*, **55**: 387–388.
- OTTO, H.H. (1975): Die Kristallstruktur von Fleischerit, $\text{Pb}_3\text{Ge}[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sowie kristallchemische Untersuchungen an isotypen Verbindungen. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, **123**: 160–190.
- PALENZONA, A., BULGARELLI, G., MARCHESE, G.B. & SELMI, P. (1996): I minerali delle scorie della Val Varenna (GE). – *Rivista Mineralogica Italiana*, **1996/2**: 175–188.
- PALENZONA, A., BULGARELLI, G., CIRIOTTI, M. & SELMI, P. (1998): Val Varenna (GE). Aggiornamento sui minerali delle scorie. – *Rivista Mineralogica Italiana*, **1998/3**: 39–41.
- PASERO, M., PERCIAZZI, N., BIGI, S., FRANZINI, M. & MERLINO, S. (1997): $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a newly discovered natural phase from Tuscany, Italy. Physico-chemical data, crystal structure, and OD character. – *European Journal of Mineralogy*, **9**: 43–51.
- PICHLER, A. (2003): Bergbau in Ostkärnten. Eine Bestandsaufnahme der noch sichtbaren Merkmale der historischen Bergbaue in Ostkärnten. – *Carinthia II*, Sonderheft **60**: 1–304.
- PREUSCHEN, E. (1976): Zum Problem des römischen Bergbaues in Hüttenberg, Kärnten. – *Archaeologia Austriaca*, **59–60**: 265–270.
- PUTTNER, M. (1985): Neufund von Pyromorphit-xx vom Hüttenberger Erzberg. – *Carinthia II*, **75/95**: 253–255.
- PUTTNER, M. (1987): Mineralien von St. Martin am Silberberg (Kärnten) und Sekundärbildungen in Schlackenhohlräumen. – *Carinthia II*, **177/97**: 149–157.
- PUZIEWICZ, J., ZAINOUN, K. & BRIL, H. (2007): Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. – *Canadian Mineralogist*, **45**: 1189–1200.
- RALPH, J. (2012): Mindat.org – Linking community data and museums. – M&M7, 7th International Conference on Mineralogy & Museums, Dresden, Germany, August 27–29, 2012; *Program and Abstracts Volume*, 62.
- RÜSENBERG, K.A. (2001): Mineralparagenesen in den Schlacken von Lavrion und ihre Entstehung. – *Aufschluss*, **52**: 25–44.
- RÜSENBERG, K.A. & PAULIŠ, P. (1996): Umbildungen und Neubildungen in den Schlackehalden der Blei- und Silberhütte von Příbram/ČR. – *Aufschluss*, **47**: 267–287.
- RUST, S.A. (1991): The Minerals of Milltown Quarry, Ashover, Derbyshire. – *UK Journal of Mines & Minerals*, No. **10**, 14–19.
- RUST, S.A. (1994): Seltene Mineralien aus dem Milltown-Steinbruch bei Ashover, Derbyshire, Großbritannien. – *Lapis*, **19/12**: 13–17; 58.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P.F. (1972): Crystal structure of devillite. – *Acta Crystallographica*, **B28**: 1182–1188.
- SCHNORRER, G. (1993): Mineralogische Notizen VI. – *Aufschluss*, **44**: 44–58.
- SCHNORRER, G. (1995): Mineralogische Neuheiten von bekannten deutschen Fundorten. – *Lapis*, **20/12**: 43–48; 62.
- SCHNORRER-KÖHLER, G. (1987): Die Minerale in den Schlacken des Harzes. – *Aufschluss*, **38**: 157–168, 181–197, 231–246, 291–300.
- SCHÜTZ, W. (1911): Das Verhalten von Bariumsulfat und Calciumsulfat gegen die wichtigeren Metallsulfide bei Gegenwart freier Kieselsäure. – *Metallurgie*, **1911**: 228–246.

- SCHULZ, O. & SCHROLL, E. (1997): 2.4.1.1.2 Sideritbezirk Hüttenberg. – In: WEBER, L. (Hrsg.): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Industrierohstoffe Österreichs: Erläuterungen zur metallogenetischen Karte von Österreich 1:500.000 unter Einbeziehung der Industriemineralien und Energierohstoffe. – *Archiv für Lagerstättenforschung*, **19**: 291–293.
- SCHULZ, O., SCHROLL, E., DIEBER, K. & FUCHS, H. (1986): Zur Frage der Sideritgenese der Lagerstätten um Hüttenberg in Kärnten. – *Carinthia II*, **176/96**: 479–512.
- SEELAND, F. (1876): Der Hüttenberger Erzberg und seine nächste Umgebung. – *Jahrbuch der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt*, **26**: 49–112.
- SILLÉN, L.G. (1942): Über eine Familie von Oxyhalogeniden. – *Naturwissenschaften*, **22**: 318–324.
- SILLÉN, L.G. & MELANDER, L. (1941): X-ray studies on the oxyhalide minerals nadorite (ochrolite) PbSbO_2Cl and ekdemite. – *Zeitschrift für Kristallographie*, **103**: 420–430.
- SIMA, I. (1998): Mallestit, $\text{Pb}_3\text{Sb}(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ein neues Mineral von einer Halde des ehemaligen Cu-Pb-Zn-Bergbaues NW des Mallestiger Mittagkogels in den Westkarawanken, Kärnten, Österreich. – *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **143**: 225–227.
- SZYMAŃSKI, J.T. (1995): The crystal structure of owensite, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, a new member of the djerfisherite group. – *Canadian Mineralogist*, **33**: 671–677.
- TROLARD, F., BOURRIÉ, G., ABDELMOULA, M., REFAIT, Ph. & FEDER, F. (2007): Fougerite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: description and crystal structure. – *Clays and Clay Minerals*, **55**: 323–334.
- UCIK, F.H. (1991): Hüttenberg in Kärnten. – *Emser Hefte*, **12/3**: 2–33.
- VAN DEN BERG, W. & VAN LOON, C. (1990): Slag minerals from the Rammelsberg, Harz Mountains, Germany. – *UK Journal of Mines & Minerals*, **8**: 18–23.
- VAN KALMTHOUT, P. (2012): De slakkenmineralen van Lavrion (Gr.) – Ontwikkelingen na 1996, inclusief een archeologische ontdekking. – *GEA*, **45/1**: 14–19.
- VIGNOLA, P., HATERT, F., MEDENBACH, O., BERSANI, D., DIELLA, V., GENTILE, P. & RISPLENDEnte, A. (2011): Chukhrovite-(Ca), IMA 2010–081. – CNMNC Newsletter No. 8, April 2011, p. 294; *Mineralogical Magazine*, **75**: 289–294.
- WEISS, A. (1981): Zur Geschichte des Bergbaues von Hüttenberg. – In: Autorenkollektiv (1981): 2500 Jahre Eisen aus Hüttenberg. Eine montanhistorische Monografie (Kärntner Museumschriften), 45–69.

