

# Organische Bildungen im Mineralreich: Pigotit aus Cornwall (GB)

von Stefan Weiß; Joy Desor; Nikita V. Chukanov & Vladislav V. Gurzhiy

Autorenadressen und Literaturhinweise finden Sie auf Seite 58

Seit seiner Entdeckung vor fast 200 Jahren blieb Pigotit ein recht seltenes und ungewöhnliches organisches Mineral, das beim Verfaulen dicker Pflanzenpolster über pleistozänen Strandkonglomeraten in Granithöhlen in Cornwall und der spanischen Region Galicien. Dieses wasserreiche Aluminium-Salz einer unbekanntes Humussäure bildet dunkelbraune bis braungelbe, harzähnliche Sinterkrusten auf zersetztem, feldspatreichem Granit.



## Die ersten Funde

... des Minerals machte der kornische Pfarrer und Naturkundler George PRIGOTT (sic!) aus der Gemeinde St. Levan nahe Porthcurno zu Beginn der 1830er Jahre (EALEY & HOWIE 2012). Das Originalmaterial beschrieb der Chemiker James F.W. JOHNSTON 1837 vor der *Royal Geological Society of Cornwall* als „Pigotit“. Reiche Vorkommen erwähnt CREIGHTON im Jahr 1894 aus mehreren Granithöhlen „zwischen Porthchapel und Porthcurnow“, als zonargebaute Krusten bis zu 7,6 cm Dicke. Analog zu den Vorkommen im nordwestspanischen Galicien begann ihre Bildung wohl schon während der bronzezeitlichen Wärmeperiode vor 5000-5800 Jahren (VIDAL-ROMANÍ *et al.* 2010). Typische Stücke aus diesen Funden gelangten in den Jahren 1893-1903 an das *Museum of Practical Geology* in London, dessen

Sammlungen später das *British Museum of National History* übernahm.

Der Mineraloge Hugo STRUNZ stellte Pigotit in seinem „*Lehrbuch der Mineralogie*“ (1978) hinter den Mellit, als „Salz einer unbekanntes Humussäure, entstanden durch Einwirkung faulender Pflanzen auf Granit“. Er gibt – analog JOHNSTON (1840) – die chemische Formel „ $4 Al_2O_3 \cdot C_{12}H_{10}O_8 \cdot 27 H_2O$ “, doch erscheint diese Summenformel hinsichtlich der Ladungsbilanz nicht ausgeglichen.

Neufunde mit typischen Pigotit-Sintern gelangten dem Erstautor im Juni 2019 gemeinsam mit Mike MERRY in einer engen, spaltenförmigen Meereshöhle

des Land's End-Granites am **Chapel Porth bei St. Levan in Cornwall** (WEIß 2019, S. 15/16: Fundpunkt 4). Diese Höhle liegt am Westrand des Porthchapel Beach (50°03'920''N/5°65'880''W) und folgt über mindestens 25 m Länge der Längsklüftung des Granits, die in Richtung SW–NO verläuft (WEIß 2019, S. 28). Über der Granithöhle lagern verfestigte Strandkonglomerate des Pleistozäns, die teils dicht mit Seegräsern bedeckt sind und an deren Unterkante zum Granit braune Wasseraustritte zu bemerken sind. Die Pigotit-Versinterung beginnt erst im hinteren, nordöstlichen Teil der höchstens 1 m breiten Höhle, nach einer durch Granitblöcke

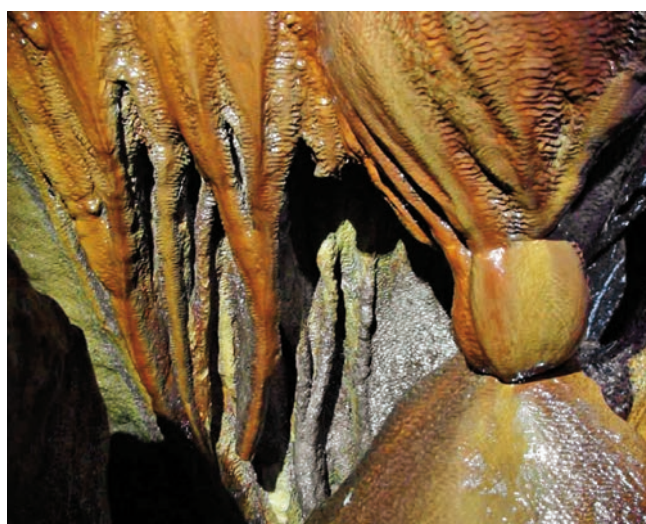


Meereshöhle im Land's End-Granit: **Auf Pigotitsuche an der Porthmeor Cove** nördlich Pendeen, Cornwall. Foto: Stefan Weiß, Juni 2019



Seite gegenüber: **Geschichteter Pigotit von St. Levan/Cornwall**, geborgen von J.W. Wetherell. Dieses und weitere Originalstücke gelangten durch Ankäufe und Schenkungen zwischen 1893 und 1903 an das Museum of Practical Geology (N<sup>o</sup> 8490, jetzt im BMNH London). Foto: Stefan Weiß

Unten links: **Ganze „Vorhänge“ aus Pigotit-Sintern** überziehen in 42 m Tiefe die Granithöhle „A Trapa“ in Galicien, NW-Spanien. Foto: Marcos Vaqueiro-Rodríguez. – Unten rechts: **Geschichteter Pigotit mit pechartigen Adern** von St. Levan, angekauft 1893 vom Museum of Practical Geology, jetzt im BMNH London. Foto: Stefan Weiß







Mögliche Quelle der Carboxylate im Pigotit: **Wilde Grasnelken zwischen dichten Seegräsern an der Atlantikküste Cornwalls.** Foto: Ukgardenphotos/Creative commons



Aluminium-Lieferant für den Pigotit: **Grobkörniger Land's End-Granit mit zahllosen Kalifeldspat-Einsprenglingen** (sie zeigen gut die magmatische Fließstruktur des Granits). Cripp's Cove bei Porthcurno. Foto: Stefan Weiß, 2019

**Orangebrauner Pigotit-Sinter auf zersetzter Granitmatrix, Stufenbreite 7 cm.** Porth Chapel bei St. Levan, geborgen im Juni 2019. Sammlung & Foto: Stefan Weiß







teilweise blockierten Engstelle, und sie beschränkte sich auf vertikale Wandpartien oberhalb 2-2,5 m Höhe, wohin die Gezeiten nur in Ausnahmefällen reichen. Der Granit ist hier 2-10 cm tief durch saure Humuswässer zersetzt, wobei eisenschüssige braune Partien entstanden. Diese Gesteinspartien tragen poröse orangebraune Sinterkrusten bis 5 mm Dicke, die von dunkelbraunen harzglänzenden Pigotit-Schichten von 1-3 mm Dicke unterlagert werden. Genau an diesem Material wurden die weiter unten beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

## Pigotit-Vorkommen in Cornwall

... sind an lange, schmale und steilwandige Meereshöhlen in besonders grobkörnigen Partien des Land's End-Granites gebunden, die sich durch zahllose große Kalifeldspat-Einsprenglinge auszeichnen.

Während die historischen Pigotitfunde ohne Gesteinsmatrix vorliegen, wurde bei der Entdeckung des neuen Materials im Juni 2019 darauf geachtet, Matrixstücke zu bergen. Weil der Pigotit sehr wasserreich ist und an trockener Luft Schrumpfungsrisse auftreten können, muß die Granitmatrix stabilisiert werden – z.B. mit Cyanoacrylat – um ein Zerfallen und Abbröckeln der oberflächlich porösen Sinterkrusten zu verhindern. Die unterlagernden

*Überlagert von verfestigten eiszeitlichen Strandkonglomeraten, dicht bewachsen mit Seegräsern:*

**Granitklippen am Porthchapel Beach** bei St. Levan. Nahe dem rechten Bildrand liegt die **Meereshöhle mit dem neu entdeckten Pigotit-Vorkommen** (rechts Mike Merry mit frisch geborgenem Material vor dem schmalen Höhlenportal).  
Fotos: Stefan Weiß, im Juni 2019



dunkelbraunen Lagen sind relativ weich (Ritzhärte nach MOHS: 2-2½) und dunkelrot kantendurchscheinend. Das Mineralpulver ist gelb. Trotz seines harzähnlichen Aussehens ist der Pigotit nicht entflammbar – ganz im Gegensatz zu Bernstein oder Mellit!

JOHNSTON stellte fest (1840) dass der in Wasser und Alkohol unlösliche Pigotit beim Erhitzen auf 300°C rund 30% Wasser abgibt; zurück bleibt eine schwarze graphitartige Substanz. Bei Rotglut an Luft verbrennt sie langsam zu einer grauen bis weißen Asche, die reich an Aluminiumoxid ist. Schon JOHNSTON vermutete (1840), dass der organische Anteil im Pigotit aus verrotteter Pflanzensubstanz in feuchten Moorgebieten stammt. Die

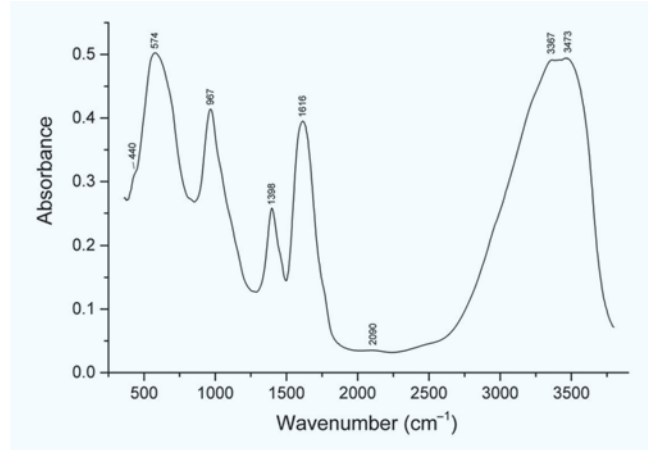
Moorwässer sickern in kluftreiche Granitpartien, wo sie Aluminiumoxid aus zersetzten Feldspäten aufnehmen. Die Substanzen werden dann an der Decke und den höheren Wänden enger Granithöhlen abgesetzt, wohin die Gezeiten nur selten reichen.

## Carbonsäuren aus Pflanzenwurzeln?

Den organischen Anteil des Pigotits bezeichnete JOHNSTON (1840) als „*Mudesous acid*“, abgeleitet aus dem Altgriechischen *mydesis*, einer „*Fäulnis durch übermäßige Feuchtigkeit*“. Er erwähnt auch, dass die Wurzeln der



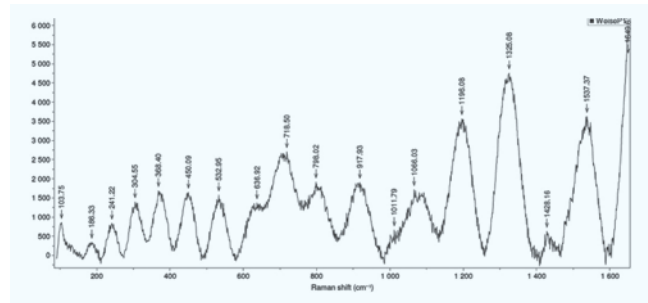
Typisch harzglänzend, mit muscheligen Bruch: Dicke dunkelbraune Pigotitschicht aus dem Gebiet von St. Levan, Cornwall. Historischer Fund von J.K. Creighton 1893, jetzt im BMNH London. Foto: Stefan Weiß



Beim Infrarot-Spektrum des Pigotits (oben) lassen sich den Wellenlängen folgende IR-Banden zuordnen: 3367+3473 = H<sub>2</sub>O; 2090 = COOH (weniger saure Carboxylgruppen ersetzen teilweise die Carboxylatgruppen COO<sup>-</sup>); 1616 = COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O; 1398 = COO<sup>-</sup>; 967 = Streckmodus für <sup>v</sup>(Si,Al)-O des Allophanoids; 574 = Streckmodus für <sup>v</sup>Al-O im Allophanoid und im Carboxylat-Salz; 440 = Flankenpeak des Allophanoids. Graphik: Nikita Chukanov

## Pigotit – neu untersucht

Das Raman-Spektrum des Pigotits zeigt zahlreiche Banden eines aromatischen Carboxylat-Salzes. Graphik: Joy Desor



lilafarbenen „Sea pink (*Statice armeria*)“ einen bräunlichgelben Farbstoff enthalten, der den Lösungen dieser „Moorsäure“ ähnelt. *Statice armeria* ist ein Synonym für die Strand-Grasnelke (*Armeria maritima*), sehr häufig auch *Gewöhnliche Grasnelke* genannt. Sie gehört zur Familie der Bleiwurzwächse (Plumbaginaceae) und ist – anders als ihr Name vermuten läßt – eben keine Nelke. Sie bevorzugt Salzwiesen und Moorgebiete nahe der Meeresküste. Sowohl den wissenschaftlichen Namen *Plumbago* als auch die deutsche Bezeichnung „Bleiwurz“ erhielt die Pflanzengruppe wegen ihrer angeblichen Heilkraft bei einer Bleivergiftung.

Im Rahmen unserer Arbeit haben wir geprüft, ob Pigotit wirklich nur ein Kohlenwasserstoff-Gemenge mit einem amorphen, anorganischen Al/

Fe-Bestandteil darstellt, wie die bisher publizierten Daten vermuten ließen. Dafür wurden die kornischen Proben vom Chapel Porth bei St. Levan mit moderner Analytik untersucht (EDX, PXRD, Infrarot- und Raman-Spektroskopie).

### Ein komplexes Aluminium-Salz

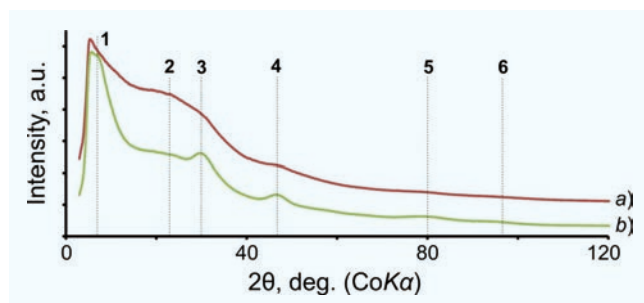
Die chemische Zusammensetzung des Pigotits (siehe die Tabelle rechts) wurde mit verschiedenen Methoden ermittelt. Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff wurden mittels Gas-Chromatographie der geglähten Substanz gemessen (Nikita CHUKANOV), die anderen Bestandteile mittels EDX-Mikrosonde (Joy DESOR).

Die Daten wurden nach zusätzlichen EDX-Messungen von Nikita CHUKANOV normalisiert:

Na	0,18
Mg	0,16
Ca	0,36
Al	11,77
Fe	0,60
Si	3,06
P	0,20
S	0,48
Cl	0,20
C	18,57
H	4,62
N	0,59
O <sup>[v]</sup>	49,52*
O <sup>[mv]</sup>	9,13*
Summe	99,44 [Gew.-%]

\*Separat gemessen: Volatiler Sauerstoff der organischen Phase O<sup>[v]</sup> und nicht volatiler Sauerstoff der anorganischen Phase O<sup>[mv]</sup>





Röntgen-Pulverdiagramme (PXRD) von Pigotit (a) und Allophan (b). Markiert sind Beugungsmaxima (1-6), die sich in den Diagrammen unterscheiden lassen; sie sind in der Peakliste unten aufgeführt. Graphik: Vladislav Gurzhiy

	Pigotit		Allophan	
	d (Å)	Peakhöhe	d (Å)	Peakhöhe
1	14,51(6)	100	14,812(14)	100
2	4,497(10)	15,42	---	---
3	3,491(6)	41,88	3,4706(9)	30,27
4	2,2330(11)	12,14	2,2456(6)	9,59
5	1,391(4)	6,64	1,3966(4)	4,11
6	1,231(6)	6,74	1,21(2)	2,25



Typischer Pigotit-Sinter auf zersetzter Granitmatrix. Stufengröße 4,5 cm (oben) und 3,5 cm (unten). Porth Chapel bei St. Levan, Fund 2019. Sammlung & Fotos: Stefan Weiß

Die Daten der IR- und Raman-Spektroskopie deuten darauf hin, dass es sich beim Pigotit um ein *fast* amorphes, **Wasser- und Aluminium-reiches Carboxylat\*-Salz des Typs Al(RCOO)<sub>3</sub> • n H<sub>2</sub>O** handelt, wobei R eine komplexe, Schwefel-haltige aromatische Baugruppe darstellt. Zusätzlich enthält Pigotit **Eisen<sup>(III)</sup>-haltigen Allophan** – (Al,Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>(SiO<sub>5</sub>) • n H<sub>2</sub>O als untergeordneten Bestandteil (s.u.).

Die Röntgenanalyse mittels Einkristall-Pulverdiffraktometrie (PXRD)\*\* ergab, dass Pigotit amorph ist, doch lassen sich einige wenige diffuse Buckel innerhalb des PXRD-Diagramms beobachten (Abbildung oben). Die detaillierte Untersuchung der PXRD-Daten des Pigotits und ihr Vergleich mit einem anderen, schwach kristallinen Al-haltigen Mineral – dem Allophan – zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Diagrammen (→Abbildung und Tabelle oben). Dabei sind höchstwahrscheinlich alle Beugungsmaxima – bis auf eines – dem

Allophan zuzuordnen; der Peak bei d~4,5 Å ist für Pigotit charakteristisch.

## Pigotit – ein Al-Carboxylat mit Allophan

Kombiniert man die chemischen Daten mit den Ergebnissen der Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie den PXRD-Daten, so handelt es sich beim Pigotit um ein Gemenge aus einer organischen Phase – ein **Carboxylat-Salz des Aluminiums** – (H<sub>5,0</sub>C<sub>3,8</sub>N<sub>0,2</sub>S<sub>0,1</sub>P<sub>0,3</sub>Cl<sub>0,3</sub>) [(COO)<sub>3</sub>Al] • 7 H<sub>2</sub>O, und einer anorganischen, **Allophan-ähnlichen Substanz** – (Ca,Na,Mg)<sub>0,2</sub>(Al,Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> • H<sub>2</sub>O, in einem Verhältnis von annähernd 2:1. Die Anwesenheit von Stickstoff und Phosphor weist auf eine biogene Herkunft des organischen Anteils hin.

Die Aluminiumgehalte des Pigotits stammen vermutlich aus zersetzten Kalifeldspat-Einsprenglingen des Gra-

nits, die Schwefelgehalte des organischen Anteils aus der Reduktion sulfatischer Wässer durch Bodenbakterien.

### Ein herzlicher Dank

... geht an Mike MERRY und Tracy WILLS (Camborne), die den Erstautor auf mehreren Touren zur Pigotitsuche begleiteten. Mike RUMSEY und Robin HANSEN (BMNH London) betreuten die Fotoarbeiten am Britischen Museum und halfen bereitwillig bei der Recherche nach historischer Literatur. Vadim LEVTEROV (*Enamine Company*, Kiew) unterstützte die ersten analytischen Untersuchungen und Aufschlußverfahren. Daten zur IR-Spektroskopie und Chemie wurden im Rahmen des staatlichen Programmes FRC PCPMC der RAS ermittelt, Projekt-No. AAAA-A19-119092390076-7.



\*Carboxylate sind Salze der Carbonsäuren; sie tragen eine oder mehrere Carboxylgruppen (-COOH).

\*\*Benutzt wurde das Einkristalldiffraktometer *Rigaku R-AXIS Rapid II*, ausgestattet mit zylindrischem Bildplattendetektor (127,4 mm Radius) in Debye-Scherrer-Geometrie (CoK $\alpha$ -Strahlung; Drehanode mit *VariMAX*-Mikrofokusoptik; 40 kV bei 15 mA und 10 min Belichtungszeit). Die Winkelauflösung des Detektors beträgt 0,045 2 $\theta$  (Pixelgröße 0,1 mm). Die Datenauswertung erfolgte mit dem Softwarepaket *Osc2Tab* (BRITVIN *et al.* 2017).