

## Pseudomorphosen einer Kombination von Goethit und einem Mangan(IV)-Mineral nach Ankerit aus einer Karstspalte der Ostalb

Von ULF THEWALT und GERDA DÖRFNER, Gerstetten

### ZUSAMMENFASSUNG

Pseudomorphosen von Goethit in Kombination mit einem Manganmineral nach Ankerit kommen, wenn auch nur selten, zusammen mit andersartigen Abscheidungen von Eisen- und Manganoxiden in Lehmfüllungen von Karstspalten der Schwäbischen Alb vor. Sie sind klein (bis ca. 0,3 mm) und leicht zu übersehen. Man erkennt sie an ihrer braunen Farbe und an ihrer meist gut erhaltenen sattelförmigen Gestalt. Sie sind mehr oder weniger hohl. Die Wände bestehen aus Goethit. Im Inneren kommen Anhäufungen blättchenförmiger Kristalle eines Manganminerals vor. Über die Bildung und die Oxidation des Ankerits kann nur spekuliert werden.

**Schlüsselwörter:** Pseudomorphosen, Oxidation, Ankerit, Goethit, Manganmineral, Karstspalten, Ostalb.

### ABSTRACT

Pseudomorphs of a combination of goethite and a manganese mineral after ankerite can be found, even if only rarely, in karst fissures of the Swabian Alb. They are small (up to ca. 0.3 mm) and easy to overlook. They can be recognized by their brown color and by their well-preserved saddle shape. They are more or less hollow. Their walls consist of goethite. The interior is partly filled by platy crystals of a manganese mineral. About the formation and the oxidation of the ankerite crystals one can only speculate.

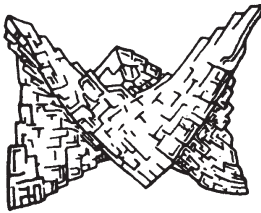
**Key words:** pseudomorphs, oxidation, ankerite, goethite, manganese mineral, karst fissures, Swabian alb.

### EINFÜHRUNG

Ankerit (in der älteren Literatur auch als Braunspat bezeichnet) und Dolomit sind Carbonate mit den idealisierten Formeln  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  bzw.  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Im Ankerit kann das Eisen teilweise durch Mangan ersetzt sein. Beide Minerale besitzen trigonale Symmetrie (Kristallklasse  $C_{3i}$ ) und bilden bevorzugt Kristalle mit der Form  $\{10\cdot1\}$  (Grundrhomboeder). Sie besitzen eine bemerkenswerte Eigenschaft: Sie können gekrümmte Kristalle bilden. Die sattelförmig gekrümmten flachen Gebilde mit  $D_{3d}$ -Symmetrie (Abb. 1) sind in vielen Mineralogie-Lehrbüchern abgebildet. Schon Quenstedt (1855: 343) hat realisiert, dass die „gekrümmten“ Gebilde „aus lauter kleineren ungefähr parallel nebeneinander gelagerten Individuen bestehen“ und bezeichnet den Braunspat als „eines der merkwürdigsten Minerale“. Es gibt mehrere Ansätze, das Phänomen der gekrümmten Flächen von Dolomitkristallen zu deuten (Kostecka 1995 und dort angegebene Literatur). Es wird

auch angenommen, dass, jedenfalls beim Dolomit, erhöhter Druck (auflastendes Gebirge) und erhöhte Temperatur bei der Bildung eine Rolle spielen (beispielsweise Merino & Canals 2011).

Beim Durchmustern von Mineral-Abscheidungen in Karstspalten der Ostalb sind wir auf Mineralgebilde gestoßen, bei denen es sich offensichtlich um Pseudomorphosen von Goethit in Kombination mit einem Manganmineral nach Ankerit handelt.



**Abb. 1.** An Dolomit und Ankerit vorkommende satelartige Kristallform (nach Godschmidt :1916: Tafel 60, Fig. 84).

#### BEOBSACHTUNGEN

Die im Folgenden beschriebenen und abgebildeten Pseudomorphosen stammen von der obersten Sohle des Steinbruchs im Waibertal bei Schnaitheim (nahe Heidenheim; Fa. Schön und Hippelein). Die Pseudomorphosen kommen in Fugen

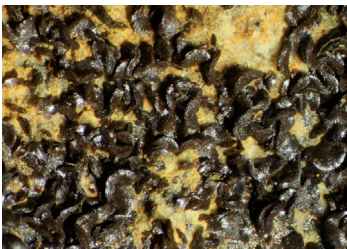


**Abb. 2.** Aufgesägter, mit Eisenoxid überkrusteter Kalkbrocken aus dem Lehm einer Karstspalte, Stellenweise haben sich Fe- und Mn-Oxide auch in porösen Randbereichen des Steins abgeschieden. Ankerit-Pseudomorphosen kommen auf den Wänden von dünnen Fugen in solchen Steinen vor. Breite des Steins 9,2 cm

von Kalksteinbrocken vor, die in den Lehmfüllungen eines Systems von Spalten (Karstspalten und Verstärkungen) eingebettet sind. Die braune Farbe des Lehms, deutet auf einen relativ hohen Gehalt an Eisenoxiden. Die Kalkbrocken sind äußerlich hellbraun bis fast schwarz. Dies ist durch krustige Abscheidungen von Fe- (und untergeordnet) Mn-Oxiden bedingt sowie durch eine Vielzahl kleiner Oxidpartikel, die in den porös gewordenen, korrodierten äußeren Bereichen der Steine auskristallisiert sind (Abb. 2). Die Dicke der Korrosionsschichten liegt im mm- bis cm-Bereich. Ganz offenbar war hier die Kalkauflösung mit der Abscheidung der Oxide chemisch gekoppelt. In und auf den Krusten sowie in Fugen der Kalkbrocken kommen auch Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit vor (THEWALT & DÖRFNER 2009). Wie die Ankerit-Pseudomorphosen sind auch diese Pseudomorphosen ziemlich klein (bis ca. 0,3 mm). Sie sind allerdings viel häufiger als diejenigen nach Ankerit und lassen sich zudem in nahezu jedem Steinbruch der mittleren und östlichen Alb finden. In den Publikationen von KUPPELS (1981) und SOBANSKI (1988), in denen Oxidabscheidungen in Karstspalten des Weißen Jura eine Rolle spielen, werden Pseudomorphosen nach Siderit und Ankerit nicht erwähnt.

Die Abb. 3 bis 6 zeigen mehrere der Goethit/Mn-Oxid-Kristalle nach Ankerit-Pseudomorphosen. Dass es sich bei den abgebildeten Mineralkörpern tatsächlich um Pseudomorphosen des behaupteten Typs handelt, muss natürlich begründet werden. Der Beweis ergibt sich aus diesen Befunden: (1) Die Gebilde enthalten Eisen und Mangan als einzige metallische Komponenten (durch EDX-Messungen bestätigt; EDX = energiedispersive Röntgen-Fluoreszenz-Mikroanalyse). (2) Die Farbe passt zu Goethit. (3) Die Morphologie passt zu sattelförmigem Ankerit.

Zum Bau der Pseudomorphosen. Sie sind nicht massiv. An aufgebrochenen Exemplaren ist zu erkennen, dass eine Kruste mit je nach Exemplar unterschiedlicher Dicke vorliegt. Laut EDX-Messungen besteht die Kruste aus Eisenoxid. Die braune Farbe deutet auf Goethit (vgl. Abb. 3). Auffallend ist die gute Erhaltung der äußeren Form der ehemaligen Ankerit-Sättel. Das Innere der Pseudomorphosen dagegen macht einen eher chaotischen Eindruck. Gebrochene Krusten lassen keine geordnete Anordnung der aufbauenden Eisenoxidkristalle erkennen. Hinweise auf die Beteiligung von Hämatit in Form kleiner ellipsoidischer Partikel, wie sie manchmal in hiesigen Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen vorkommen (Thewalt & Dörfner 2011), waren nicht zu finden. Die zentralen Bereiche sind



**Abb. 3.** Sattelförmige Pseudomorphosen von Goethit/Manganoxid nach Ankerit, Die Pseudomorphosen sitzen auf der Wand einer Gesteinsfuge. Bildbreite 3,8 mm.

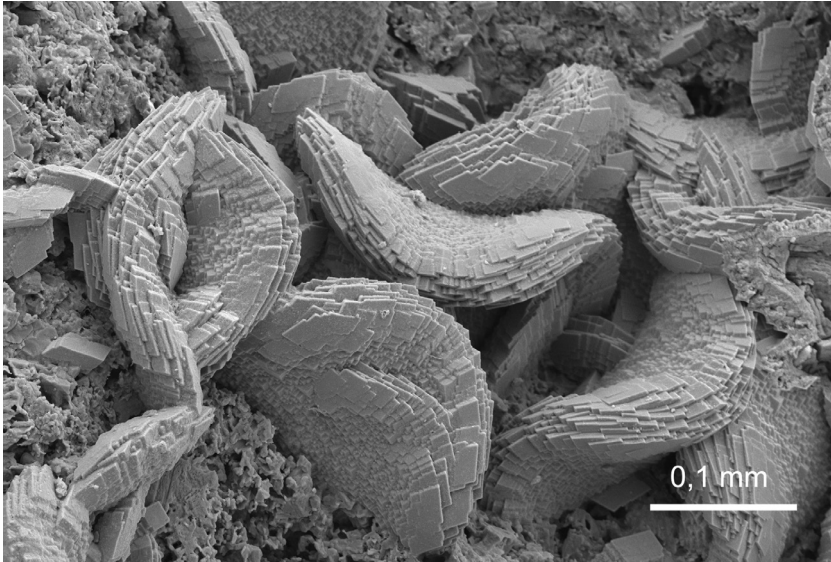


Abb. 4. Pseudomorphosen wie in Abb. 3. REM-Bild.

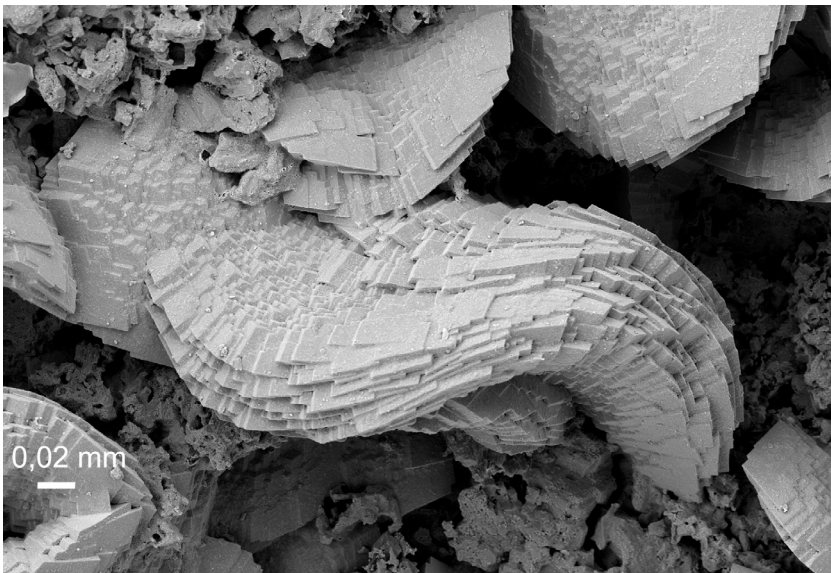
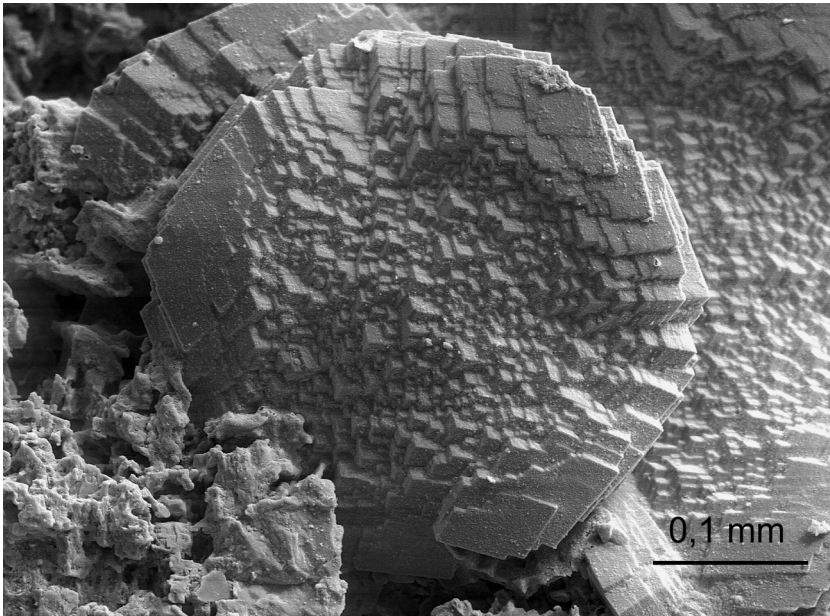


Abb. 5. Einzelne Pseudomorphose. Blickrichtung senkrecht zur  $C_3$ -Achse. REM-Bild.



**Abb 6.** Einzelne Pseudomorphose. Blickrichtung entlang der  $C_3$ -Achse. An den Höckern des Sattels sind die Subkristalle plattig ausgebildet und besonders groß. REM-Bild.

ganz oder teilweise mit Aggregaten eines aus dünnen Blättchen bestehenden Manganminerals gefüllt (Abb. 7 bis 9). Beweis mittels EDX-Messungen. Die Blättchen können relativ groß, aber auch sehr klein sein. Die Form deutet auf Ranciéit oder Todorokit, beides oxidische Mn(IV)-Minerale. Auch Füllungen, die bei mäßiger Vergrößerung kompakt aussehen, enthalten nur Mangan (und Spuren Barium) als Metalle und sind aus Blättchen aufgebaut. Dass sich im Inneren der Pseudomorphosen nur Mn-Minerale befinden und in den Krusten nur Eisenoxid (mit Spuren Mn), ließ sich an einer ganzen Reihe von Exemplaren bestätigen.

Neben den beschriebenen Pseudomorphosen mit glatter Oberfläche gibt es Pseudomorphosen, die mit einem Pelz aus Goethitnadelchen bedeckt sind (Abb. 10). Die Nadelchen stehen dabei senkrecht auf ihrer Unterlage. Es resultiert ein Muster, das die dreizählige Symmetrie des Ankerits widerspiegelt.

#### ZUR BILDUNG UND ZUR OXIDATION DES ANKERITS

Verglichen mit der Gesamtmenge an Eisenoxiden, die in den Füllungen und auf den Wänden von Karstspalten abgeschieden wurde, ist die Menge an Pseudomorphosen nach Siderit und Ankerit gering. Das relativ seltene Vorkommen und die Kleinheit der (ehemaligen) Siderit- und Ankerit-Kristalle lassen sich dadurch erklären, dass geeignete Bildungsbedingungen nicht häufig und jeweils

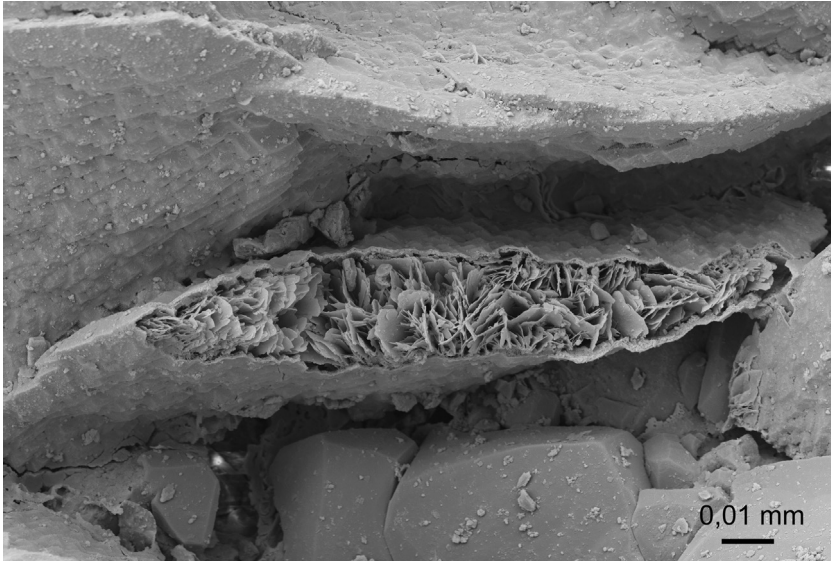


Abb. 7. Aufgebrochene Pseudomorphose mit einer relativ dünnen Kruste aus Goethit. Im Innenraum locker gepackten Blättchen eines Manganminerals. REM-Bild.

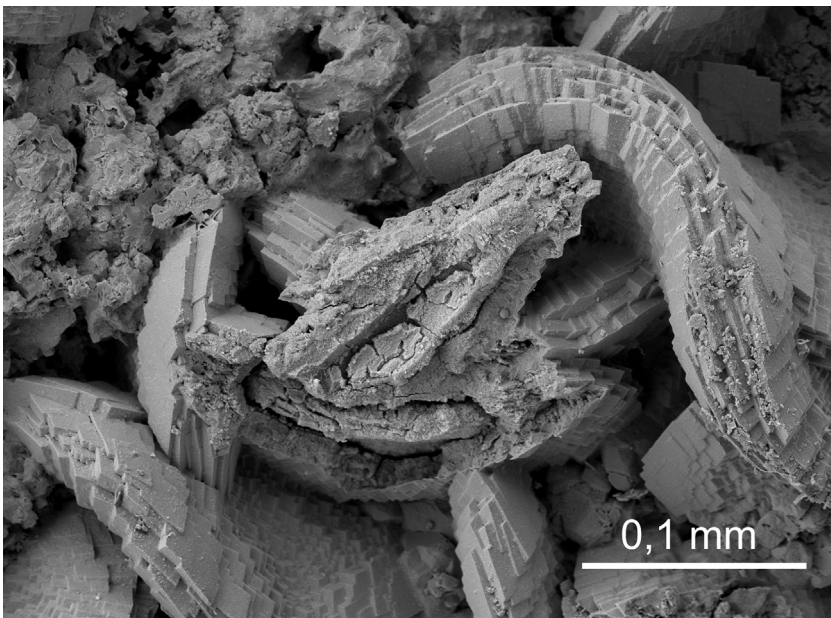
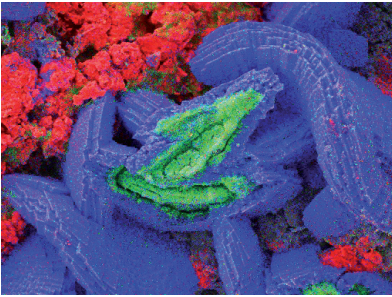
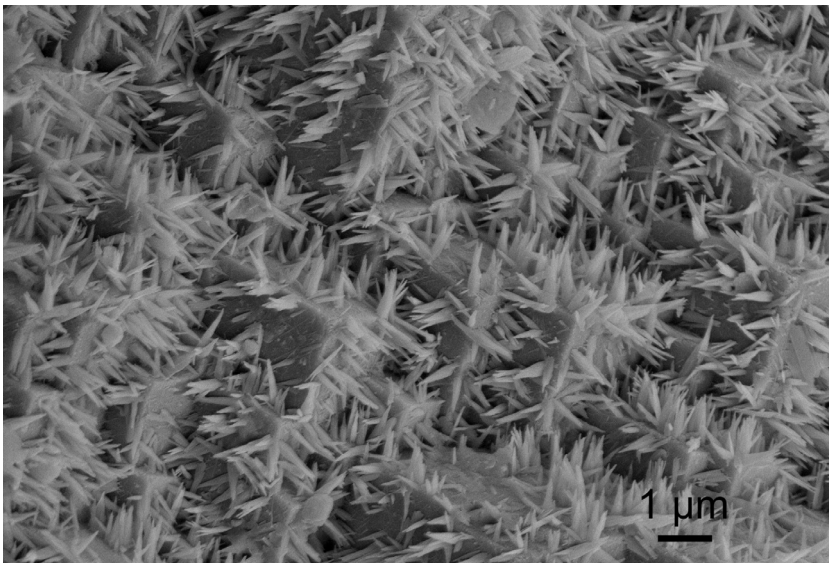


Abb. 8. Aufgebrochene Pseudomorphose mit relativ dicker Kruste. REM-Bild.



**Abb. 9.** Ergebnis eines EDX-mappings (Verteilung der per EDX analysierten Metalle auf einer Probenoberfläche) für den in Abb. 8 gezeigten Bildausschnitt; grün Mn, blau Fe, rot Ca (von Kalzit).

nur für kurze Zeit realisiert waren. Geeignete Bildungsbedingungen bedeutet: Es lag reduzierendes Milieu vor, gekoppelt mit der Verfügbarkeit von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ - sowie  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen und es musste  $\text{CO}_2$  verfügbar gewesen sein „in more than atmospheric amounts“ (GARRELS & CHRIST 1965: 201). Dass Ankerit seltener vorkommt als Siderit, dürfte mit der prinzipiell zögerlich erfolgenden Bildung von Carbonaten mit mehr als einer Kationenart (Dolomittyp) zusammenhängen. Hatte sich aber erst einmal ein solches Mineral gebildet, so war der Übergang



**Abb. 10.** Ausschnitt aus der Oberfläche einer mit Goethitnadeln überwachsenen sattelförmigen Pseudomorphose von Goethit/Mn-Oxid nach Ankerit. REM-Aufnahme. Die Nadelchen stehen senkrecht auf den an einigen Stellen erkennbaren Flächen der Subrhomboider des (ehemaligen) Ankerits. Es resultiert eine „Nadellandschaft“ mit angenäherter dreizähliger Rotationssymmetrie

in die Oxide bei Verfügbarkeit von  $O_2$  eine zu erwartende Folgereaktion. Es war also wichtig, dass Zeiten mit reduzierendem Milieu und Zeiten mit oxidierendem Milieu in den Gesteinsspalten aufeinander folgten.

Als Quelle der  $Fe^{2+}$ - und  $Mn^{2+}$ -Ionen kommen die obersten Bodenbereiche in Frage. Dort sind durch Verwitterung freigelegte schwerlösliche Fe(III)- bzw. Mangan(IV)-Oxide verfügbar und es kann Reduktion durch die Biomasse (vor allem verwesende Pflanzenreste) erfolgen. Es wird zunehmend klar, dass dabei Eisen- bzw. Mangan-reduzierende Bakterien eine wichtige Rolle spielen (KONHAUSER 2011: 67). Gelöst in eingedrungenem Wasser können die niedervalenten Kationen wandern bzw. transportiert werden und entweder unter Bildung von Feststoffen abgefangen werden (Kristallisation zu Siderit, Ankerit) oder weiterwandern bis sie auf  $O_2$ -dominierte Bereiche treffen, wo Oxidation erfolgt (Bildung von zunächst amorphen Eisen(III)-Hydroxiden und Mn(III)- oder Mn(IV)-Oxidphasen). Auch bei den Oxidationsschritten fungieren Bakterien als Katalysatoren (KONHAUSER 2011: 89). Ohne Beteiligung von Bakterien wären die Reaktionen kinetisch gehemmt.

Die Entstehung der Pseudomorphosen lässt sich wie folgt deuten: Parallel zur Eisen- und Mangan-Oxidation erfolgte ein Abtransport der  $Ca^{2+}$ - und  $CO_3^{2-}$ -Ionen via Diffusion und/oder Lösungsbewegung. Die bekanntermaßen schwerlöslichen Fe(III)- und Mn(IV)-Oxide schieden sich großenteils an Ort und Stelle ab und formten dadurch den Ausgangskristall ab. Diese Prozesse dürften so rasch abgelaufen sein, dass primär gebildete  $Fe^{3+}$ - und  $Mn^{3+}$ - (oder  $Mn^{4+}$ )-Ionen kaum Zeit zum Wegdiffundieren hatten. Den Übergang von Ankerit in Goethit beschreibt der Heidelberger Mineraloge Reinhard Blum (1843: 189) in seinen „Pseudomorphosen des Mineralreichs“, in zeitgemäßer Sprache, aber chemisch richtig, folgendermaßen: „Ankerit ..... verliert bei dieser Umwandlung alle Bestandteile bis auf das Eisenoxydul, dessen Kohlensäure ebenfalls verschwindet, und nimmt Sauerstoff und Wasser auf, um zu Eisenoxyd-Hydrat zu werden“.

Die oben beschriebene räumliche Trennung der Eisen- und Manganoxid-Kristallite innerhalb der Ankerit-Pseudomorphosen entspricht der Erfahrung, dass solche Kristallite sich gewissermaßen aus dem Weg gehen und dass keine Verbindungen entstehen, die beide Metalle enthalten. Warum und wie aber die hier realisierte Verteilung mit Mn innen, Fe außen, zustande kommt, lässt sich nicht erkennen. Für die Entstehung des erwähnten Überzugs von Pseudomorphosen mit Goethitnadeln dürfte das folgende Szenario zutreffen, bei der eine Änderung der  $O_2$ -Konzentration wesentlich ist:  $Fe^{2+}$  war in der umgebenden wässrigen Lösung verfügbar. Die  $O_2$ -Konzentration nahm zu. Das Wachstum von Goethitkristallen begann, epitaktisch gesteuert durch die Ankeritunterlage. Gleichzeitig startete der Zusammenbruch der Ankerit-Kristallstruktur. Für das geordnete Weiterwachsen der Goethitnadeln war die Natur der Unterlage dann aber nicht mehr wichtig. Das Material der Nadeln stammt somit nicht aus dem ehemaligen Ankerit, sondern aus der umgebenden wässrigen Lösung.



**DANK**

Unser Dank geht an Herrn Prof. Dr. PAUL WALTER, Bereich Elektronenmikroskopie der Universität Ulm, der uns die Rasterelektronenmikroskope zugänglich machte, sowie an die Betreiber der besuchten Steinbrüche für ihre Unterstützung.

**LITERATUR**

- BLUM, J. R. (1843): Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, 378 S., Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagshandlung).
- GARRELS, R. M. u. C. L. CHRIST (1965): Solutions, Minerals, and Equilibria. – 450 S.; San Francisco (Freeman, Cooper & Company).
- GOLDSCHMIDT, V. (1916): Atlas der Krystallformen, Bd. 3, Bildband, Heidelberg (Carl Winters Universitätsbuchhandlung).
- KONHAUSER, K. O. (2007): Introduction to Geomicrobiology, 425 S., Malden, Massachusetts (Blackwell Publishing company).
- KOSTECKA, A. (1995): A model of orientation of subcrystals in saddle dolomite. – Journal of Sedimentary research **A65**, 332–336.
- KUPPELS, I. (1981): Die Karstspalten der Schwäbischen Alb als Leitformen für die Morphogenese, Kölner geographische Arbeiten, Heft 39; Geographisches Institut der Universität zu Köln im Selbstverlag.
- MERINO, E. u. CANALS, A. (2011): Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: Self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. – American Journal of Science, **311**, 573–607.
- QUENSTEDT, F. A. (1855): Handbuch der Mineralogie, 728 S.; Tübingen (Verlag der Laupp'schen Buchhandlung).
- SOBANSKI, R. (1988): Geologie und Geochemie tertiärer Verwitterungsprodukte in NO Bayern. –; Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften an der Universität Hamburg.
- THEWALT, U. u. DÖRFNER, G. (2009): Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen von der Ulmer Alb. – Jahreshefte der Gesellschaft für Naturkunde in Württemberg, **165/1**: 61–72.
- THEWALT, U. u. DÖRFNER, G. (2011): Beiträge zur Mineralogie der Ulmer Gegend. – Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen geologischen Vereins, Neu Folge, **93**: 149–197, Stuttgart.

Anschriften der Autoren:

Dr. ULF THEWALT: Geislinger Weg 16, 89547 Gerstetten  
e-mail: ulf.thewalt@gmail.com.

Dipl.-Ing. (FH) GERDA DÖRFNER, Geislinger Weg 16, 89547 Gerstetten  
e-mail: gerda.doerfner@gmail.com.

