

## Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen von der Ulmer Alb

Von ULF THEWALT UND GERDA DÖRFNER, Gerstetten

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Bereich der Ulmer Alb kommen Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen vor. Chemisch noch intakten Siderit haben wir nicht angetroffen. Die ursprünglichen Sideritkristalle waren entweder epitaktisch auf Kalzitkristallen gewachsen oder sie besiedelten einzeln oder als Krusten Fugenwände im Weissjurakalk und Fugenwände in Kalzit-Konkretionen aus dem Lehm von Karstspalten. Sie treten gelegentlich auch als Bestandteil von Fe-Mn-Oxidkrusten auf, die sich in Karstspalten abgeschieden haben. Der Durchmesser der ehemaligen Sideritkristalle übersteigt selten 0,3 mm. Besonders die epitaktisch auf Kalzit vorliegenden Pseudomorphosen stellen sich bei geeigneter Vergrößerung als Haufwerke von Goethitkriställchen dar. Bei der Bildung der Sideritkristalle müssen (kurzfristig?) besondere Eh-pH-Bedingungen geherrscht haben (reduzierendes Milieu, Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub>). Bei normalerweise in der hiesigen Gegend vorliegenden Bedingungen geht Fe<sup>2+</sup> offenbar direkt in schwerlösliche Fe(III)-Oxidhydroxide über.  
**Schlüsselwörter:** Pseudomorphosen, Goethit, Siderit, Ulmer Alb

### ABSTRACT

Goethite after siderite pseudomorphs can be found in the area of the Ulm Alb, South Germany. Unaltered siderite, however, has not been observed. The original siderite crystals have grown epitactically on calcite crystals or have grown in cavities of the upper jurassic limestone or in calcite concretions from carst fissures. Occasionally pseudomorphs can be found as constituents of Fe-Mn-oxide crusts deposited in carst fissures. The pseudomorphs are usually smaller than 0.3 mm in diameter. Especially pseudomorphs epitactically sitting on calcite crystals consist of small statistically oriented goethite crystals as can be seen under a SEM. The formation of siderite requires strongly reducing conditions and availability of CO<sub>2</sub>. In general such conditions are not met in our area and the available Fe<sup>2+</sup>-cations are transformed directly to Fe(III) oxidehydroxides.

**Keywords:** pseudomorphs, siderite, goethite, Ulm Alb

### 1. EINFÜHRUNG

Verglichen mit anderen Regionen Süddeutschlands hat die Schwäbische Alb nur wenige Mineralarten zu bieten. Dem kann man durchaus etwas Positives abgewinnen: Interessiert man sich für regionale Mineralogie, so hat man vergleichsweise viel Zeit, um sich mit den einzelnen Mineraltypen zu befassen. Dieses sich „genauer mit Hiesigem“ Befassen ist auch in der neu konzipierten, im Januar 2008 eröffneten mineralogischen Abteilung des Naturkundemuseums Ulm realisiert. Für das Mineral Goethit, FeO(OH), beispielsweise ist eine ganze Vitrine bereitgestellt.

Siderit,  $\text{FeCO}_3$  wurde unseres Wissens bisher nicht im Weißen Jura der Schwäbischen Alb registriert. Siderit hat es jedoch gegeben, denn mehrfach haben wir Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit gefunden. Die hiesigen Pseudomorphosen sind wegen ihrer Kleinheit leicht zu übersehen. Daher kommt es wohl, dass sie bisher nicht beschrieben worden sind. Jedenfalls haben wir keine entsprechenden Angaben in der Literatur gefunden. Wir nehmen an, dass solche Pseudomorphosen nicht auf die hiesige Gegend beschränkt sind, sondern vielerorts gefunden werden können, vorausgesetzt, man schaut genau hin.

## 2. VORKOMMEN UND ERSCHEINUNGSBILD DER PSEUDOMORPHOSEN

Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen kommen in mehreren Steinbrüchen im Großraum Ulm vor. Eigenartig ist, dass die ehemaligen Sideritkristalle alle ziemlich klein waren. Die maximale Größe liegt bei 0,3 mm (größter Durchmesser). Die Farbe der Pseudomorphosen ist hell- bis tiefbraun – manchmal mit einem Stich ins Rote. Bezüglich Glattheit der Oberfläche, Kompaktheit im Inneren und der Größe der aufbauenden Goethitkristalle unterscheiden sich die Pseudomorphosen voneinander. Im Folgenden stehen die Beobachtungen im Vordergrund, die den aufgelassener Steinbruch im Tal der Kleinen Lauter bei Ulm (GK R 3565927 H 5366612) betreffen. In diesem Steinbruch treten die Pseudomorphosen in besonderer Vielfalt auf.



**Abb. 1.** Massenkristallinat von ehemaligen Sideritkristallen. Die Kristalle sind grossenteils miteinander verwachsen. Der begleitende Lehm wurde durch Ultraschallbehandlung entfernt. Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm. Die Bildbreite entspricht 3,8 mm.

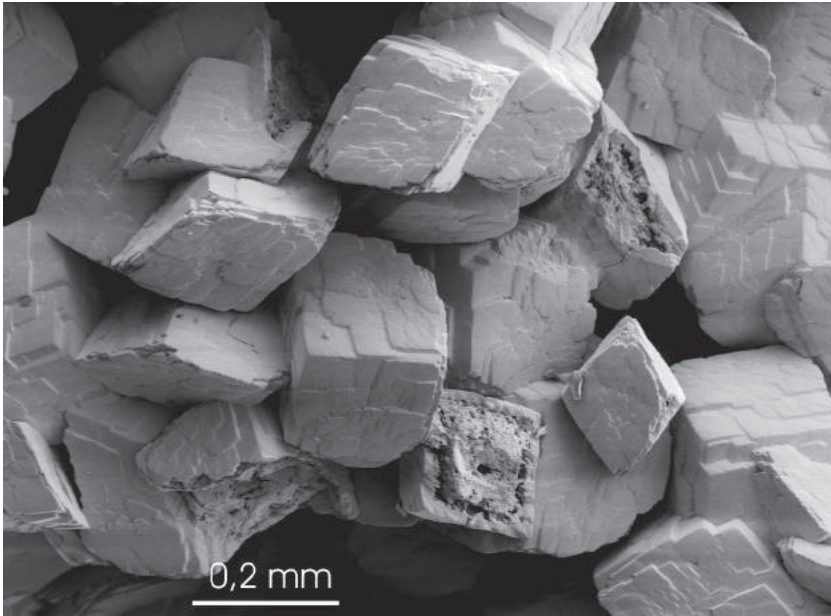


Abb. 2. Material von Abb. 1 bei höherer Vergrößerung.

(a) Pseudomorphosen, die auf Wänden von Spalten im Weißjurakalk oder als Haufwerke in Spalten vorkommen. Die Pseudomorphosen aus den Haufwerken sind meist durch Tonminerale verklebt. Sie besitzen eine stufige Oberfläche (Abb. 1 u. 2). Das Wachstum der zugrunde liegenden Sideritkristalle wurde offenbar durch die Anwesenheit der Tonmineralpartikel gestört. Die Gestalt der Peaks in Röntgen-Pulverdiffraktogrammen deutet auf eine geringe Ausdehnung der kohärent streuenden Kristallitbereiche hin (Abb. 11).

(b) In Kalzitkonkretionen vorliegende Pseudomorphosen

Entsprechende Konkretionen kommen im Lehm einiger Karstspalten vor. Der Lehmgehalt der Konkretionen ist hoch. Der radialstahlige durch die Kalzitkristallisation bedingte Bau ist jedoch häufig zu erkennen. Solche Konkretionen (Durchmesser bis zu mehreren Dezimetern) weisen in ihrem Inneren häufig Klüfte auf, deren Wände mit Kalzit, oxidischen Manganmineralen und feinkristallinem Goethit überzogen sind. In einigen Konkretionen aus dem Steinbruch im Kleinen Lautertal kommen zusätzlich Überzüge aus Pseudomorphosen ehemaliger Sideritkristalle vor (Abb. 3). Solche Pseudomorphosen weisen fast immer glatte Oberflächen auf (Abb. 4). Aufgebrochene Exemplare machen einen kompakten Eindruck.

(c) epitaktisch auf Kalzitkristallen entstandene Pseudomorphosen.

Als einzige Kristallform zeigen die ehemaligen Sideritkriställchen die Form  $\{10.1\}$  (bei „morphologischer“ Aufstellung). Die dreizähligen Achsen von Wirt und



Abb. 3. Kluftwand einer Kalzitkonkretion, bedeckt mit Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit. Die hellen Bezirke bestehen aus Kalzit. Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm; Die Bildbreite entspricht 3,6 cm.

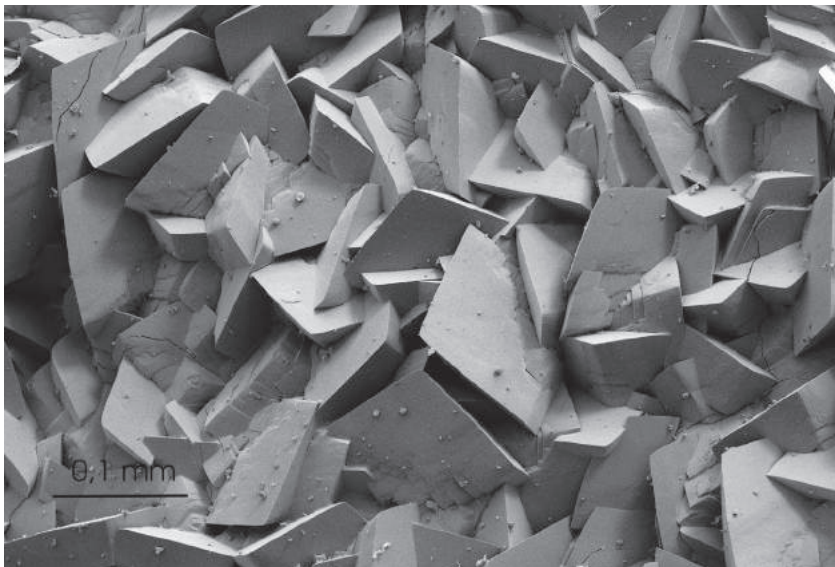


Abb. 4. Material von Abb. 3 bei höherer Vergrößerung.

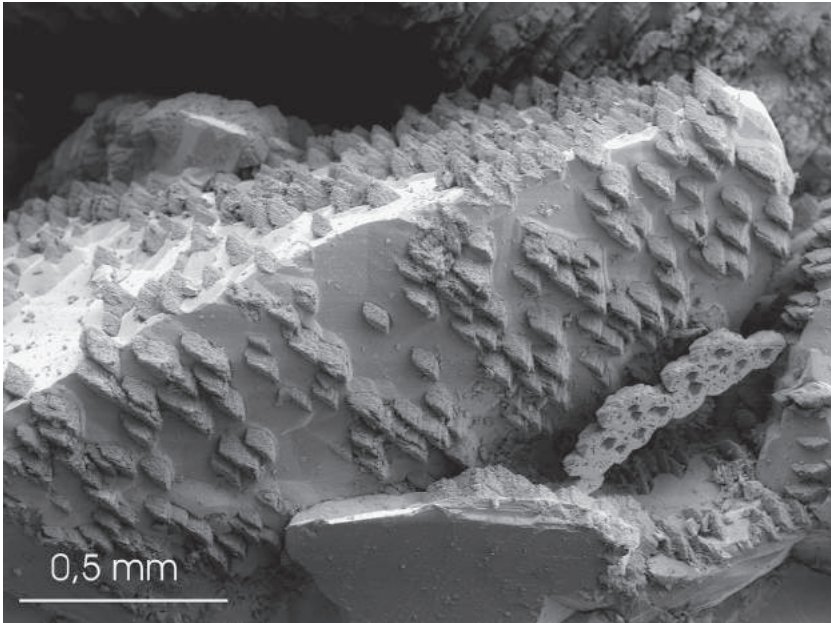


Abb. 5. Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit, epitaktisch auf Kalzitkristallen gewachsen. Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm.

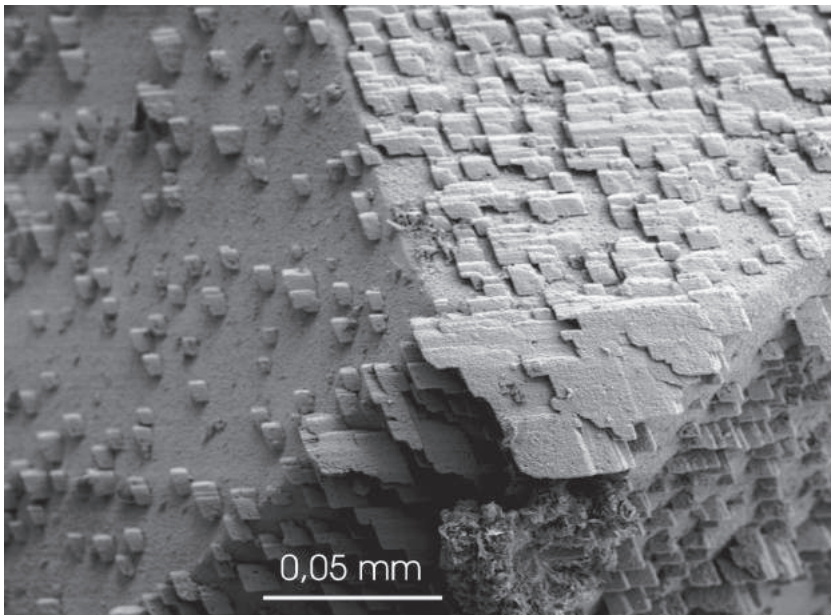
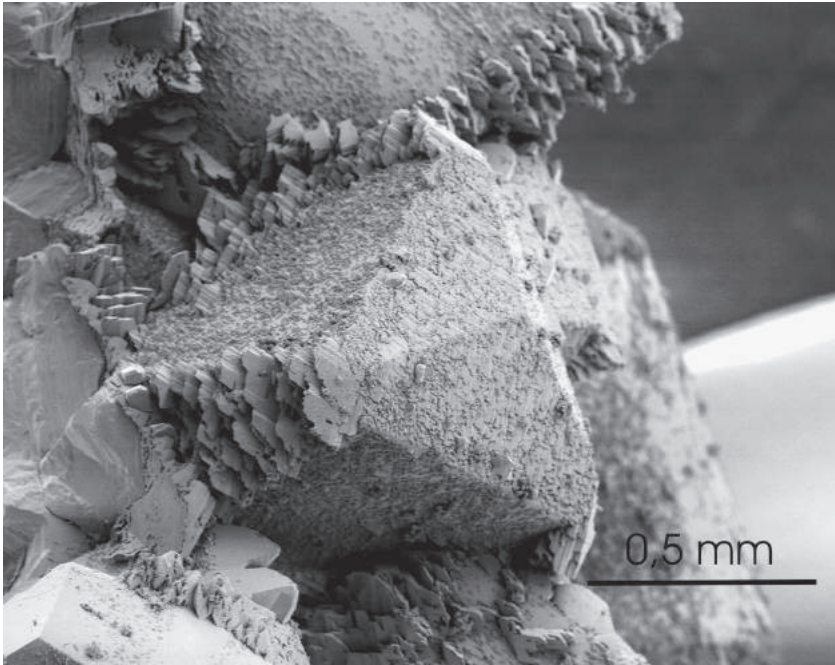
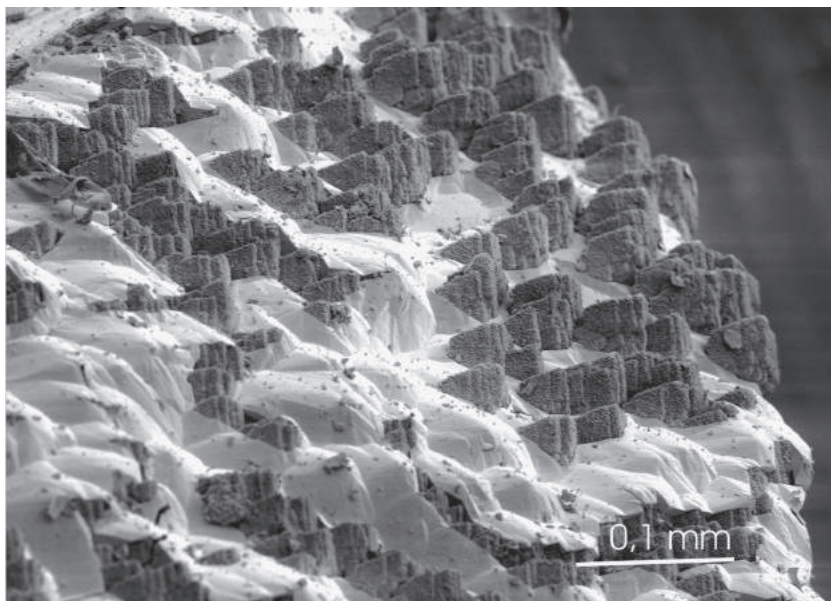


Abb. 6. Kalzitkristalle mit aufsitzenden unsymmetrisch gewachsenen ehemaligen Siderit-Kristallen; Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm.

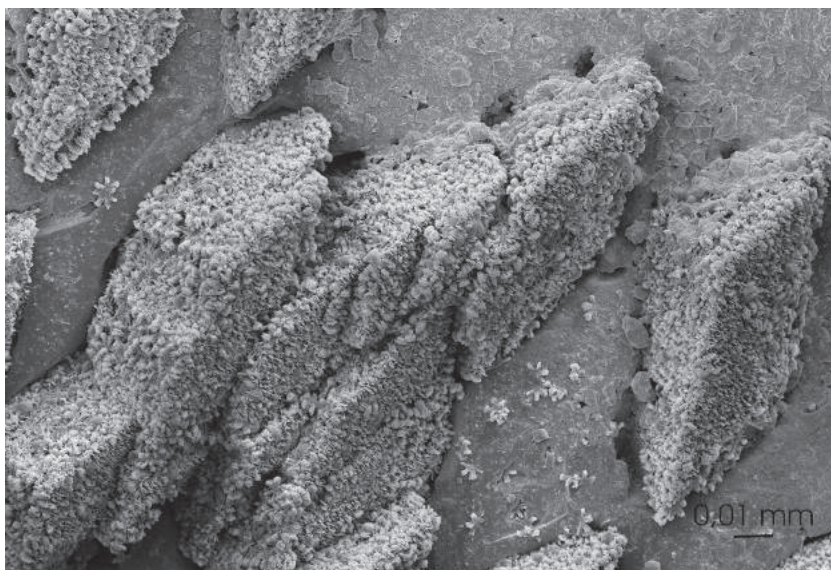


**Abb. 7.** Das ehemalige Sideritkristallinat ist bevorzugt im Bereich von Kanten der Kalzitunterlage entwickelt; Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm.

Gast sind parallel orientiert. Die Sideritkriställchen gehen formal durch Parallelverschiebung auseinander hervor (Abb. 5). Neben (ehemaligen) Siderithomboedern beobachtet man auch parallel zueinander gestapelte dachziegelartig geformte Gebilde, die durch unsymmetrisches Wachstum aus Siderithomboedern hervorgegangen sind (Abb. 6). Diese chaotisch anmutende Art des Wachstums tritt besonders an den Kanten steiler Kalzitomboeder auf (Abb. 7). Die Kalzitunterlage für die ehemaligen Siderite ist meistens eben. Es kommt aber auch vor, dass  $\text{CaCO}_3$ -Lösungs-Kristallisations-Prozesse zur Bildung von „Hügel-landschaften“ führten (Abb. 8). Wenn die  $\text{CaCO}_3$ -Ablagerung geordnet weiterlief, entstanden Kalzitkristalle, in denen symmetrisch angeordnete Sideritpseudomorphosen gewissermassen frei schweben. Entsprechende Beispiele kommen – wenn auch selten – im Steinbruch im Kleinen Lautertal vor. Die epitaktisch auf Kalzitkristallen sitzenden Pseudomorphosen weisen in den meisten Fällen eine raue Oberfläche auf. Von Kristallflächen kann man eigentlich gar nicht sprechen. Bei hoher Vergrößerung erkennt man, dass die Pseudomorphosen aus einem Haufwerk von nadeligen und blättchenförmigen Goethitkristallen bestehen (Abb. 9).



**Abb. 8.** Bedingt durch Auflösung/Kristallisation hat die Kalzitunterlage der Pseudomorphosen ein hügeliges Relief bekommen. Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm.



**Abb. 9.** Die ehemaligen Sideritkristalle bestehen jetzt aus einer Vielzahl von Goethitkristallen; Herkunft: Steinbruch im Kleinen Lautertal bei Ulm.



**Abb. 10.** Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit. Sie sind Bestandteil einer Fe-Mn-Oxidkruste auf einen Jurakalkbrocken aus dem Lehm einer Karstspalte. Herkunft oberste Sohle des Steinbruchs der Fa. Schön und Hippelein im Waibertal bei Heidenheim-Schnaitheim; oberste Sohle, nördlicher Abbaubereich (R: 3586975, H: 5401112); Die Bildbreite entspricht 2,8 mm.

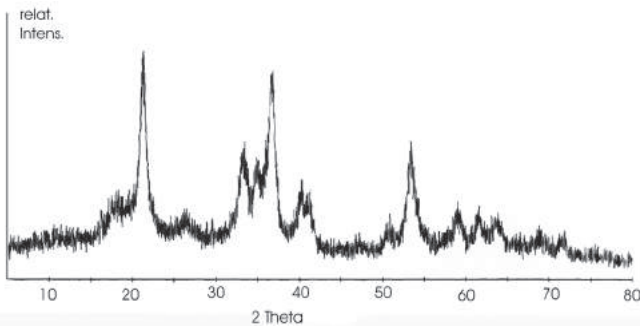
(d) Es gibt einen einen weiteren Typ von Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen, der uns allerdings nicht im Steinbruch im Kleinen Lautertal begegnet ist. Es handelt sich dabei um Rasen von Pseudomorphosen, die sich zusammen mit derben Goethitkrusten auf Kalkbrocken abgeschieden haben. Entsprechende Kalkbrocken kommen im Lehm von Karstspalten vor (Abb. 10).

### 3. ZUR IDENTITÄT DER PSEUDOMORPHOSEN

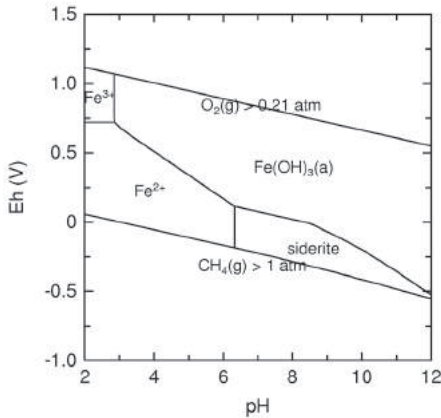
Daß tatsächlich Goethit nach Siderit-Pseudomorphosen vorliegen, ergibt sich aus Folgendem:

(1) Die Morphologie der Objekte stimmt mit der von Siderit überein (Rhombeder {10.1}; vgl Abbildungen bei Niggli (1927: 87)). (2) Die Gebilde kommen epitaktisch gewachsen auf Kalzitkristallen vor. Derartiges funktioniert bei Carbonaten nur, wenn gleichartige Kristallstrukturen vorliegen. Dies ist bei dem Paar Kalzit/Siderit erfüllt. Daß die Gebilde jetzt aus Goethit bestehen, ergab sich via Roentgenpulverdiffraktometrie an mehreren Proben (Abb. 11). Bei einigen kam untergeordnet auch Lepidokrokit und Hämatit vor. Denkbar ist, daß Ankerit (statt Siderit) das Primärmineral war: Argumente dagegen s. Abschnitte 5 und 6.





**Abb. 11.** Röntgen-Pulverdiagramm des Materials von Abb. 1; gemessen mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Sämtliche Peaks gehören zu Goethit.



**Abb. 12.** Eh-pH-Diagramm, das die Stabilitätsfelder von Siderit und metastabilem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zeigt. Letzteres steht hier stellvertretend für die diversen  $\text{Fe}(\text{III})$ -Oxidhydroxide; gerechnet für  $T = 15^\circ\text{C}$  und  $p(\text{CO}_2) = 10^{-2.5}$  atm mit dem Programm PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) und gezeichnet mit dem Programm PHREEPLOT (KINNIBURGH & COOPER 2009).

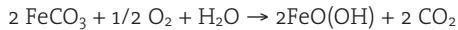
#### 4. ZUR BILDUNG DES SIDERITS

Das Auftreten von Siderit „is indicative of strongly reducing conditions and the presence of  $\text{CO}_2$  in more than atmospheric amounts“ (GARRELS & CHRIST 1965: 201). Dies wird illustriert durch das in Abb. 12 gezeigte Eh-pH-Diagramm. Es ist davon auszugehen, daß die zur Sideritbildung benötigten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen aus den oberen Bodenschichten stammen. Dort werden sie unter Mithilfe von Bakterien durch Reduktion aus allgegenwärtigen oxidischen  $\text{Fe}(\text{III})$ -Verbindungen frei gesetzt. Als Reduktionsmittel fungiert verrottende Biomasse (CORNELL & SCHWERTMANN 1996: 398). Durch eindringendes Regenwasser werden die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in

Gesteinsspalten und in Lockersedimenten von Karstspalten abtransportiert, eventuell in komplexierter Form. Auch gegenüber elementarem Sauerstoff fungiert das organische Material als Reduktionsmittel: Dabei gebildetes  $\text{CO}_2$  (bzw.  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ ) wird ebenfalls von durchlaufendem Wasser mitgenommen. Nur wenn bzw. nur solange der Gehalt dieses Wassers an gelöstem Sauerstoff gering ist, kann sich kristallines Fe(II)-Carbonat bilden. Andernfalls erfolgt Rückoxidation der gelösten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen und es scheidet sich Goethit oder eine Vorstufe ab. Diese Art der Goethitbildung ist offenbar der „Normalfall“ für die hiesige Gegend. Die Sideritkristalle, deren Pseudomorphosen jetzt vorliegen, haben sich wohl unter besonderen (klimatischen?) Bedingungen, lokal und zeitlich begrenzt, gebildet. Die Frage, ob Siderit eine Rolle bei der Bohnerzbildung gespielt hat, liegt nahe. EICHLER, der im Rahmen seiner Dissertation die Bohnerze bearbeitete, fand jedenfalls keine Hinweise dafür (EICHLER 1961: 103).

### 5. ZUR OXIDATION DES SIDERITS

Die Umwandlung von Siderit in Goethit lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:



Dabei erfolgt eine totale Umstrukturierung der Kristallsubstanz: Pro Fe-Atom wird ein  $\text{CO}_2$ -Molekül (oder ein davon abgeleitetes Anion) abgegeben und ein neues O-Atom eingebaut. Die Kristallstrukturen von Edukt und Produkt können daher keine geometrische Verwandtschaft aufweisen. Dies entspricht dem Befund, dass das Volumen ehemaliger Siderite von einer Vielzahl von unterschiedlich orientierten Goethitkristallen ausgefüllt wird; vgl. Abb. 9. Ihre Anordnung weist offensichtlich keinen Zusammenhang mit der Symmetrie des ursprünglichen Sideritkristalls auf.

Der Reaktionsmechanismus der Siderit  $\rightarrow$  Goethit-Umwandlung ist nicht bekannt. Zum möglichen Ablauf s. DUCKWORTH & MARTIN (2004). McMILLAN & SCHWERTMANN (1998) untersuchten den Übergang von „Sideritovoiden“ (länglich rundliche Sideritpartikel, die in mooriger Umgebung vorkommen; Längsausdehnung  $\leq 5 \mu\text{m}$ ) zu Goethit. Da die entstandenen Goethitpartikel so aussehen wie die Sideritovoide, sprechen die Autoren pauschal von einem „pseudomorphism by goethite of the siderite ovoids“. Details bleiben ungeklärt. Zurück zu unseren Sideriten. Die Oxidation der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen muss schnell nach ihrer Freisetzung aus dem Sideritmaterial erfolgt sein. Andernfalls wären sie aus dem Bereich ihres Siderit-Heimatkristalls wegdiffundiert und es wäre nicht zur Bildung einer Pseudomorphose gekommen. Mit anderen Worten: Die Geschwindigkeit der  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Oxidationsreaktion muss groß im Vergleich zur Geschwindigkeit des Auflöserns von Siderit gewesen sein.

Siderit und Goethit besitzen unterschiedliche Molvolumina: 30,49 bzw. 20,66  $\text{cm}^3$  (berechnet aus Molmassen und Dichten). Die Volumenreduktion um 32 Volumenprozent manifestiert sich in der mehr oder weniger stark entwickelten

Porosität der Pseudomorphosen; vgl. Abb. 8 und 9. Das Ausmaß der beobachteten Volumenreduktion gibt einen Hinweis darauf, daß das Primärmineral Siderit und nicht Ankerit,  $\text{CaFe}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{CO}_3)_2$ , war. Im Falle von Ankerit wäre die Volumenänderung nämlich erheblich größer. BLUM (1843:189) drückt dies so aus: Es „bleibt gleichsam nur ein Skelett von Eisenoxyd-Hydrat zurück, während das Uebrige verschwindet“.

Zur Größe bzw. Kleinheit der ehemaligen Sideritkristalle: Dass die Kristalle in allen beobachteten Fällen  $\leq 0,3$  mm waren, hängt möglicherweise damit zusammen, dass die reduzierenden Bedingungen, die zu ihrem Wachstum nötig sind, nur während jeweils kurzer Zeitspannen herrschten.

## 6. ZUR EPITAXIE VON SIDERIT AUF KALZIT

Siderit besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Kalzit; Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Gitterkonstanten sind mit  $a = 4,69$ ,  $c = 15,37$  Å allerdings deutlich kleiner als die von Kalzit ( $a = 4,99$ ,  $c = 17,06$  Å). Es ist eigentlich erstaunlich, dass diese Diskrepanz dem epitaktischen Wachstum keinen Abbruch tat. Eine denkbare Erklärung: Nur über wenige Identitätsperioden hin dirigierte die Kalzitunterlage das Wachsen des Sideritkeims. Dann war dieser groß genug, um auf eigene Faust entsprechend der aufgeprägten Orientierung weiterzuwachsen. Denkbar ist auch, dass während der Startphase des Wachstums  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in den Kristall eingebaut wurden, wodurch seine Gitterkonstanten denen von Kalzit ähnlicher wurden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß auch Ankerit (= Braunspat) epitaktisch auf einer Kalzitunterlage wachsen kann. So berichtet QUENSTEDT (1860: 112) über „Dreikanter vom Kalkspath, die mit kleinen sattelförmigen Rhomboedern von Braunspath überzogen sind ...“ von der Grube Wenzel bei Wolfach im Schwarzwald. Da die in der hiesigen Gegend vorkommenden Pseudomorphosen allerdings nie sattelförmig aussehen, war ihr Ausgangsmineral wohl nicht Ankerit.

## DANK

Herrn G. SCHENK, Ulm, danken wir für die Photographien zu Abb. 1, 3 und 10.

Den Betreibern der aufgeführten Steinbrüche danken wir für die Erlaubnis, die Steinbrüche besuchen zu dürfen.

## LITERATUR

BLUM, J. R. (1843): Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, 378 S.; Stuttgart (SCHWEIZER-BART'sche Verlagshandlung).

CORNELL, R. M. u. U. SCHWERTMANN (1996): The Iron Oxides, 573 S. Weinheim (VCH Verlagsgesellschaft).

DUCKWORTH, O. W. u. S. T. MARTIN (2004): Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 607–621.

EICHLER, J. (1961): Mineralogische und geologische Untersuchungen von Bohnerz in Baden-Württemberg, besonders der Vorkommen bei Liptingen, Kreis Stockach. – Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen 97: 51–111.

- GARRELS, R. M.** u. **C. L. CHRIST** (1965): *Solutions, Minerals, and Equilibria*, 450 S., San Francisco, California (FREEMAN, COOPER & Company).
- KINNIBURGH, D. G.** u. **D. M. COOPER** (2009): PHREEPLOT, Creating graphical output with PHREEQC, beta-Version. – <http://www.phreeplot.org>.
- McMILLAN, S. G.** u. **U. SCHWERTMANN** (1998): Morphological and genetic relations between siderite, calcite and goethite in a Low Moor Peat from southern Germany. – *European Journal of Soil Science* 49: 283–293.
- NIGGLI, P.** (1927): *Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie*, 300 S., Berlin (Verlag von Gebrüder BORNTÄGER).
- PARKHURST, D. L.** u. **C. A. J. APPELO** (1999): PHREEQC, A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U. S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- QUENSTEDT, F. A.** (1860): *Epochen der Natur*, 853 S., Tübingen (Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung).

Anschriften der Autoren:

DR. ULF THEWALT  
Geislinger Weg 16  
D-89547 Gerstetten  
E-mail: ulf.thewalt@googlemail.com

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