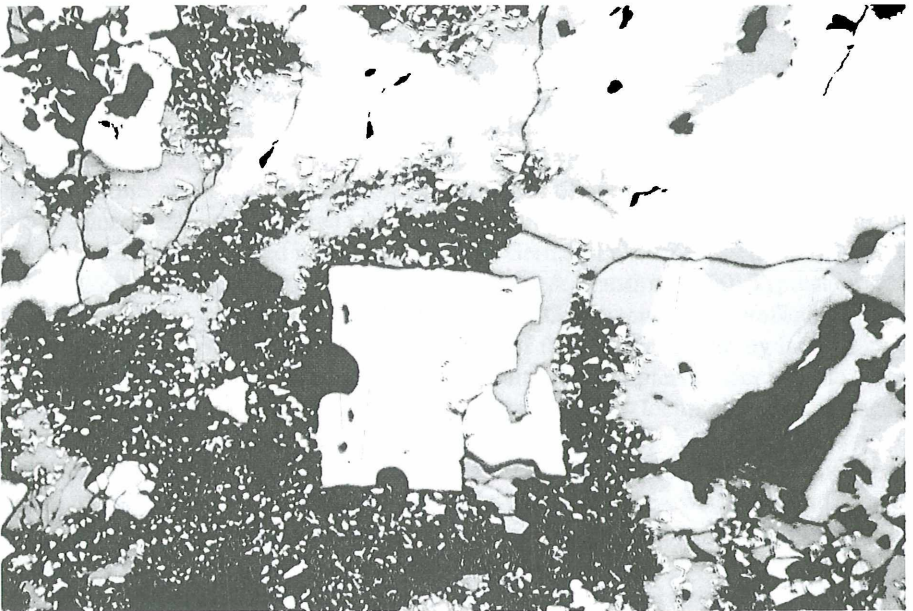


**Zur Petrographie, Geochemie und  
Buntmetallmineralisation  
des Zechstein 1  
(Werra-Folge) im Gebiet Huckelheim - Großkahl  
(Nordwestlicher Spessart)**

mit 42 Abbildungen und 23 Tabellen

von

RALF T. SCHMITT\*



Basis Kupferschiefer, Halde der grube Segen Gottes Huckelheim (H 1-1): Idiomorpher Pyrit III (weiß) wird durch Tennantit (dunkelgrau) und Dolomit (schwarz) verdrängt; Chalkopyrit (hellgrau) verdrängt Tennantit; Erzanschliff, Aufsicht, ein Polisorator, Ölimension, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .

\* Dr. Ralf Thomas Schmitt

Institut für Mineralogie, Humboldt-Universität zu Berlin

Invalidenstraße 43, D10115 Berlin

*Ralf T. Schmitt*

**Zur Petrographie, Geochemie und Buntmetallmineralisation  
des Zechstein 1  
(Werra-Folge) im Gebiet Huckelheim - Großkahl  
(Nordwestlicher Spessart)**

RALF T. SCHMITT

**Abstract**

Some small copper - lead - silver ore deposits occur near to Huckelheim and Großkahl in the upper Kahl valley (northeast of Aschaffenburg, Spessart mountains, Bavaria, Germany) in sediments (conglomerates, shales and dolomites) of the Zechstein 1 (Werra subgroup, Permian). Two of these ore deposits were mined in the past at the Segen Gottes mine near Huckelheim and Hilfe Gottes mine near Großkahl. Sediment, ore and mineral samples of these deposits were investigated by optical and ore microscopy, X-ray diffraction, geochemical analysis and electron microprobe. The main emphasis of this study was to determine the processes of ore formation. Therefore the copper - lead - silver mineralization of this area was newly interpreted based on models for the ore mineralization of the Zechstein developed in other parts of the German-Polish Zechstein basin by SCHMIDT & FRIEDRICH (1988), VAUGHAN et al. (1989) and FRIEDRICH & SCHMIDT (1990). Typical ore assemblages of the Segen Gottes mine near Huckelheim and Hilfe Gottes mine near Großkahl in the Zechstein conglomerate are pyrite + tennantite, at the basis of the Kupferschiefer pyrite + marcasite + chalcopyrite + enargite + tennantite, and in the upper part of the Kupferschiefer and the lower part of the Zechstein swell dolomite galena + sphalerite + tennantite + loellingite. The average metal content in the Zechstein conglomerate is 0.15 weight-% copper, 0.02 weight-% zinc and a few ppb lead. In the Kupferschiefer and the lower part of the Zechstein swell dolomite the average metal content reach up to 4.50 weight-% copper, 0.35 weight-% zinc and 0.64 weight-% lead. The copper maximum generally occurs in lower stratigraphic sections than the lead maximum. The investigation of the minerals results in the discovery of some unknown secondary minerals like ranciéite, brochantite, mimetite and richelsdorffite. Ore mineralogy and geochemical data show, that the mineralization took place in several phases. A syngenetic, an early diagenetic and a structural controlled mineralization phase can be distinguished. A late diagenetic mineralization phase ("Rote Fäule" process), which is well known from other Zechstein deposits, was not detected in this area. For the mineralization at both mines is very important a structural controlled mineralization of the Cu-As-Ag subtype of VAUGHAN et al. (1989). This type of mineralization results in disseminated copper and arsenic rich ore deposits along northeast - southwest striking faults hosted in a wide stratigraphic range from the Zechstein conglomerate up to the lower part of the Zechstein swell dolomite. The typical ore minerals of this mineralization phase are enargite, loellingite and tennantite. In the surrounding of these ore deposits the middle part of the Zechstein swell dolomite shows a positive anomaly of copper and arsenic, which is caused by the high mobility of these elements on fault systems.

## Inhaltsverzeichnis

### Abstract

<b>1.0 Einleitung</b>	<b>3</b>
2.0 Probenmaterial und Methodik .....	4
3.0 Zur Erforschung und Paläogeographie des Zechsteins im Nordwest-Spessart .....	8
3.1 Erforschungsgeschichte des Zechsteins und der Buntmetallvererzungen	8
3.2 Gliederungsprinzip .....	9
3.3 Paläogeographische Entwicklung	12
4.0 Untersuchungsergebnisse und Folgerungen .....	17
4.1 Petrographie	17
4.1.1 Zechsteinkonglomerat C1/S1	17
4.1.2 Kupferschiefer T1 .....	20
4.1.3 Zechsteindolomit Ca1 .....	23
4.1.3.1 Schwellendolomite Ca1a .....	23
4.1.3.1.1 Unterer Abschnitt der Schwellendolomite .....	23
4.1.3.1.2 Mittlerer Abschnitt der Schwellendolomite .....	24
4.1.3.1.3 Oberer Abschnitt der Schwellendolomite .....	29
4.1.3.2 Dolomitkalke Ca1b .....	29
4.1.4 Zechsteinton A1-Z6 .....	30
4.2 Lage und Ausbildung der Buntmetallvererzungen .....	30
4.3 Geochemie	32
4.3.1 Hauptchemismus .....	36
4.3.2 Chemische Gesteinsklassifikation .....	38
4.3.3 Buntmetalle Kupfer, Zink und Blei .....	40
4.3.4 Spurenelemente .....	46
4.4 Erzmikroskopische u. mikrosondenanalytische Untersuchungen an Sulfiden u. Arseniden ...	53
4.4.1 Ausbildung der Sulfide und Arsenide .....	53
4.4.2 Stratigraphische Verteilung und Altersabfolge der Erzminerale .....	60
4.4.3 Einordnung d. Erzmineralparagenesen i. d. Schema von Rentzsch & Knitzschke (1968) ...	62
4.4.4 Mineralchemie der Sulfide und Arsenide .....	63
4.5 Mineralbestand der Buntmetallvererzungen	70
4.5.1 Elemente	71
4.5.2 Sulfide, Arsenide	72
4.5.3 Oxide, Hydroxide	77
4.5.4 Karbonate	79
4.5.5 Sulfate	81
4.5.6 Arsenate	83
4.5.7 Silikate	86

5.0 Modellvorstellungen zur Buntmetallmineralisation .....	86
5.1 Syngenetische Mineralisationsphase .....	87
5.2 Frühdiagenetische Mineralisationsphase .....	87
5.3 Spätdiagenetische Mineralisationsphase ("Rote-Fäule"-Prozeß) .....	87
5.4 Strukturgebundene Mineralisationsphase .....	88
5.5 Farbtafeln .....	91
6.0 Zusammenfassung .....	93
7.0 Danksagung .....	94
8.0 Zitierte Literatur .....	95

## 1.0 Einleitung

Am Nordwestrand des Spessarts liegt ein altes Bergbaugesamt auf Kupfer-, Blei- und Kobalterze, die an den basalen Zechstein 1 (Werra-Folge) gebunden sind (Abb. 1). Die wichtigsten Vorkommen befanden sich im hessischen Teil des Spessarts in der Umgebung von Bieber, das als Typlokalität des Minerals Bieberit ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) vielen Mineraliensammlern bekannt ist. Weniger bekannte Vorkommen liegen auch auf der bayerischen Seite des Spessarts im Raum Huckelheim - Großkahl.

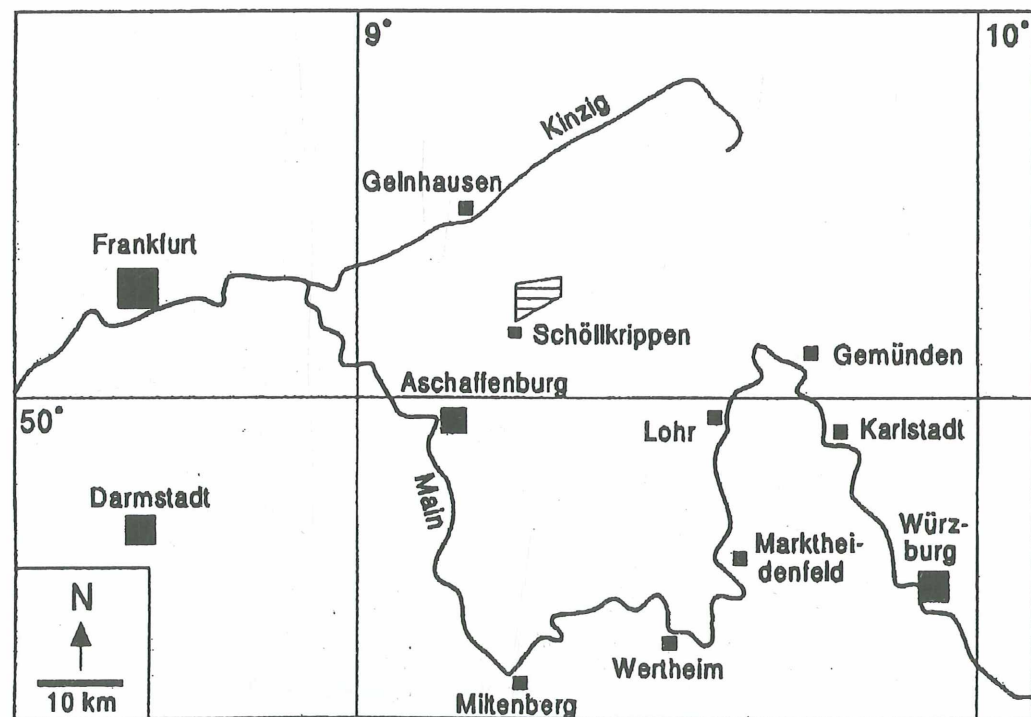


Abb. 1: Lage des Arbeitsgebietes (schraffiert).

Nachdem vom Mineralogischen und Geologischen Institut der Universität Würzburg bereits durch FREYMAN (1987, 1991) die Bergbaugeschichte, die Aufbereitungs- und Verhüttungstechnik in diesem Bergbauebiet näher untersucht wurde und eine Detailkartierung des Gebietes Huckelheim - Großkahl durch KLOSTERMEIER (1988) und ADUSUMALLI (1989) erfolgte, wurde vom Verfasser im Rahmen einer Diplomarbeit (SCHMITT, 1991) der Zechstein 1 im oberen Kahlgrund mit dem Schwerpunkt Buntmetallmineralisation der Gruben Segen Gottes bei Huckelheim und Hilfe Gottes bei Großkahl untersucht.

Ziel der Neubearbeitung der Buntmetallmineralisation war es, zahlreiche neue wissenschaftliche Erkenntnisse über den Kupferschiefer, die im Rahmen der 1957 erfolgten Entdeckung der größten Kupferlagerstätte Europas am Nordoststrand des vorsudetischen Blocks zwischen Sieroszowice und Lubin in Polen und der nachfolgend auch in der Bundesrepublik Deutschland einsetzenden Kupferschieferexploration (Rahmenprogramm Rohstoff-Forschung, Bundesbohrprogramm Teilprojekt Kupferschiefer, St. Joe Explorations GmbH, Preussag AG Metall) gewonnen wurden, auch im Bereich des Vorspessarts anzuwenden, da in diesem Gebiet aufgrund der geologisch-paläogeographischen Situation keine Exploration auf eine im aktuellen Maßstab bauwürdige Lagerstätte (mind. 15 km<sup>2</sup> Fläche mit 2 % Cu und 30 g/t Ag über 2 m Abbauhöhe) zu erwarten ist.

## 2.0 Probenmaterial und Methodik

### *Probenmaterial*

Die Probennahme erfolgte im Bereich der von KLOSTERMEIER (1988) und ADUSUMALLI (1989) kartierten Zechsteinareale im Dezember 1990. Die Lage der Aufschlüsse und entnommenen Proben zeigt Tab. 1.

**Tab. 1:** Probenverzeichnis.

---

<b>Nr.</b>	<b>Großkahl</b>
G 1-	Schachthalde des Oberen Kahler Stollens, Grube Hilfe Gottes/Großkahl (R 3520380 H 5553355)
G 1-4	Kupferschiefer
G 1-7	Kupferschiefer
G 1-8	Kupferschiefer
G 1-19	Chalkopyrit mit Siderit aus dem unteren Teil des Kupferschiefers
G 1-23	Unterer Abschnitt Schwellendolomite, grobkörnig
G 1-27	Unterer Abschnitt Schwellendolomite

- G 3-2 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Limonit vererzt; Felsenkeller b. Wesemichshof (R 3520475 H 5553360)
- G 3-3 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, sulfatisch-karbonatische Mischfazies; Felsenkeller b. Wesemichshof (R 3520475 H 5553340)
- G 3-4 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Algendolomit; Felsenkeller b. Wesemichshof (R 3520460 H 5553370)
- G 3-7 Oberer Abschnitt Schwellendolomite; Felsenkeller b. Wesemichshof (R 3520550 H 5553360)
- Nr. Huckelheim**
- H 1- Obere Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (R 3517830 H 5554550)
- H 1-1 Erzaggregat mit Chalkopyrit, Tennantit, Pyrit und Markasit aus der Basis des Kupferschiefers
- H 1-3 Erzaggregat mit Chalkopyrit aus der Basis des Kupferschiefers
- H 2- Untere Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (R 3517680 H 5554660)
- H 2-2 Zechsteinkonglomerat
- H 2-3 Zechsteinkonglomerat
- H 2-4 Kupferschiefer
- H 2-9 Kupferschiefer
- H 2-11 Unterer Abschnitt Schwellendolomite mit Tennantit
- H 2-12 Unterer Abschnitt Schwellendolomite
- H 2-14 Unterer Abschnitt Schwellendolomite, grobkörnig
- H 2-17 Unterer Abschnitt Schwellendolomite
- H 2-24 Unterer Abschnitt Schwellendolomite mit Tennantit
- H 3-1 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, sulfatisch-karbonatische Mischfazies; Bergsteinchen b. Huckelheim (R 3517100 H 5555170)
- H 3-3 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Bröckeldolomit; Bergsteinchen b. Huckelheim (R 3516910 H 5555410)
- H 4-2 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Normaldolomit; Bangert b. Huckelheim (R 3516500 H 5555210)
- H 5-2 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Algendolomit, Limonit vererzt; Sportplatz v. Huckelheim (R 3517800 H 5554715)
- H 5-3 Unterer Abschnitt Schwellendolomite; Ziegelhütte b. Huckelheim (R 3517760 H 5554270)

## *Petrographie und Mikroskopie*

Von 20 ausgewählten Gesteinsproben wurden Dünnschliffe angefertigt, die mit einem LEITZ-Polarisationsmikroskop untersucht wurden. Bei der petrographischen Beschreibung der Gesteine erfolgt die Angabe der Korngröße, zu deren Bestimmung jeweils 30 bis 50 Mineralkörner im Dünnschliff vermessen wurden, in Anlehnung an DIN 4022. Visuell über Vergleichsmuster (FÜCHTBAUER, 1988) wurde die Kornmorphologie und Sortierung bestimmt. Die Einteilung der Bankungsdicke erfolgte nach FÜCHTBAUER (1988). Die Bearbeitung des Erzmineralbestandes erfolgte an 13 Anschliffen, die im Auflicht unter Verwendung von Ölimmersionsobjektiven mit einem LEITZ-Polarisationsmikroskop untersucht wurden.

## *Röntgenpulverdiffraktometrie*

Zur Untersuchung des Mineralbestandes und der Gesteinszusammensetzung wurden Röntgenpulverdiffraktometeraufnahmen mit einem PHILIPS Pulverdiffraktometer PW 1820 angefertigt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei und von Literaturangaben.

## *Mikrosondenanalytik*

Die chemische Zusammensetzung der Erzminerale wurde mit einer Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ CAMECA SX 50 ermittelt. Die Messungen erfolg-

**Tab. 2:** Meßbedingungen, Standards und Nachweisgrenzen einzelner Elemente bei der Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik.

Linie	Meßzeit [s] Linie / Untergr.	Standard	Standardzusammensetzung	Nachweisgrenze [Gew.-%]
S S K	20 / 2.10	FeS <sub>2</sub>	53.40 Gew.-% S	0.03
S S K	20 / 2.10	PbS	13.40 Gew.-% S	0.02
Fe Fe K	20 / 2.10	FeS <sub>2</sub>	46.60 Gew.-% Fe	0.04
Co Co K	40 / 2.20	Co		0.03
Ni Ni K	40 / 2.20	NiO	78.58 Gew.-% Ni	0.03
Cu Cu K	20 / 2.10	Cu		0.07
Zn Zn K	20 / 2.10	ZnS	67.00 Gew.-% Zn	0.07
As As L	20 / 2.10	GaAs	51.80 Gew.-% As	0.10
Ag Ag L	40 / 2.20	Ag		0.10
Sb Sb L	20 / 2.10	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	71.70 Gew.-% Sb	0.15

ten an acht polierten und mit Kohlenstoff bedampften Anschliffen bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Probenstrom von 10 nA. Die Korrektur der Daten erfolgte automatisch über das PAP-Programm von CAMECA. Die Meßbedingungen der einzelnen Elemente und die jeweiligen Nachweisgrenzen zeigt Tab. 2. Systematisch niedrige Analysensummen der Erzminerale sind dabei auf Fehler des PAP-Korrekturprogramms und die poikilitische Ausbildung zahlreicher Erze mit Karbonateinschlüssen zurückzuführen.

## Geochemie

Der Gesteinschemismus von 20 Proben wurde röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt. Dazu wurden die gewaschenen, von Verwitterungskrusten befreiten Proben mit dem Backenbrecher grob zerkleinert und im Stahlmahlbecher mit einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen. Zur Messung mit einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer PW 1480 der Firma PHILIPS wurden dann

**Tab. 3:** Nachweisgrenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Oxid	Gew.-%	Element	ppm	Element	ppm
SiO <sub>2</sub>	0.5	V	5	Zr	20
TiO <sub>2</sub>	0.01	Cr	10	Nb	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	Co	5	Mo	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	Ni	10	Ba	20
MnO	0.01	Cu	30	Pb	4
MgO	0.02	Zn	8	Th	4
CaO	0.01	Ga	5	U	5
Na <sub>2</sub> O	0.02	As	20		
K <sub>2</sub> O	0.01	Rb	4		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	Sr	5		
S*	0.01	Y	5		

\* Sulfidschwefel.

Glastabletten angefertigt. Zu deren Herstellung wurde 0.600 g analysenfein gemahlene, mindestens 4 h bei 105 - 100 °C vorgetrocknetes Probenpulver mit 3.600 g SPEKTROMELT A 12 (66 % Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 34 % LiBO<sub>2</sub>) und entsprechend der zu erwartenden Oxidation mit 0.5 bis 2.0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> homogen vermischt. Der Aufschluß und die Herstellung der Glastabletten wurde im Pt/Au-Tiegel mit Hilfe des NU-TECH-Aufschlußgerätes durchgeführt. Die eigentliche Messung erfolgte dann gegen internationale Gesteinsstandards mit Hilfe des GEO-Meßprogramms. Die mit dem GEO-Meßprogramm routinemäßig erreichten Nachweisgrenzen der Oxide bzw. Elemente zeigt Tab. 3. Sulfidschwefelgehalte über 0.12 Gew.-% konnten mangels geeigneter Eichproben nicht



bestimmt werden. Höhere Schwefelgehalte der Proben G 1-4 und G 1-7 wurden an Glastabletten gemessen, bei denen die Probensubstanz durch synthetischen Dolomit verdünnt wurde. CO<sub>2</sub> wurde volumetrisch mit Hilfe eines Steigrohres nach dem Verfahren von SCHEIBLER & FINKENER bestimmt. Die Bestimmung des Glühverlustes (G.V.) erfolgte im Muffelofen bei 1000 °C und 4 h Glühdauer.

### **3.0 Zur Erforschung und Paläogeographie des Zechsteins im Nordwest-Spessart**

#### **3.1 Erforschungsgeschichte des Zechsteins und der Buntmetallvererzungen**

Der Zechstein im Arbeitsgebiet wurde aufgrund der lagerstättenkundlichen Bedeutung des Kupferschiefers schon sehr früh wissenschaftlich erforscht. Erste ausführliche Beschreibungen lieferten BEHLEN (1823), OEYNHAUSEN et al. (1825), KLAUPRECHT (1826) und KLIPSTEIN (1830). In diese Zeit fallen auch die ersten Kartierungen durch KLIPSTEIN (1830) und KITTEL (1840).

Ende des 19. Jahrhunderts erfolgte im Rahmen der preußischen geologischen Landesaufnahme durch BÜCKING eine Kartierung im Maßstab 1:25000, die den Grundstock zur ausführlichen Beschreibung der geologischen Verhältnisse im nordwestlichen Spessart durch BÜCKING (1892) bildete. Der Zechstein im Raum Huckelheim - Großkahl wurde von WEIDMANN (1929) detailliert kartiert und beschrieben.

Neue Ansätze zur Zechsteinforschung lieferte mit der Einführung der zyklischen Zechsteingliederung RICHTER-BERNBURG (1955a), die von OKRUSCH & WEINELT (1965) und PRÜFERT (1969) auf die Situation im Spessart übertragen wurde. PRÜFERT (1969) gibt einen umfassenden Überblick über die Stratigraphie, Fazies und Paläogeographie des Zechsteins im Vorspessart. Geologische Neukartierungen des Raumes Huckelheim - Großkahl im Maßstab 1:10000 wurden durch KLOSTERMEIER (1988) und ADUSUMALLI (1989) durchgeführt.

Die Buntmetallvererzungen des basalen Zechsteins wurden von BEHLEN (1823), OEYNHAUSEN et al. (1825), KLIPSTEIN (1830), BÜCKING (1892), SANDBERGER (1892), BAYERISCHES OBERBERGAMT (1936), BACKHAUS & WEINELT (1967) und TEUSCHER & WEINELT (1972) näher untersucht. Aus der Grube Hilfe Gottes bei Großkahl wurde von HAHN-WEINHEIMER (in OKRUSCH & WEINELT, 1965) an einer Fahlerzprobe die Schwefelisotopenzusammensetzung bestimmt. Die

Mineralparagenese der Grube Segen Gottes bei Huckelheim wurde von HOCK & WEIS (1992) bearbeitet. Montanhistorische Untersuchungen wurden von AMREIHN (1886), BACKHAUS & WEINELT (1967), RÜCKER (1980, 1985), SLOTTA (1983: 1396ff) und FREYMANN (1987, 1991) durchgeführt.

### 3.2 Gliederungsprinzip

Ein erster Gliederungsversuch des Zechsteins wurde durch BEHLEN (1823) durchgeführt, der den Zechstein in "Grautod Liegendes, bituminöses Mergelschieferflöz, Dachgebirge und mergelartigen Kalkstein" untergliedert. Dieser Gliederungsansatz wurde dann von KLAUPRECHT (1826), KLIPSTEIN (1830), KITTEL (1840) und LUDWIG (1854) übernommen.

#### *Dreigliederung des Zechsteins*

BÜCKING (1892) führte im Spessart die Dreigliederung des Zechsteins (Tab. 4) in zu (Unterer Zechstein), zm (Mittlerer Zechstein) und zo (Oberer Zechstein)

**Tab. 4:** Zusammenstellung älterer und neuerer Zechsteingliederungen im Spessart.

	Dreigliederung		Zyklische Gliederung			
	BÜCKING (1892)	WEID- MANN (1929)	BACK- HAUS (1961)	OKRUSCH & WEINELT (1965)	PRÜFERT (1969)	PAUL (1985)
Zechsteinton			Z3-Z4		A3-T4	A1-Z6
Dolomitzalke	zo	zo	Ca3	Z3-Z4	Ca3	Calb
Verkarstungsphase	?	?	Na1-S3	Z2		
Oberer Abschnitt Schwellendolomite					A1-S3	
Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite	zm	zm		Cal-Na1	Cal	Cala
Unterer Abschnitt Schwellendolomite			Ca1			
Bituminöse Mergelschiefer	zu3					T1
Kupferschiefer	zu2	zu2	T1	T1	T1	
Zechstein- konglomerat	zu1	zu1	C1	C1	C1	C1

ein. Der Untere Zechstein (zu) umfaßt dabei Zechsteinkonglomerat, Kupferletten und bituminöse Dolomite, der Mittlere Zechstein (zm) die Schwellendolomite und der Obere Zechstein (zo) den Zechsteinton. Dieser Gliederungsansatz wurde dann auch von WEIDMANN (1929) übernommen.

## *Zyklische Zechsteingliederung*

Ein grundlegend neuer Ansatz zur Gliederung des Zechsteins erfolgte durch SCHLÜTER (1932) und RICHTER-BERNBURG (1942, 1955A) für die Salinarfazies des Zechsteinbeckens. Sie entwickelten eine zyklische Gliederung, die auf den vier Ausscheidungsabfolgen Z1 (Werra-Folge), Z2 (Staßfurt-Folge), Z3 (Leine-Folge) und Z4 (Aller-Folge) beruht, die jeweils aus einer zyklischen Abfolge mit einer Tonstein- (T), Karbonat- (Ca), Sulfat- (A) und Salz- (Na) Serie aufgebaut sind. Auf die Randfazies des Spessarts wurde die zyklische Gliederung (siehe Tab. 4) durch BACKHAUS (1961), TRUSHEIM (1964), OKRUSCH & WEINELT (1965) und PRÜFERT (1969) übertragen und ermöglicht nun einen überregionalen Vergleich. Problematisch an der Anwendung der zyklischen Zechsteingliederung auf Randfaziesbedingungen ohne Salinarentwicklung ist das Fehlen von Markerhorizonten (Sulfat- oder Salzserien), die bei den auftretenden Faziesänderungen und Mächtigkeitsschwankungen auf kleinstem Raum eine sichere Zuordnung der Schichten zu den einzelnen Ausscheidungsabfolgen erschweren.

Diese zyklische Gliederung wurde durch KÄDING (1978) mit der Einführung der Zechstein-Folgen Z5 (Ohre-Folge) und Z6 (Friesland-Folge) weiter verfeinert. Für die Randfazies des Spessarts sind diese Serien nur von geringer Bedeutung, da die Schichtmächtigkeit äußerst gering ist ( $A1-Z6 < 5m$ ) und in diesem stratigraphischen Niveau keine zur Profilaufnahme geeigneten Aufschlüsse vorhanden sind. Zur Grenzziehung Zechstein - Buntsandstein benutzt KÄDING (1978) die erste Sandschüttung im Becken, die den Beginn der Bröckelschiefer-Folge des Unteren Buntsandsteins (Trias) innerhalb der einheitlich roten Tonsteinfoolge des Zechstein- und Bröckelschiefertones markiert.

Neue Ansätze zur Zechsteingliederung stammen dann von PAUL (1982, 1985). Er liefert erstmals genaue Kriterien zur Grenzziehung Kupferschiefer - Zechsteindolomit innerhalb des Zechstein 1. Der Zechsteindolomit beginnt demnach mit einer Bioturbationszone über den letzten laminierten Schichten des Kupferschiefers. Weiterhin stellte er fest, daß sich der im Spessart schon lange bekannte Verkarstungshorizont des Zechsteins im gesamten Zechstein-Becken verfolgen läßt. Dies ist nur bei einer gleichzeitigen Meeresregression im gesamten Becken möglich und stellt damit einen wichtigen überregionalen Markerhorizont dar. Ausgehend von der Verkarstungsphase teilt er den Zechsteindolomit Ca1 (siehe Tab. 4) in zwei Zyklen Ca1a unterhalb und Ca1b oberhalb des Verkarstungshorizontes ein, von denen der Ca1b im Randfaziesbereich des Spessarts nur eine geringe Mächtigkeit aufweist. Oberhalb des Ca1b finden sich im Randfaziesbereich des Spessarts nur noch geringmächtige, tonige Sedimente, die Zechsteintone, deren Zuordnung zum Zechstein (A1-Z6) oder zum Unteren Buntsandstein unklar ist.

## *Grenze Rotliegendes - Zechstein und Zechsteinkonglomerat*

Heute noch in der Diskussion ist die Grenze Rotliegendes - Zechstein. Im Grenzbereich Rotliegendes - Zechstein finden sich verschiedene grau-weiße, meist sandige bis konglomeratische Gesteine, für die verschiedene, schlecht definierte, häufig von verschiedenen Autoren mit unterschiedlicher Bedeutung benutzte Begriffe existieren, z.B. Weißliegendes, Grauliegendes, Cornberger Sandstein, umgelagerter Cornberger Sandstein (= Zechsteinkonglomerat in Sandsteinfazies), Zechsteinkonglomerat (= Zechsteinkonglomerat in Konglomeratfazies). Ausführliche Diskussionen der Problematik lieferten dabei TRUSHEIM (1964), KULICK et al. (1984) und RICHTER-BERNBURG (1987).

Für den Bereich des Spessarts sind dabei das Zechsteinkonglomerat in Konglomerat- bzw. Sandsteinfazies von Bedeutung. Das Zechsteinkonglomerat in Konglomeratfazies (C1) stellt dabei nach KULICK et al. (1984) ein Konglomerat bzw. eine Breccie dar, die aus aufgearbeiteten Gesteinen des in unmittelbarer Umgebung befindlichen autochthonen Untergrundes besteht und genetisch als Aufarbeitungshorizont der Zechsteiningression gedeutet wird. Das Zechsteinkonglomerat in Sandsteinfazies (S1) bildet nach KULICK et al. (1984) einen schlecht sortierten, häufig ungeschichteten Sandstein, der genetisch als fluviatiles Sediment gedeutet wird.

Die klassische Abgrenzung des Zechsteins vom Rotliegenden und Kristallin erfolgte an der Basis des Zechsteinkonglomerates, z.B. BÜCKING (1892), WEIDMANN (1929); richtiger wäre jedoch eine Grenzziehung, die nur das eigentliche, marin beeinflusste Transgressionskonglomerat, d.h. das Zechsteinkonglomerat in Konglomeratfazies, zum Zechstein stellt. Um eine Grenzziehung innerhalb dieser Abfolge zu vermeiden, schlägt RICHTER-BERNBURG (1987) vor, die Rotliegend-Zechstein-Grenze an die Basis des Kupferschiefers zu legen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Zechsteinkonglomerat nicht näher gegliedert, da zur Profilaufnahme geeignete Aufschlüsse fehlen, und vollständig zum Zechstein gestellt, da eine einheitliche, allgemeingültige Abgrenzung vom Rotliegenden noch in der Diskussion ist.

### 3.3 Paläogeographische Entwicklung

#### *Zechsteinkonglomerat in Sandsteinfazies*

Sedimente des Rotliegenden wurden nur am Spessartnordwestrand im Randbereich des Wetterautroges und im Becken von Geiselbach - Omersbach abgelagert. Der Übergang zum Zechsteinkonglomerat in Sandsteinfazies erfolgte dann durch die Zunahme der fluviatilen Aktivität. Die Ablagerung des Zechsteinkonglomerates in Sandsteinfazies beschränkte sich dabei weitgehend auf die schon vorhandenen Rotliegendetränge und -becken.

#### *Transgression des Zechsteinmeeres und Zechsteinkonglomerat in Konglomeratfazies*

Mit der Ingression des Zechsteinmeeres in den süddeutschen Raum, die aus nordöstlicher Richtung in einer großen, zwischen dem Rheinischen Schiefergebirge im Nordwesten und der Böhmisches-Vindelizischen Masse im Südosten

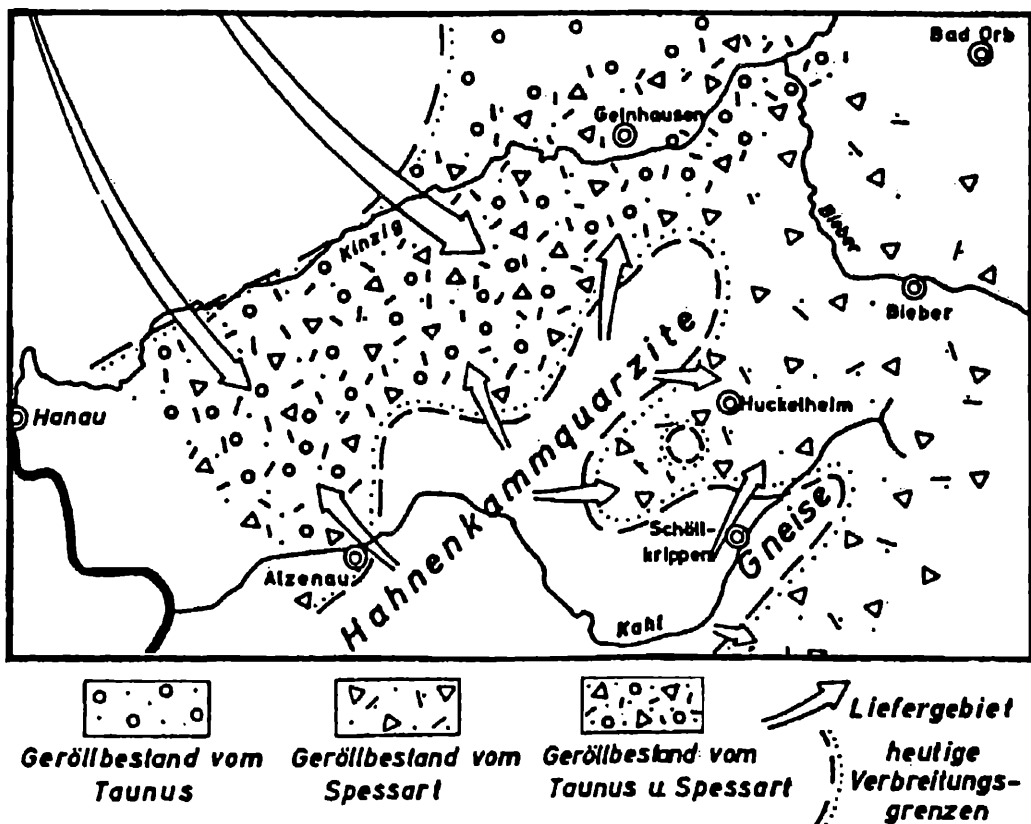


Abb. 2: Paläogeographie und Fazies des Zechsteinkonglomerates (nach PRÜFERT, 1969, Abb. 4).

und Süden gelegenen, flachen Senke (PAUL, 1985) erfolgte, endete die fluviatile Abfolge des Zechsteinkonglomerates in Sandsteinfazies. Ausgelöst wurde die Ingression nach GLENNIE & BULLER (1983) durch die tektonisch bedingte Zerstörung des Ryngköping-Fyn-Hochs, die einen Meeresvorstoß aus dem nördlichen Polarbereich nach Süden ermöglichte. HAUBOLD & SCHAUMBERG (1985) führen als weitere Möglichkeit für den Meeresvorstoß eustatische Meeresspiegelschwankungen am Ende der permokarbonischen Eiszeit an. Nach KULICK et al. (1984) erfolgte die Meeresingression relativ schnell, GLENNIE & BULLER (1983) vermuten weniger als 10 Jahre, und ruhig, da eine größere Aufarbeitung des Untergrundes unterblieb, nur ein geringmächtiges Transgressionskonglomerat (Zechsteinkonglomerat in Konglomeratfazies) abgelagert wurde und vielfach Sedimentstrukturen des Rotliegenden erhalten wurden. Der Ablagerungsraum zeichnet dabei die schon praezechsteinzeitlich als Rotliegendtrog angelegte, Südwest-Nordost streichende Hessische Senke mit Saar-Nahe-Trog und Wetterau-Becken nach, greift aber im Gegensatz zum Rotliegenden randlich weit auf die schon weitgehend abgetragenen variskischen Kristallinareale über. Die Verbreitung des Zechsteinkonglomerates im Untersuchungsgebiet ist in Abb. 2 dargestellt. Intern wird das Zechsteinbecken durch mehrere Südost-Nordwest streichende Schwellen (Odenwald-, Büdinger- und Kellerwald-Schwelle) und Südwest-Nordost streichende Schwellen (Hunsrück- und Odenwald-Spessart-Schwelle) in einzelne Teilbecken gegliedert (KULICK et al., 1984).

### *Kupferschiefer*

Unmittelbar im Anschluß an die Transgression des Zechsteinmeeres bildeten sich nach PAUL (1985) in den tieferen Beckenbereichen euxinische Bedingungen (reduzierend, H<sub>2</sub>S-reich), die zur Ablagerung des Kupferschiefers führten. Im weiteren Verlauf ermöglichte dann eine weitgehend stabile Wasserschichtung die Ausdehnung der euxinischen Bedingungen bis an die Wellenbasis des Zechsteinmeeres. Innerhalb des Beckens treten verschiedene Faziestypen des Kupferschiefers auf (PAUL, 1982; KULICK et al., 1984; SCHUMACHER, 1985). Zum einen findet sich eine überregional einheitlich ausgebildete Beckenfazies mit einer Mächtigkeit von 0.3 - 0.6 m, deren Bildung im Bereich eines Schelfes erfolgte, zum anderen findet sich in Schwellenbereichen und in Küstennähe die Randfazies. Die Randfazies, die im gesamten Bereich der Spessart-Schwelle ausgebildet ist (KULICK et al., 1984; SCHUMACHER et al., 1984; SCHUMACHER, 1985), zeigt im Unterschied zur Beckenfazies eine viel größere Mächtigkeit, durchschnittlich ist der Kupferschiefer in Randfaziesausbildung 1 - 2.5 m, teilweise auch über 4 m mächtig. Die starke Mächtigkeitszunahme wird durch die

starke Zunahme des Karbonatanteils im Kupferschiefer verursacht und stellt ein wichtiges Merkmal der Randfazies dar. WEDEPOHL (1964) beschreibt bis max. 30 % Calcit und PAUL (1982) vom südlichen Harzrand 70 - 90 % Calcit im Kupferschiefer. Die Lamination des Kupferschiefers, die in der Beckenfazies feinlaminiert im mm-Bereich ist, besteht in der Randfazies nach SCHUMACHER (1985) und DIEDEL (1986) aus Lamellen, die Mächtigkeiten im cm- bis dm-Bereich erreichen können. Diese Lamellen zeigen einen ständigen Wechsel zwischen euxinischen und oxidierenden Bedingungen an, der durch Strömungen und Wellengang in Küstennähe und über Untiefen verursacht wurde.

Die Ablagerung des Kupferschiefers erforderte einen Zeitraum zwischen 10000 bis 100000 Jahren. KAUTZSCH & EISENHUTH (1954) ermittelten ausgehend von einer Sedimentationsrate von 0.02 - 0.03 mm pro Jahr eine Sedimentationsdauer von 9000 Jahren, FÜCHTBAUER (1968) mit einer Sedimentationsrate von 5 mm pro 1000 Jahre 60000 Jahre und RICHTER-BERNBURG (1960) über die Auszählung der Lamellen des Kupferschiefers, die er mit Warven gleichsetzt, 10000 Jahre. Tektonische Bewegungen in diesem Abschnitt, die sich in ausge dehnten subaquatischen Rutschungen dokumentieren, werden von KULICK et al. (1984) und SCHUMACHER (1985) aus dem Bereich der Spessart- und Büdinger-Schwelle beschrieben und sind auch häufig in den Aufschlüssen im Vorspessart nachzuweisen.

### *Zechsteindolomit (Schwellendolomite) Cala*

Der Übergang vom Kupferschiefer zum Zechsteindolomit ist nach PAUL (1982) durch das Einsetzen der Bioturbation gekennzeichnet, mit dem ein endgültiger Zusammenbruch der stabilen, euxinischen Bedingungen im Zechsteinbecken verbunden ist. In Schwellenbereichen werden mächtige Schwellendolomite und in den tieferen Beckenbereichen dagegen nur geringmächtige Zechsteinkarbonate sedimentiert.

Die Spessart-Schwelle ist dabei nach PRÜFERT (1969) bis auf wenige Inseln im Bereich der Quarzitzüge der Geiselbach-Formation (z.B. Quarzitinsel bei Huckelheim, R 3517640 H 5554330, nach KLOSTERMEIER, 1988) und des Dioritkomplexes (z.B. Stbr. Stahl bei Dörmorsbach mit diskordanter Auflagerung von Unterem Buntsandstein auf Diorit) während der Ablagerung der Schwellendolomite vollständig überflutet. Das kleinformologische Relief des Ablagerungsraumes im Vorspessart führte dabei zu einer Aufgliederung in einzelne Bereiche unterschiedlicher Wassertiefe, die durch unterschiedliche Faziesentwicklungen des Zechsteindolomits (siehe Abb. 3) gekennzeichnet sind. Geringe Wassertiefen treten z.B. im Bereich der Quarzitzüge der Geiselbach-Formation

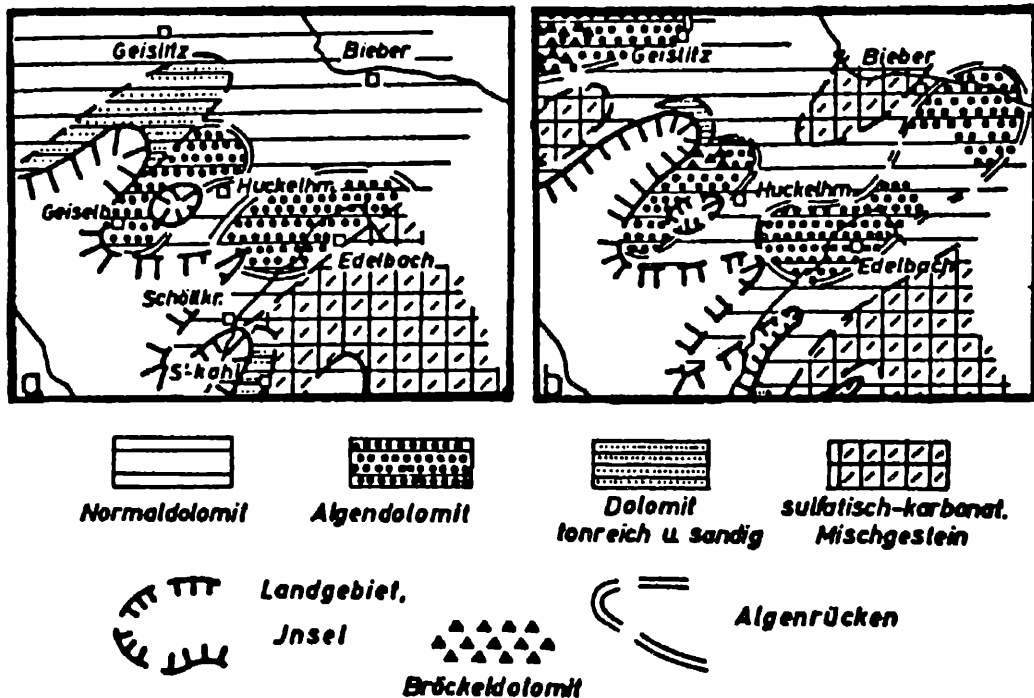


Abb. 3: Paläogeographie und Fazies des Mittleren Abschnitts der Schwelldolomite, (a) mittlerer Teil (nach PRÜFERT, 1969, Abb. 8), (b) oberer Teil (nach PRÜFERT, 1969, Abb. 9).

und des Rotgneis-Komplexes auf, während größere Wassertiefen im Bereich der Alzenau- und Mömbris-Formation zu erwarten sind.

### Verkarstungsphase

Die Sedimentation des Zechsteindolomits wird nach PAUL (1985) durch eine Meeresregression unterbrochen, die auf eustatische Meeresspiegelschwankungen zurückgeführt wird. Nachfolgend setzte auf dem entstandenen Festland, das den gesamten Bereich der Spessartschwelle umfaßt, eine Periode intensiver Verwitterung und Verkarstung ein. Verkarstungsphänomene sind z.B. in den Steinbrüchen auf der Feldkähler Höhe bei Feldkahl zu beobachten.

### Zechsteindolomit (Dolomitkalke) Ca1b

Ein erneuter Meeresvorstoß nach Süden wird nach PAUL (1985) durch eine geringmächtige Mergel- und Dolomitabfolge (Dolomitkalke Ca1b) dokumentiert. Die Zuordnung dieser Schichten zu einem oder mehreren Transgressions-/Regressionszyklen befindet sich noch in der Untersuchung. Im Bereich des



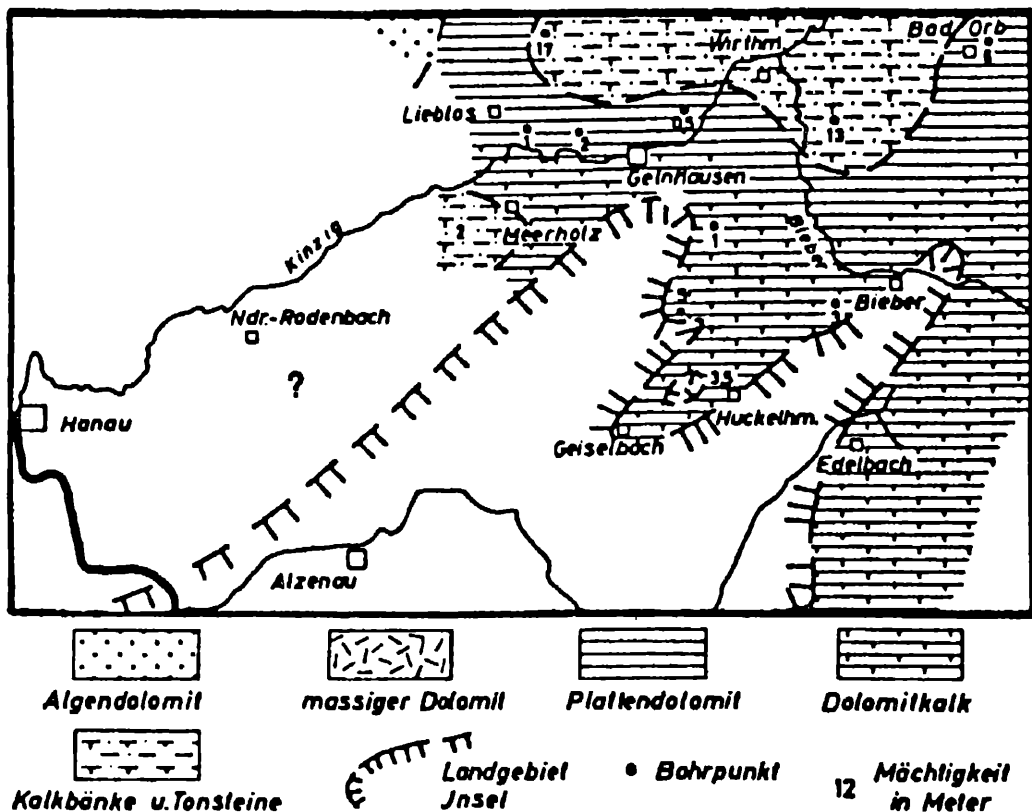


Abb. 4: Paläogeographie und Fazies der Dolomitmalka bzw. des Zechsteindolomits Calb (nach PRÜFERT, 1969, Abb. 14).

Spessarts erfolgte die Ablagerung dieser Sedimente nach PRÜFERT (1969) nur in schmalen, langgestreckten, Südwest-Nordost streichenden Meeresrinnen (Bieber-Huckelheim-Geiselbach, Edelbach-Rottenberg-Schweinheim, siehe Abb. 4), die bereits vor der Meeresregression einen Bereich tieferen Wassers markierten. Die außerhalb der Meeresrinnen gelegenen Teile der Spessartschwelle blieben vermutlich weiterhin Festland oder Küstenbereiche.

### Zechsteinton

Den Grenzbereich Zechstein - Buntsandstein bildet eine mehrere Meter mächtige Abfolge roter Tonsteine mit einzelnen brecciösen Lagen. Die Ablagerung dieser Schichten erfolgte nach PRÜFERT (1969) in einem küstenfernen, flachen Meeresbereich mit brackischem Milieu, OKRUSCH & WEINELT (1965) vermuten dagegen ausgehend vom Auftreten von Wellenrippeln für die Basis der Schichten einen küstennahen Ablagerungsraum, der sich zum Hangenden der Schichten zunehmend von der Küste entfernt.

## 4.0 Untersuchungsergebnisse und Folgerungen

### 4.1 Petrographie

Die oberflächennahe Verbreitung der Zechsteinsedimente im Untersuchungsgebiet, die von weniger als 2 m Quartär und Tertiär überdeckt werden, zeigt Abb. 5, und ein typisches Zechsteinprofil in Schwellenposition ist in Abb. 6 dargestellt.

#### 4.1.1 Zechsteinkonglomerat C1/S1

Das Zechsteinkonglomerat ist im Raum Huckelheim - Großkahl nur an wenigen Punkten aufgeschlossen, so z.B. in Form stark verwitterter Lesesteine nordöstlich von Großkahl (R 3520050 H 5552850). Im Lesesteinbefund zeigt sich ein schmutzig gelb-braun gefärbter, feinkörniger, quarzreicher Verwitterungsgrus, in dem sich einzelne, bis Kieskorngröße erreichende, milchig-graue Quarzgerölle befinden. Nur wenig verwitterte Proben stammen von der Halde der Grube Segen Gottes. Diese zeigen einen gelb-braunen, teilweise fleckig schwarz gefärbten Grobsandstein, der einzelne bis max. 1 cm erreichende, gerundete, milchig-graue Quarzgerölle und bis 0.4 cm messende, weiß gefärbte, kaolinisierte Feldspatgerölle enthält. Der Grobsandstein wird teilweise von 0.5 cm mächtigen, mit grobspätigem Dolomit gefüllten Klüften durchzogen und führt in deren Nähe Malachit und Azurit. Einzelne Zechsteinkonglomeratproben sind vererzt und führen Tennantit und Pyrit. Sedimentstrukturen konnten an diesen kleinen Proben nicht nachgewiesen werden. Die Mächtigkeit des Zechsteinkonglomerates kann nur geschätzt werden, da Aufschlüsse zur Mächtigkeitsbestimmung fehlen. Nach PRÜFERT (1969) beträgt diese meist 1 bis 2 m. Die Zuordnung der Proben zum Zechsteinkonglomerat in Konglomerat- oder Sandsteinfazies ist unklar.

Aus einem Hohlweg unterhalb des ehemaligen Steinbruchs Kalkofen am Bergsteinchen bei Huckelheim beschreibt PRÜFERT (1969) Funde von Koniferenzapfen und -zweigen der Art *Pseudovoltzia hexagona* (BISCHOFF) BÜCKING. Diese Aufschlüsse wurden im Rahmen der Flurbereinigung zerstört und sind heute nicht mehr vorhanden.

Im Dünnschliff (H 2-2) liegt ein schlecht sortierter Mittel- bis Grobsandstein mit partikelgestütztem Gefüge vor. Hauptbestandteil der Partikel sind mono- und polykristalline, subangulare bis gerundete Quarzaggregate. Die Verwach-

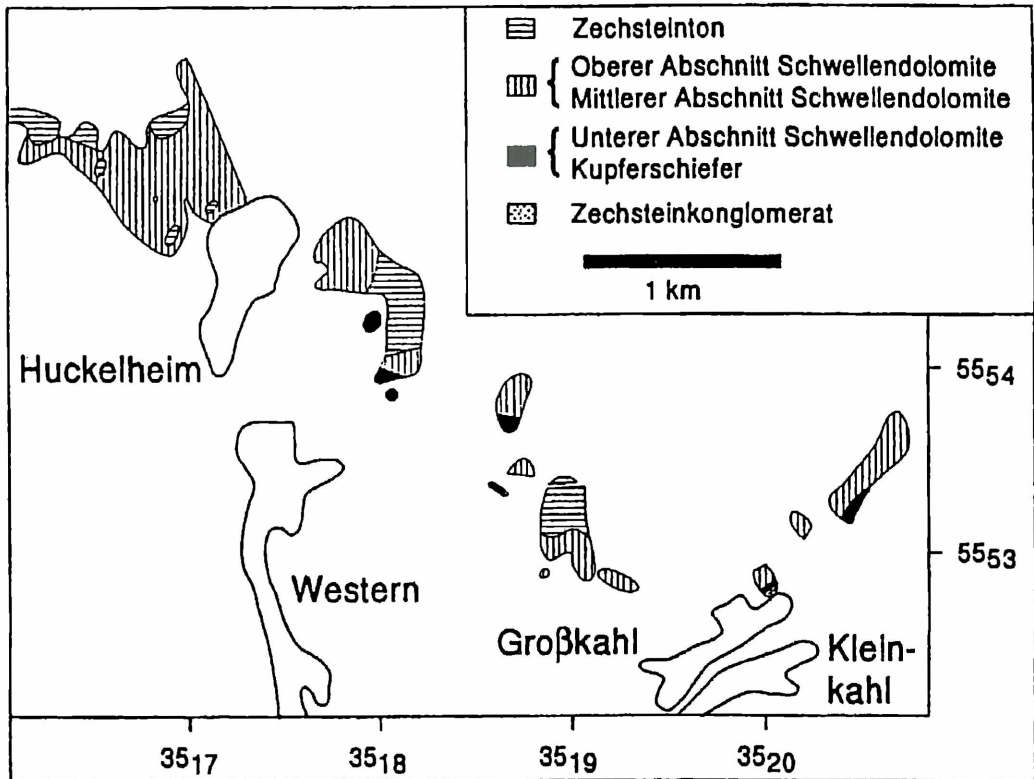


Abb. 5: Oberflächenverbreitung des Zechstein 1 im Gebiet Huckelheim - Großkahl nach Kartierungen von KLOSTERMEIER (1988) und ADUSUMALLI (1989).

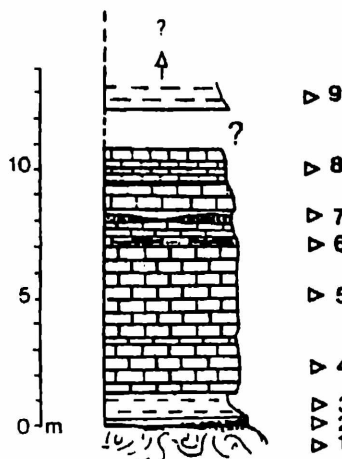
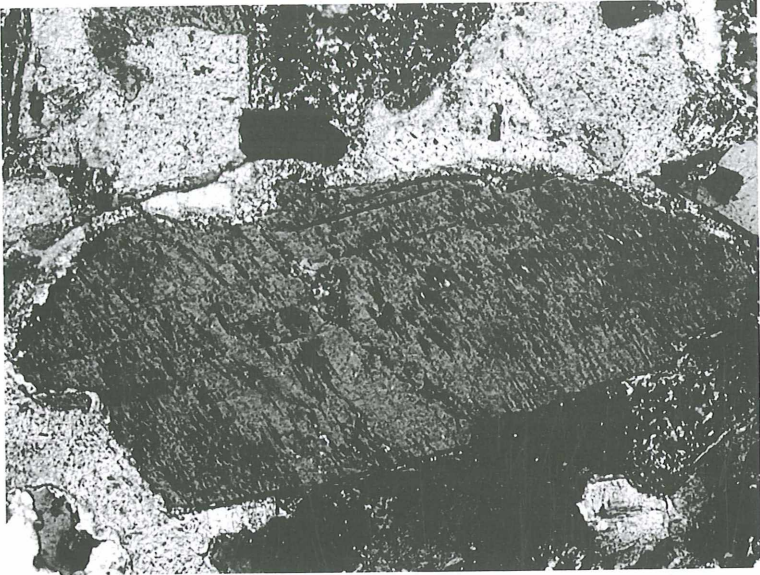


Abb. 6: Zechsteinprofil am Felsenkeller bei Wesemichshof (aus ADUSUMALLI, 1989, Abb. 3.21). 1 Staurolith-Granat-Plagioklas-Gneis, 2 Zechsteinkonglomerat, 3 Kupferschiefer, 4 Unterer Abschnitt Schwellendolomite, 5 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Normaldolomit, 6 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, sulfatisch-karbonatische Mischfazies, 7 Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite, Algendolomit, 8 Oberer Abschnitt Schwellendolomite, 9 Zechsteinton.

sung der polykristallinen Quarze innerhalb dieser Aggregate ist meist suturiert, seltener auch gekrümmt oder gerade. Poly- und monokristalline Quarzaggregate können unabhängig von der Korngröße und vom Verwachsungstyp sowohl gerade, als auch undulöse Auslöschung zeigen. Häufig enthalten die Quarzaggregate Flüssigkeitseinschlüsse, die meist linear, seltener unregelmäßig angeordnet sind. Dies deutet auf unterschiedliche Generationen von Flüssigkeitsein-



**Abb. 7:** Zechsteinkonglomerat, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-2): Perthitisch entmischtes Kalifeldspatgeröll (Fleckenperthit) in dolomitischer Matrix; Dünnschliff, Durchlicht, ein Polarisator, Bildbreite 1.25 mm.

schlüssen hin, wobei es sich bei den unregelmäßig angeordneten um primäre und bei den linear angeordneten um sekundäre Einschlüsse handeln dürfte. Eine weitere Komponente der Partikel sind subangulare bis gerundete Gesteinsbruchstücke aus Quarz-Hellglimmer-Verwachsungen, die bis Kieskorngröße erreichen können. In diesen zeigt Quarz ein granoblastisches Gefüge, während regellos angeordneter Hellglimmer auf Korngrenzen und als Einschluß im Quarz vorkommt. Seltener treten als Partikel Quarz-Mikroklin-Verwachsungen mit granoblastischem Gefüge auf, in denen Mikroklin die typische Mikroklingitterung zeigt. Einzelne Gesteinsbruchstücke zeigen Verdrängungen durch Kaolinit, wobei unklar bleibt, ob Kaolinit ehemals vorhandenen Feldspat oder Quarz verdrängt. Limonit verdrängt ebenfalls bevorzugt von Rissen und Korngrenzen aus einzelne Quarz- und Quarz-Hellglimmeraggregate. Weiterhin fin-

den sich als Partikel bis Kieskorngröße erreichende, monokristalline, subangulare bis gerundete Orthoklasaggregate, die perthitische Entmischungen (Fleckenperthit, Abb. 7) zeigen. Häufige Komponente der Partikel sind weiterhin gerundete bis gut gerundete Plagioklasaggregate, die im Zuge der Diagenese vollständig kaolinisiert wurden. Unterschiedliche Eisengehalte des Kaolinites deuten dabei in einzelnen Aggregaten eine ehemalige Verzwilligung an. Die Begrenzung dieser Körner wird durch einen limonitischen Saum nachgezeichnet. Die Zusammensetzung und Ausbildung der Partikel deutet auf ein metamorphes, in unmittelbarer Nähe liegendes Liefergebiet hin. Quarz- und Quarz-Hellglimmeraggregate stammen aus der Geiselbach-Formation und Quarz-Mikroclin- und Plagioklasaggregate aus dem Rotgneiskomplex des Spessartkristallins. Unklar ist lediglich die Herkunft der Orthoklasgerölle, die eine magmatische Herkunft vermuten lassen und eventuell aus Rotliegend-Vulkaniten (Rhyolite von Sailauf bzw. Rechtenbach) hergeleitet werden können.

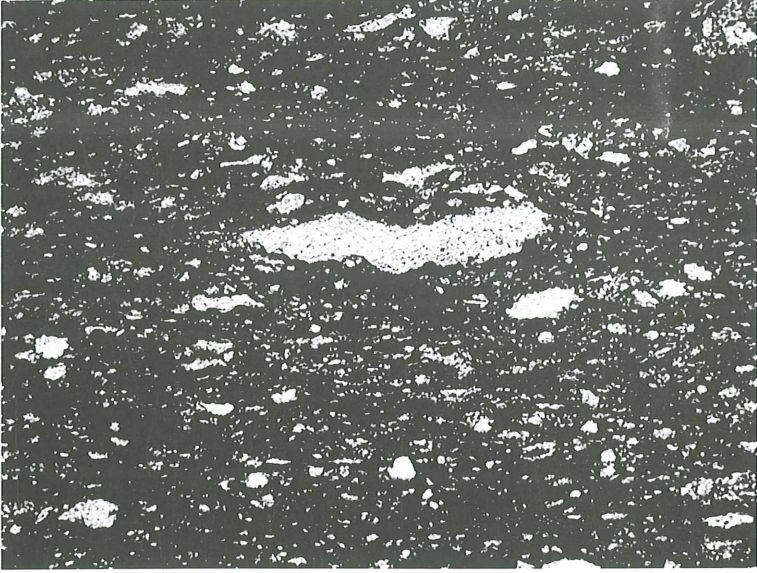
Zementiert wird das Zechsteinkonglomerat überwiegend durch xenomorphen Dolomit, der ein verzahntes Kornpflaster bildet. Im Kontakt zu Partikelkörnern zeigen einzelne Dolomitaggregate Anwachssäume, die durch Lösung und anschließende Ausfällung des Dolomits bei der Diagenese entstanden. Als weiteres Zementationsmineral und Zwickelfüllung im Dolomit tritt Kaolinit auf, der farblose bis schwach gelbliche, feinschuppige Aggregate bildet. Auf Korngrenzen und Spaltrissen des Dolomits, als Zement und Saumbildner um Partikelkörner findet sich braun-schwarzer, durchscheinender Limonit als jüngste Bildung. Zusammen mit Limonit tritt vereinzelt xenomorpher Azurit auf. Die Zementationsminerale zeigen eine komplexe diagenetische Entwicklung des Zechsteinkonglomerates mit der Abfolge Dolomit → Kaolinit → Limonit an.

#### **4.1.2 Kupferschiefer T1**

Der Kupferschiefer umfaßt die in älteren Arbeiten noch getrennt beschriebenen Einheiten Kupferletten und bituminöse Mergelschiefer. Die Mächtigkeit beträgt nach PRÜFERT (1969) durchschnittlich 0,7, maximal bis zu 2,2 m.

Lesesteinbefunde des Kupferschiefers zeigen einen erdigen, dunkelbraunen bis schwarzen Mulm, der eine Probennahme unmöglich macht. Weitgehend unverwitterte Proben finden sich nur auf den Halden der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes.

Der Kupferschiefer besteht aus einer Wechselfolge von schwarzen, detritusreichen, bituminösen und gelb- bis blaugrauen, karbonatischen Lamellen. An der

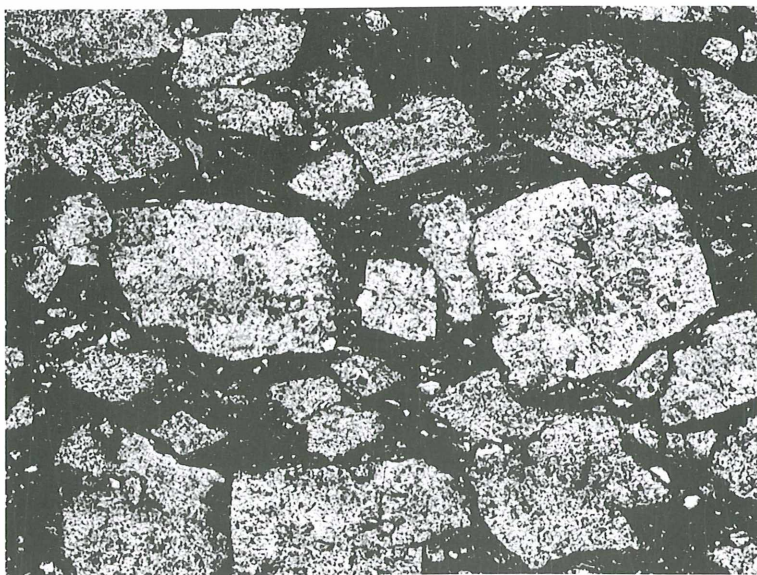


**Abb. 8:** Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-4): Einzelne, schichtparallel eingeregelt Dolomitfasern (getrübt weiß) zusammen mit Quarz (weiß, eckige Bruchstücke) und Illit (weiß, tafelig) in schwarzer, bituminöser Grundmasse; Dünnschliff, Durchlicht, ein Polarisator, Bildbreite 1.25 mm.

Basis des Kupferschiefers sind die Schichten dabei feinlaminiert im mm-Bereich, es liegen dann sogenannte Papierschiefer vor. Zum Hangenden nimmt dann bei ungefähr gleichbleibender Mächtigkeit der schwarzen, detritischen, bituminösen Lamellen die Mächtigkeit der gelb- bis blaugrauen, karbonatischen Lamellen bis in den cm-Bereich zu.

Im Dünnschliff (G 1-4, G 1-7, H 2-4, H 2-9) ist der makroskopische Kontrast zwischen den schwarzen, detritusreichen, bituminösen und den gelb- bis blaugrauen, karbonatischen Lamellen nicht mehr so scharf ausgeprägt. Es zeigt sich stattdessen eine Abfolge einzelner, häufig auskeilender Lamellen unterschiedlichster Mächtigkeit. Die Lamination kann eben sein, häufiger ist sie jedoch uneben bis wellig (G 1-7) und selten treten auch Verfaltungen (G 1-4) auf, die auf subaquatische Rutschungen im noch plastischen Sediment hinweisen. Schwarze, detritusreiche, bituminöse Lamellen zeigen in einer mikroskopisch nicht auflösbaren, durch bituminöse Substanzen braun-schwarz gefärbten Grundmasse farblosen, idiomorphen, schichtparallel eingeregelt Illit und isolierte, meist monokristalline, subangulare bis angerundete Quarze mit Siltkorngröße. Dolomit tritt an der Basis einer schwarzen, detritusreichen, bituminösen

Lamelle oft überhaupt nicht, zum Hangenden dieser Lamellen dann in kurz- bis langfaserigen, häufig schichtparallel eingeregeltten Fasern (Abb. 8) auf, die aus xenomorphen, miteinander verzahnten Dolomitekristallen aufgebaut werden. Größere Dolomitfasern mit einem Durchmesser zwischen 2 - 4 mm zeigen im Dünnschliff G 1-4 häufig schichtparallel ausgezogene Ränder und seltener auch Strukturen, die ellipsoidalen Delta-Typ-Klasten (siehe PASSCHIER & SIMPSON, 1986, Abb. 2) ähnlich sind. Diese Strukturen deuten auf ehemals zusammenhängende Dolomitlagen hin, die in noch plastischem Zustand (daher die duktilen Verformungen in Metamorphiten ähnlichen Strukturen) während der Diagenese, bedingt durch den Auflastdruck der überlagernden Sedimente, boudiniert und duktil geschert wurden. Gleichzeitig spricht der auftretende Dolomit, der die im Zuge der Diagenese entstandenen Strukturen aufbaut, für eine sedimentär bis fröhdiaenetisch erfolgte Dolomitisierung des Gesteins. Der Übergang von einer schwarzen, detritusreichen, bituminösen zu einer gelb- bis blaugrauen, karbonatischen Lamelle erfolgt häufig nicht scharf, sondern kontinuierlich durch die Zunahme der Dolomitfasern, deren Flächenanteile immer größer werden, und die kontinuierliche Abnahme bituminöser Substanzen und detritischen Materials. Karbonatische Lamellen bestehen aus xenomorphem Dolomit, der ein eng verzahntes, xenotopisches, dichtes Kornpflaster bildet. Bituminöse



**Abb. 9:** Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-9): Einzelne idio- bis hypidiomorphe Dolomite (getrübt weiß) zusammen mit Quarz (weiß, eckige Bruchstücke) in schwarzer, bituminöser Grundmasse; Dünnschliff, Durchlicht, ein Polarisator, Bildbreite 1.25 mm.

Substanzen finden sich nur noch auf Korngrenzen, in schichtparallel angeordneten Lagen oder in Zwickeln. Illit tritt in idiomorphen, farblosen, nur noch teilweise schichtparallel eingeregelter Aggregaten innerhalb der Grundmasse auf. Quarz findet sich innerhalb der Grundmasse in isolierten, meist monokristallinen, subangularen bis gerundeten Körnern.

Die Proben H 2-4 und H 2-9 zeigen innerhalb der laminierten Abfolge einzelne, maximal 1 cm mächtige Lamellen, die in einer schwarzen, bituminösen, detritusreichen Grundmasse mit sehr angularen, monokristallinen Quarzkörnern mit Siltkorngröße und farblosen, idiomorphen, teilweise schichtparallel eingeregelter Illiten Dolomitkristalle (Abb. 9) und Intraklasten (= Gesteinsbruchstücke) führen. Die Korngröße der Dolomitkristalle beträgt durchschnittlich 0,3, maximal 1 mm. Neben idiomorphen Dolomitkristallen können häufig hypidiomorphe Kristalle beobachtet werden, deren Ecken und Kanten beschädigt sind, einige wenige Kristalle sind auch brecciiert und entlang von Rissen mit bituminösen Substanzen gefüllt. Die Intraklasten, die bis zu 3 cm Länge und 0,5 cm Breite erreichen, sind schichtparallel eingeregelt. Sie bestehen aus durchschnittlich 0,01 mm großem, xenomorphen Dolomit, der eine xenotopische Grundmasse mit verzahnten Korngrenzen bildet. Bituminöse Substanzen finden sich nur noch auf Korngrenzen oder Zwickeln der Grundmasse der Intraklasten. Die Bildung dieser Lamellen wird von mir so gedeutet: Im Bereich des Schwellenanges südöstlich von Huckelheim sedimentierte, bereits verfestigte Dolomitsbänke werden durch tektonisch ausgelöste, subaquatische Rutschungen (KULICK et al., 1984; SCHUMACHER, 1985) brecciiert und zusammen mit dem überlagernden, unverfestigten tonig-bituminösem Sediment, das idiomorphe Dolomitkristalle enthält, in einem Schlammstrom der Schwerkraft folgend nach Nordosten zum Fuß des Schwellenanges transportiert und dort sedimentiert.

### **4.1.3 Zechsteindolomit Ca1**

#### **4.1.3.1 Schwellendolomite Ca1a**

##### **4.1.3.1.1 Unterer Abschnitt der Schwellendolomite**

Der Untere Abschnitt der Schwellendolomite besteht aus dunkelgraublauen, dickplattig bis dünnbankig ausgebildeten, schwach bituminösen Dolomiten, die durch wenige mm mächtige, schwarze, feinelaminierte, bituminöse Ton- und



Siltsteinlagen getrennt werden. Abhängig von der Paläotopographie des Ablagerungsraumes finden sich sowohl ebenflächig, als auch uneben bis wellig gebankte Dolomite. Anstehende Schichten des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite finden sich nur im Straßenanschnitt westlich vom Wesemichshof (R 3520500 H 5553350). Die Mächtigkeit des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite beträgt nach PRÜFERT (1969) max. 3 m.

Im Dünnschliff (G 1-27, H 2-12, H 2-17, H 5-3) bildet durchschnittlich 0.04 - 0.19 mm großer, xenomorph ausgebildeter Dolomit ein eng verzahntes, dichtes, gleichkörniges Kornpflaster. Auf Korngrenzen und in wolkigen bis schlierigen Anreicherungen finden sich bituminöse Substanzen.

Eine lagige Anordnung bituminöser Substanzen zeichnet vereinzelt die Schichtung nach. Quarz tritt in isolierten, monokristallinen, sehr angularen bis gerundeten Körnern innerhalb der Grundmasse auf. Regellos innerhalb der Grundmasse verteilt finden sich isolierte Aggregate von farblosem, idiomorphen Illit.

Innerhalb des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite treten einzelne, grauschwarz bis rotbraun gefärbte, dünnbankige Dolomite auf, die aus grobkristallinen (>1 mm), makroskopisch schon sichtbaren Dolomitkristallen aufgebaut werden.

Im Dünnschliff (G 1-23, H 2-14) bildet durchschnittlich 0.8 mm großer, hypidiomorpher bis xenomorpher Dolomit eine locker verzahnte Grundmasse. Bituminöse Substanzen finden sich verbreitet auf Korngrenzen und in Zwickeln.

Neben diesen bituminösen Substanzen finden sich in Zwickeln der Grundmasse xenomorpher Dolomit, isoliert auftretender, monokristalliner, angularer Quarz in Siltkorngröße und farbloser, idiomorph ausgebildeter Illit. Quarz tritt außerdem noch als Einschluß im Dolomit auf, dabei handelt es sich um isolierte, monokristalline, subangulare Körner in Siltkorngröße.

#### **4.1.3.1.2 Mittlerer Abschnitt der Schwellendolomite**

Der Mittlere Abschnitt der Schwellendolomite besitzt mit 8 - 30 m (PRÜFERT, 1969) die größte Mächtigkeit. Bedingt durch das kleinmorphologische Relief des Ablagerungsraumes (zur Paläogeographie siehe auch Abb. 3) treten dabei sowohl in vertikaler, als auch in horizontaler Richtung verschiedene Faziestypen nebeneinander auf, die im folgenden getrennt beschrieben werden.

### *Normaldolomit*

Häufigster Faziestyp ist der Normaldolomit. Der Normaldolomit bildet gelblich, bräunlich, seltener auch schwach rötlich gefärbte, dünn- bis dickbankige, dichte Dolomite, die durch geringmächtige Tonsteinlagen getrennt werden. Die Bankung der Dolomite ist meist eben, nur selten ist unebene bis wellige Bankung zu beobachten. Die Dolomitbänke zeigen in vertikaler und horizontaler Ausdehnung stark wechselnde Mächtigkeiten, in horizontaler Erstreckung keilen zum Teil einzelne Bänke ganz aus. In den zahlreich vorhandenen Aufschlüssen (z.B. nördlich Huckelheim R 3516980 H 5555600, am Sportplatz östlich von Huckelheim R 3517820 H 5554715, Straßenanschnitt am Wesemichshof R 35200600 H 5553525) bildet der Normaldolomit bedingt durch die Verwitterung gelbe bis bräunliche, poröse, stark absandende Gesteine, die schließlich zu gelb-braunen Dolomitsanden bis Dolomitaschen verwittern.

Im Dünnschliff (H 4-2) zeigt der unverwitterte Normaldolomit eine gleichkörnige, eng verzahnte, dichte Grundmasse, die aus durchschnittlich 0.04 - 0.06 mm großen, xenomorphen Dolomiten aufgebaut wird. Innerhalb der Grundmasse treten unregelmäßig verteilt rundliche bis ovale Bereiche auf, in denen sich gröberkristalline, xenomorphe Dolomitaggregate befinden. Bituminöse Substanzen sind im Gegensatz zu Proben aus dem Unteren Abschnitt der Schwelendolomite nur noch vereinzelt in wolkigen bis schlierigen Anreicherungen nachzuweisen. Quarz und Illit treten ebenfalls nur noch sporadisch auf.

### *Algendolomit*

Algendolomite treten in Form einzelner, linsenförmiger Körper mit meist nur geringer horizontaler Erstreckung innerhalb der Normaldolomite auf. Der bekannteste Aufschluß, der schon von BÜCKING (1892) beschrieben wird, befindet sich am Felsenkeller bei Wesemichshof (R 3520625 H 55535525) und wurde als Geotop unter Naturschutz gestellt. Vorkommen größerer Ausdehnung, die PRÜFERT (1969) vom Bergsteinchen nordwestlich von Huckelheim beschreibt und im Rahmen meiner Untersuchungen im Bereich des Sportplatzes von Huckelheim (R 3517800 H 5554715) und in der Verlängerung des Aufschlusses am Felsenkeller (R 3520460 H 5553370) gefunden wurden, bestehen aus einer Vielzahl einzelner kleiner Algendolomitkörper innerhalb des Normaldolomits.

Der Kontakt dieser Körper zum umgebenden Dolomit ist meist scharf ausgebildet. Intern sind die Algendolomitkörper durch Einschaltungen dünnplattiger Normaldolomite gegliedert, die den Algendolomit in einzelne Bänke aufspalten.

Diese werden aus rundlichen bis elliptischen, 2 - 5 mm großen, dicht gepackten Peloiden aufgebaut. Der Begriff Peloid wird verwendet, da im Gegensatz zu Ooiden diese rundlichen Körper keine Internstrukturen erkennen lassen. Einzelne Pelloide, besonders aus dem Lesesteinvorkommen südöstlich des Sportplatzes Huckelheim, erreichen Größen bis zu 15 mm. Innerhalb einzelner Vorkommen ist dabei die Korngröße der Pelloide häufig einheitlich. Im Lesesteinbefund sind die Algendolomitkörper in der Regel verwittert und in einzelne rundliche Bruchstücke zerfallen. Die Bildung der Algendolomite wird von PRÜFERT (1969) auf blaugrüne Algen zurückgeführt, die zudem auf eine Wassertiefe von 10 - 30 m hinweisen.

Im Dünnschliff (G 3-4) bildet durchschnittlich 0.05 mm großer, xenomorpher Dolomit eine gleichkörnige Grundmasse aus verzahnten Dolomitaggregaten. Quarz findet sich sehr selten in isolierten, sehr angularen, monokristallinen Aggregaten mit Siltkorngröße. Der im Handstück gut zu erkennende, peloide Aufbau aus einzelnen, gut sortierten, zwischen 2 - 4 mm messenden, rundlichen Körpern ist im Dünnschliff nur noch bedingt zu beobachten. Einzelne Pelloide werden durch einen Limonitsaum bzw. konzentrisch angeordnete Zwickelporen nachgezeichnet. Internstrukturen der Pelloide sind nicht erhalten, sie wurden bei der Kristallisation des Dolomits vollständig zerstört.

### ***Bröckeldolomit***

Bröckeldolomite werden von PRÜFERT (1969) vom Südosthang des Hohebergs bei Huckelheim beschrieben. Es handelt sich um 6 - 8 m mächtige, deutlich geschichtete, grobbankig absondernde Dolomitsande, die aus locker gepackten, 0.05 - 0.25 mm großen, prismatisch-würfelig zerbröckelnden Karbonatbruchstücken aufgebaut sind. Genetisch werden sie als Vorriiffsande eines Algenkörpers im Bereich des Quarzitzuges am Hoheberg gedeutet. Im Rahmen meiner Arbeit fanden sich am Südosthang des Bergsteinchens bei Huckelheim gelbe, deutlich geschichtete, dünn- bis dickplattige, stark poröse Dolomite, bei denen es sich um Bröckeldolomite handelt.

Im Dünnschliff (H 3-3) zeigt sich eine xenotopische Grundmasse, die aus durchschnittlich 0.14 mm großen, hypidio- bis xenomorphen, verzahnten Dolomitkristallen aufgebaut wird. Zahlreiche, unregelmäßig angeordnete Zwickelporen durchsetzen das Gestein, in deren Kontakt die Dolomite der Grundmasse idiomorph ausgebildet sind.

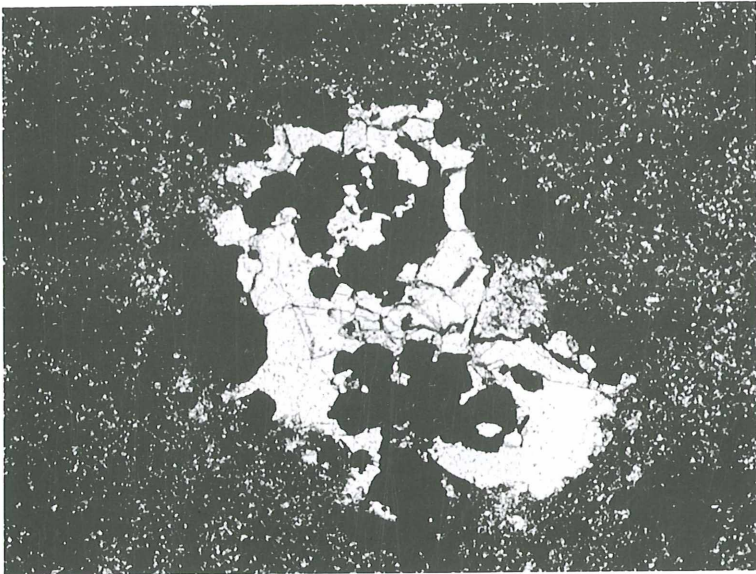
Vereinzelte findet sich isoliert auftretender, bis Feinsandkorngröße erreichender, mono-, selten auch polykristalliner Quarz. Auf Korngrenzen und in konzen-

trisch-schaligen bis oolithisch ausgebildeten Aggregaten innerhalb der Zwickelporen tritt Limonit auf. Farbloser, häufig polysynthetisch verzwilligter Calcit füllt teilweise die Zwickelporen und deutet eine beginnende Dedolomitisierung an.

### *Sulfatisch-karbonatische Mischfazies*

Am nordwestlichen Ortsausgang von Huckelheim (R 3517100 H 5555170) und am Wesemichshof finden sich gelbliche bis bräunliche, dickplattige bis dünnbankige Dolomite, die zahlreiche mm bis cm große, rundliche bis ovale Hohlräume mit häufig unregelmäßig-zackig ausgebildetem Rand enthalten. Diese Hohlräume sind oft mit idiomorphen Calcitkristallen und/oder Limonit gefüllt.

Im Dünnschliff (G 3-3, H 3-1) bildet durchschnittlich 0.02 - 0.07 mm großer, xenomorpher Dolomit eine xenotopische Grundmasse aus verzahnten Dolomitaggregaten. In Zwickeln der Grundmasse und in wolkig-schlieriger Anordnung sind Limonitanreicherungen nachzuweisen. Markantestes Merkmal dieses Faziestyps sind im Dünnschliff bis 0.6 mm große, rundliche bis ovale Hohlräume (Abb. 10) mit unregelmäßig-zackig ausgebildetem Rand. Bevorzugt an den



**Abb. 10:** Mittlerer Abschnitt Schwellendolomite (sulfatisch-karbonatische Mischfazies), nordwestlicher Ortsausgang von Huckelheim (H 3-1): Rundlich geformter Hohlraum mit Calcit (weiß) und Limonit (schwarz) in fein körniger, Limonit durchsetzter Dolomitmatrix; Dünnschliff, Durchlicht, ein Polarisator, Bildbreite 1.25 mm.

Wandungen, seltener auch innerhalb der Hohlräume findet sich krustig bis konzentrisch-schalig ausgebildeter Limonit. Die eigentliche Hohlraumfüllung bildet dann hyp- bis idiomorpher Calcit. Die Entstehung der karbonatisch-sulfatischen Mischfazies erfolgte nach RICHTER-BERNBURG (1955b) an Schwellenhängen in der Nähe von Flachwassergebieten. Höhersalinare Lösungen, die im Flachwasserbereich durch verstärkte Eindampfung entstanden, sinken aufgrund ihres spezifisch schwereren Gewichtes in die Tiefe und werden im Bereich des Schwellenhanges in Form von karbonatisch-sulfatischen Mischgesteinen chemisch gefällt. Die Sulfatkomponente bildet dabei Gips, der in rundlich-ovalen Aggregaten innerhalb des Gesteins vorkommt. Die Auflösung des Gipses und die Calcit- und Limonitbildung erfolgt dann nach OKRUSCH & WEINELT (1965) rezent im Zuge der Verwitterung und des Grundwassereinflusses.

### *Limonit vererzte Dolomite*

Limonit vererzte Dolomite finden sich in einzelnen Vorkommen in unterschiedlichen stratigraphischen Positionen innerhalb der Schwellendolomite und deuten damit eine postsedimentär erfolgte Entstehung der Limonit-Vererzung an. Besonders häufig treten Limonit vererzte Dolomite an der Basis der Schwellendolomite auf, so z.B. am Wesemichshof (R 3520475 H 55533360) und nordöstlich von Großkahl (R 3520050 H 5552850).

Im Dünnschliff (G 3-2) bildet durchschnittlich 0.20 mm großer, xenomorpher Dolomit eine xenotopische, eng verzahnte Grundmasse, in der sich vereinzelt bis Siltkorngöße erreichende, monokristalline, angulare Quarzkörner finden. Entlang von Rissen und Klüften verdrängt braun-schwarzer, randlich teilweise rötlich-braun durchscheinender Limonit den Dolomit der Grundmasse. Diese Verdrängung beginnt dabei an den Korngrenzen, greift dann auf Spaltrisse des Dolomits über und erfaßt schließlich den gesamten Kristall. Bereiche des Dünnschliffs, die stärker vererzt sind, zeigen polykristallinen, braun-schwarzen Limonit, der zahlreiche Einschlüsse von idio- bis hypidiomorphen Quarz und xenomorphen Dolomit enthält.

Zur Entstehung dieser Limonit vererzten Dolomite bestehen verschiedene Theorien. WEIDMANN (1929) nimmt eine sedimentäre Entstehung an, d.h. die Erze wurden als Karbonate gefällt und später in oxidische bzw. hydroxidische Minerale umgewandelt. UDLUFT (1923) deutet die Erze als Verwitterungsbildungen, die aus Eisen führenden Lösungen im Kontakt zu tonmineralreichen Lagen gefällt wurden. EINECKE & KÖHLER (1910) und HUMMEL (1924) sprechen sich für eine hydrothermale Herkunft der Eisenerze aus, da diese häufig zusammen mit Baryt auftreten. Die im Dünnschliff zu beobachtende Verdrängung

von Dolomit durch Limonit und die geochemisch nachgewiesenen hohen Barium-Gehalte (>500 ppm, siehe Kap. 4.3.4) deuten dabei ebenfalls auf eine hydrothermale Entstehung hin.

#### 4.1.3.1.3 Oberer Abschnitt der Schwellendolomite

Sedimente des Oberen Abschnitts der Schwellendolomite sind bedingt durch Meeresregression, Erosion und Verkarstung, die nach der Ablagerung dieses Abschnitts erfolgte, heute nur noch bedingt erhalten. PRÜFERT (1969) beschreibt vom Bergsteinchen bei Huckelheim eine ca. 4 m mächtige Wechselfolge von feinporigen, schräggeschichteten Kleinalgendolomiten mit hellgelben, dünnplattig abgesonderten, flasrigen Dolomiten. Am Felsenkeller bei Wesemichshof (R 3520625 H 5553525, R 3520550 H 5553600) findet sich eine ca. 1 m mächtige Abfolge braungelber, teilweise auch rot, orange oder violett gefärbter, dünnplattig ausgebildeter, wellig geschichteter Dolomite.

Im Anschluß an die Ablagerung des Oberen Abschnitts der Schwellendolomite erfolgte nach KOWALCZYK & PRÜFERT (1978) eine Meeresregression mit nachfolgender, langandauernder Festlandsperiode. Innerhalb dieser Zeitspanne fand eine intensive Erosion der Sedimente und eine Verkarstung der Schwellendolomite statt. Die entstandenen Spalten und Hohlräume wurden mit braun-roten Residualtonen, die als Lösungsrückstand der Schwellendolomite gedeutet werden, gefüllt.

#### 4.1.3.2 Dolomitkalke Ca1b

Erneute Meerestransgression führte zur Ablagerung der Dolomitkalke. Da Aufschlüsse im Raum Huckelheim - Großkahl sowohl vom Verfasser, als auch von KLOSTERMEIER (1988) nicht mehr aufgefunden werden konnten, bezieht sich die nachfolgende Beschreibung auf Angaben von PRÜFERT (1969). Dolomitkalke finden sich am Bergsteinchen bei Huckelheim. Es liegt dort eine max. 2.5 m mächtige, eben bis wellig gebankte Wechselfolge hellgelber bis hellgrauer, harter, dünnplattiger Kalkmergel mit stark verwitterten Dolomiten vor, die über geringmächtigen Residualtonen der Verkarstungsphase liegt.

#### 4.1.4 Zechsteinton A1-Z6

Der Zechsteinton und die hangende Bröckelschiefer-Folge des Unteren Buntsandsteins bilden eine nur schwer trennbare Einheit. Der eigentliche Zechsteinton besteht nach PRÜFERT (1969) aus einem rotbraunen, zähen, 2 - 5 m mächtigen Ton, der einzelne, lagig angeordnete Partien mit eingestreuten Limonit-, Quarz- und Glimmerbruchstücken enthält.

#### 4.2 Lage und Ausbildung der Buntmetallvererzungen

Buntmetallvererzungen des basalen Zechstein sind im Raum Huckelheim - Großkahl nur an wenigen Punkten aufgeschlossen. So konnte am nordöstlichen Ortsausgang von Großkahl (R 3519930 H 5552710) innerhalb des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite auf Klüften und in Dolomit führenden Hohlräumen Galenit nachgewiesen werden. Die bedeutendsten Buntmetallvererzungen dieses Gebietes liegen nordöstlich von Großkahl bzw. Huckelheim und

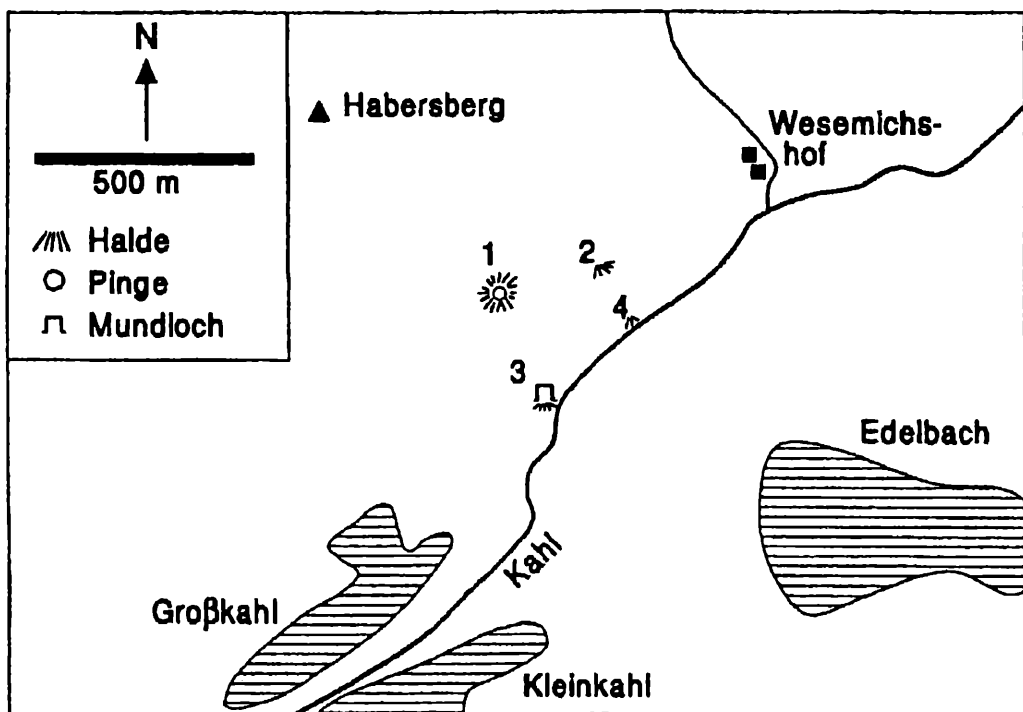


Abb. 11: Lageskizze der Sachüberreste der Grube Hilfe Gottes/Großkahl. 1 Schachtpinge mit Halde am Förderschacht des Maximilianstollens, 2 Halde am Förderschacht des Alten Kahler Stollens, 3 Halde am Stollenmundloch des Maximilianstollens, 4 Halde des Alten Kahler Stollens.

wurden durch die Gruben Hilfe Gottes und Segen Gottes abgebaut. Beide Gruben sind heute mit Ausnahme des Haldenmaterials (für die Grube Hilfe Gottes siehe Abb. 11) nicht mehr zugänglich. Zur Beschreibung muß daher auf Literaturangaben zurückgegriffen werden. Es erweist sich dabei als Problem, daß die vorhandene Spessartliteratur sich meist auf das Bergbauggebiet Bieber bezieht und für das Gebiet Huckelheim - Großkahl nur wenige, häufig unvollständige Angaben vorliegen, die im Nachfolgenden zusammengefaßt werden.

Der Kupferschiefer im Bereich der Grube Hilfe Gottes bildet nach WAGNER (1841) kein einheitliches, zusammenhängendes Flöz, sondern ist bei stark wechselnder Mächtigkeit der welligen Topographie des unterlagernden Kristallins angepaßt. Die Mächtigkeit des Kupferschiefers kann dabei bis zu 5 Fuß (BEHLEN, 1823) betragen, dies entspricht ca. 1.50 m. Die Erzminerale, im wesentlichen Tennantit, Chalkopyrit und Pyrit, finden sich nach BEHLEN (1823) in Schnüren, auf Klüften und in kleinen, dispers verteilten Körnern. Chalkopyrit und Pyrit bilden nach BEHLEN (1823) auch größere, unregelmäßig geformte Erzmassen, und werden dann häufig von knollig ausgebildetem Siderit begleitet. Galenit zeigt nach BEHLEN (1823) innerhalb des Kupferschiefers keine einheitliche Verteilung, sondern tritt nur in einzelnen Bereichen entweder allein oder zusammen mit Fahlerz auf. Über dem Kupferschiefer findet sich nach BEHLEN (1823) ein Mergelschiefer oder Stinkstein (= Unterer Abschnitt der Schwellendolomite), der nur punktuell ausgebildet ist. Dies ist ein Hinweis auf subaquatische Rutschungen oder eine Bindung an paläogeographisch vorhandene, tiefere Wasserbereiche bzw. -rinnen. Dieser Abschnitt führt nach BEHLEN (1823) in der Regel Buntmetalle auf Dolomit führenden Klüften und Hohlräumen, im Bereich der Grube treten aber auch innerhalb des Gesteins grobe Körner von Galenit und Fahlerz auf. Über dieser Schicht liegt nach BEHLEN (1823) der mergelartige Kalkstein (= Mittlerer Abschnitt der Schwellendolomite), der keine Erzminerale führt.

Über die Buntmetallvererzung des basalen Zechsteins der Grube Segen Gottes liegen im Gegensatz zum Baryt-Siderit-Gang (Kobaltrücken) dieser Grube nur sehr wenige Literaturangaben vor. BÜCKING (1892) beschreibt ein 0.5 - 1 m mächtiges Kupferschiefer-Flöz, in dessen Liegenden und Hangenden sich eine bis zu 1 m mächtige Limonit führende Schicht befindet. Das BAYERISCHE OBERBERGAMT (1936) beschreibt ein 0.75 - 1 m mächtiges Kupferschiefer-Flöz, das mit 14 - 20° nach Nordosten einfällt. Zur Buntmetallverteilung liegen nur wenige Angaben vor, so beschreibt das BAYERISCHE OBERBERGAMT (1936) z.B. Sphalerit nur aus dem Hangenden des Kupferschiefers.

Tennantit führende Vererzungen des basalen Zechsteins im Raum Huckelheim - Großkahl zeigen dabei eine auffällige Bindung an Nordost-Südwest streichen-



de Störungen, so die Grube Segen Gottes an die Querbachstörung mit einem Verwerfungsbetrag von ca. 45 m (KLOSTERMEIER, 1988) und die Grube Hilfe Gottes an eine von MURAWSKI (1967) vermutete, durch zahlreiche Barytvorkommen (R 3520000 H 5552840, R 3520450 H 55553330, R 3520620 H 5553560) und eine tektonische, durch Baryt verkittete Breccie im Habersbachtal bei Wesemichshof (R 3520700 H 5553650) nachgezeichnete Störung.

### 4.3 Geochemie

Geochemische Gesteinsanalysen wurden an Proben aus dem Zechsteinkonglomerat (1 Analyse), dem Kupferschiefer (6 Analysen), dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite (5 Analysen) und dem Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite (8 Analysen) durchgeführt. Die Einzelanalysen sind in Tab. 5 aufgelistet, die Durchschnittszusammensetzung der einzelnen stratigraphischen Einheiten und ihr jeweiliger Streubereich zeigt Tab. 6.

Tab. 5: Chemische Gesteinsanalysen, Probenherkunft siehe Tab. 1.

	G 1-4	G 1-7	G 1-23	G 1-27	G 3-2	G 3-3	G 3-4
Gew.-%							
SiO <sub>2</sub>	21.62	18.39	10.17	4.12	2.18	1.22	0.86
TiO <sub>2</sub>	0.32	0.22	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.91	4.31	1.97	0.76	0.30	<0.10	<0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2.12	2.21	1.10	0.90	3.16	0.93	0.48
MnO	0.68	0.80	0.66	0.65	1.53	0.43	0.33
MgO	13.57	14.40	17.92	19.81	19.69	20.40	21.29
CaO	20.01	21.36	26.36	29.16	28.94	30.78	30.63
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.11	0.05	0.03	0.03	<0.02	0.03
K <sub>2</sub> O	1.83	1.33	0.62	0.26	0.11	0.07	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.15	0.05	0.05	0.03	0.02	0.01
CO <sub>2</sub>	31.8	34.0	40.6	44.3	43.2	44.4	46.2
S**	0.23	0.44	0.10	0.12	<0.01	<0.01	<0.01
G.V.***	0.6	0.6	0.2	0.2	0.7	1.2	0.3
Σ	98.91	98.32	99.90	100.41	99.90	99.47	100.19
ppm							
V	77	68	31	19	10	11	10
Cr	86	63	26	12	<10	<10	<10
Co	102	62	30	38	<5	<5	14
Ni	59	38	14	14	<10	<10	<10
Cu	2100	14100	480	430	270	120	120
Zn	301	1038	160	113	63	34	41
Ga	8	8	9	<5	6	<5	<5
As	1650	6550	700	450	450	383	293
Rb	75	55	30	7	4	<4	<4
Sr	261	496	195	159	69	43	36
Y	<5	<5	10	<5	<5	<5	<5
Zr	70	53	41	<20	<20	<20	<20
Nb	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ba	371	304	574	99	539	173	126
Pb	51	145	6350	94	12	15	23
Th	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
U	23	18	<5	33	<5	<5	<5

\* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \*\* Sulfid-Schwefel; \*\*\* G.V.-CO<sub>2</sub>.

Tab. 5: Fortsetzung.

	G 3-7	H 2-2	H 2-4	H 2-9a	H 2-9b	H 2-9c	H 2-12
Gew.-%							
SiO <sub>2</sub>	<0.50	47.89	20.96	9.83	18.67	19.44	3.44
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.25	0.26	0.11	0.24	0.24	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.10	8.78	5.25	2.30	4.63	4.84	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.80	1.01	2.35	2.15	2.14	2.10	1.24
MnO	0.49	0.38	1.08	0.94	0.68	0.70	0.72
MgO	20.63	7.91	13.19	16.58	12.74	13.22	19.49
CaO	31.12	11.39	19.43	25.40	18.47	19.48	29.27
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.14	0.15	0.08	0.20	0.15	0.05
K <sub>2</sub> O	0.04	3.57	1.64	0.76	1.41	1.49	0.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.07	0.10	0.09	0.11	0.12	0.04
CO <sub>2</sub>	46.2	18.0	33.4	41.5	30.8	31.8	44.5
S**	0.04	<0.01	>0.12	>0.12	>0.12	>0.12	0.08
G.V.***	0.3	0.6	<0.1	0.4	0.8	0.4	<0.1
Σ	99.71	99.99	97.93	100.26	91.01	94.10	99.82
ppm							
V	6	26	66	40	57	57	18
Cr	<10	111	68	41	64	58	16
Co	<5	53	75	24	39	33	21
Ni	<10	38	56	26	36	27	10
Cu	90	1500	13100	11100	45000	22700	700
Zn	29	233	2307	1175	3492	2137	728
Ga	<5	7	8	<5	11	9	<5
As	185	1100	4250	3900	15600	7950	650
Rb	<4	100	67	32	58	63	11
Sr	65	103	293	387	309	372	72
Y	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Zr	<20	76	56	28	54	58	<20
Nb	<5	<5	5	<5	6	5	<5
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ba	115	1004	313	378	526	622	41
Pb	12	27	42	13	44	30	1092
Th	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
U	<5	<5	16	7	17	8	<5

\* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \*\* Sulfid-Schwefel; \*\*\* G.V.-CO<sub>2</sub>.

Tab. 5: Fortsetzung.

	H 2-17	H 3-1	H 3-3	H 4-2	H 5-2	H 5-3
Gew.-%						
SiO <sub>2</sub>	4.36	3.50	0.78	3.01	0.83	1.75
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.05	<0.01	0.04	0.01	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	0.81	<0.10	0.35	<0.10	0.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.97	0.89	0.73	2.10	7.11	0.84
MnO	0.68	0.56	0.29	1.02	1.51	0.71
MgO	19.47	19.59	18.82	19.39	17.93	20.28
CaO	28.95	29.50	33.57	29.67	28.71	30.57
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	<0.02
K <sub>2</sub> O	0.35	0.28	0.02	0.19	0.04	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.08	0.02	0.05	0.03	0.03
CO <sub>2</sub>	43.9	43.8	44.6	44.3	42.7	45.1
S**	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
G.V.***	<0.1	0.5	1.5	0.5	0.4	0.3
Σ.	99.80	99.60	100.36	100.64	99.30	99.95
ppm						
V	30	16	5	13	22	8
Cr	21	<10	<10	15	<10	16
Co	33	13	5	14	<5	6
Ni	<10	<10	<10	28	<10	<10
Cu	540	150	110	80	350	130
Zn	211	841	71	192	756	115
Ga	<5	<5	<5	<5	<5	5
As	450	258	245	550	404	290
Rb	15	10	<4	11	6	8
Sr	104	301	20	171	35	94
Y	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Zr	<20	23	<20	<20	<20	<20
Nb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ba	145	289	345	653	559	<20
Pb	293	1085	11	89	16	184
Th	<4	<4	<4	<4	<4	<4
U	<5	<5	6	<5	8	13

\* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \*\* Sulfid-Schwefel; \*\*\* G.V.-CO<sub>2</sub>.

**Tab. 6:** Mittelwert und Streubereich der chemischen Analysen aus verschiedenen stratigraphischen Einheiten des Zechstein 1 im Untersuchungsgebiet (Zusammenfassung der Einzelanalysen aus Tab. 5).

	Kupferschiefer (6 Proben)			Unterer Abschnitt Schwellendolomite (5 Proben)			Oberer und Mittlerer Abschnitt Schwellen- dolomite (8 Proben)		
	min	x	max	min	x	max	min	x	max
Gew.-%									
SiO <sub>2</sub>	9.83	18.15	21.62	1.75	4.77	10.17	<0.50	1.61	3.50
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.23	0.32	0.03	0.06	0.10	<0.01	0.03	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.30	4.54	5.91	0.20	0.77	1.97	<0.10	0.25	0.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2.10	2.18	2.35	0.84	1.01	1.24	0.48	2.03	7.11
MnO	0.68	0.81	1.08	0.65	0.68	0.71	0.29	0.77	1.51
MgO	12.74	13.95	16.58	17.92	19.39	20.28	17.93	19.72	21.29
CaO	18.47	20.69	25.40	26.36	28.86	30.57	28.71	30.37	33.57
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.13	0.20	<0.02	0.04	0.05	<0.02	0.03	0.05
K <sub>2</sub> O	0.76	1.41	1.83	0.14	0.33	0.62	0.02	0.10	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.12	0.15	0.03	0.04	0.05	0.01	0.03	0.08
CO <sub>2</sub>	30.8	33.88	41.5	40.6	43.68	45.1	42.7	44.43	46.2

\* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; min Minimalwert; x Mittelwert; max Maximalwert.

### 4.3.1 Hauptchemismus

Das Zechsteinkonglomerat von Huckelheim (Tab. 7) zeigt im Vergleich zum Durchschnittssandstein nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) einen deutlich geringeren Gehalt an SiO<sub>2</sub> und höhere Gehalte an CaO und MgO. Diese Unterschiede sind im wesentlichen durch das dolomitische Bindemittel des Zechsteinkonglomerates von Huckelheim bedingt. Ein höherer Anteil von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vergleich zum Durchschnittssandstein kann durch einen höheren Anteil an Feldspäten, Phyllosilikaten und Schwermineralen erklärt werden. Das Zechsteinkonglomerat von Altenmittlau zeigt im Vergleich zu Huckelheim höhere SiO<sub>2</sub>- und niedrigere CaO- und MgO-Gehalte. Dies spiegelt einen höheren Quarzanteil unter den Partikeln und einen geringeren Anteil an dolomitischem Bindemittel wider.

Der Kupferschiefer (Tab. 6) zeigt im Vergleich zum Durchschnittstonschiefer (Tab. 8) nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) und Durchschnittsschwarzschiefer (Tab. 8) nach VINE & TOURTELOT (1970) deutlich geringere Gehalte der an

**Tab. 7:** Zusammensetzung des Zechsteinkonglomerates von Huckelheim und Altenmittlau (aus SCHMITT, 1991) im Vergleich zu einem Durchschnittssandstein.

	Zechstein- konglomerat H 2-2	Zechsteinkonglomerat Altenmittlau (3 Proben)	Durchschnittssandstein (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)
Gew.-%			
SiO <sub>2</sub>	47.89	70.87	78.72
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.33	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.25	7.27	4.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2.35	1.46	1.40
MnO	1.08	0.21	<0.01
MgO	7.91	3.05	1.16
CaO	11.39	5.76	5.47
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.07	0.44
K <sub>2</sub> O	3.57	1.92	1.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.10	0.04
CO <sub>2</sub>	18.0	7.67	n.b.

n.b. nicht bestimmt; \* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

detritische Minerale gebundenen Oxide SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und höhere Gehalte der an Dolomit gebundenen Oxide CaO und MgO. Diese Zusammensetzung ist nach WEDEPOHL (1964) und PAUL (1982) typisch für Kupferschiefer in randfazieller Ausbildung, der durch eine starke Karbonatzunahme geprägt ist.

Der Untere Abschnitt der Schwellendolomite (Tab. 6) zeigt mit Ausnahme des CaO- und MgO-Gehaltes eine gute Übereinstimmung mit dem Durchschnittskarbonat (Tab. 8) nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961). Die Abweichung des CaO- und MgO-Gehaltes ist dabei auf den dolomitischen Charakter des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite im Gegensatz zum überwiegend calcitischen Charakter der meisten Karbonatgesteine zurückzuführen.

Der Mittlere und Obere Abschnitt der Schwellendolomite (Tab. 6) zeigt im Gegensatz zum Durchschnittskarbonat (Tab. 8) nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) geringere Anteile der an detritische Minerale gebundenen Oxide SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Unterschiede im CaO- und MgO-Gehalt zum Durchschnittskarbonat sind ebenfalls auf den dolomitischen Charakter dieser Sedimente zurückzuführen. Die deutlich erhöhten mittleren Gehalte an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO werden durch zwei Limonit vererzte Proben (G 3-2, H 5-2) verursacht.

**Tab. 8:** Durchschnittszusammensetzungen verschiedener Sedimentgesteine.

	Durchschnittstonstein (TUREKIAN & WEDE- POHL, 1961)	Durchschnittsschwarz- schiefer (VINE & TOURTELOT, 1970)	Durchschnittskarbonat (TUREKIAN & WEDE- POHL, 1961)
Gew.-%			
SiO <sub>2</sub>	58.29	n.b.	5.13
TiO <sub>2</sub>	0.77	0.33	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.12	13.23	0.79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	6.74	2.86	0.54
MnO	0.11	0.02	0.14
CaO	3.09	2.10	42.29
Na <sub>2</sub> O	1.29	0.94	0.05
K <sub>2</sub> O	3.20	2.41	0.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	n.b.	0.09

n.b. nicht bestimmt; \* Gesamt-Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.3.2 Chemische Gesteinsklassifikation

Die geringe durchschnittliche Korngröße der untersuchten Gesteine erforderte eine Klassifikation mit Hilfe der chemischen Gesteinsanalyse. Von dieser ausgehend wurde, der Berechnungsmethode von IMBRIE & POLDERVAART (1959) folgend, ein der petrographischen Zusammensetzung von Sedimentgesteinen angepaßter Mineralbestand berechnet (siehe Tab. 9). Zusätzlich wurde dieser Mineralbestand um die Minerale Galenit und Tennantit erweitert, um hohe Buntmetallgehalte der Analysen zu berücksichtigen. Der berechnete Mineralbestand stimmt dabei im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem röntgenographisch ermittelten Mineralbestand (siehe SCHMITT, 1991) überein.

Die Benennung der Gesteine erfolgte dann über das von KULICK et al. (1984) entwickelte Quarz+Feldspat-Phyllosilikat-Karbonat-Diagramm (Abb. 12), in dem die berechneten Mineralbestände eingetragen wurden.

Die Probe aus dem Zechsteinkonglomerat kann entsprechend ihrer Zusammensetzung den dolomitischen Sandmergelsteinen (SMgl) und die Proben aus dem Kupferschiefer den schwach tonigen, schwach siltigen Dolomitsteinen (tsD) bzw. reinen Dolomitsteinen (D) zugeordnet werden. Die Proben aus dem Unteren, Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite sind entsprechend ihrer Zusammensetzung reine Dolomitsteine (D); mit Ausnahme der Probe H 3-3, die als schwach calcitischer Dolomitstein klassifiziert werden kann.

**Tab. 9: Berechneter Mineralbestand (aus chemischer Analyse, Berechnung nach IMBRIE & POLDERVAART, 1959), Probenherkunft siehe Tab. 1.**

	G 1-4	G 1-7	G 1-23	G 1-27	G 3-2	G 3-3	G 3-4
Gew.-%							
Dolomit	61.01	62.45	82.63	90.12	86.67	83.55	91.33
Calcit	0.00	0.00	1.53	3.14	4.98	8.67	4.15
Ankerit	6.82	7.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyhylls.	17.54	15.58	9.05	4.27	4.64	7.27	4.07
Quarz	12.86	9.79	5.26	1.84	0.54	0.00	0.00
Albit	0.67	0.88	0.41	0.25	0.25	0.00	0.25
Hämatit	0.00	0.00	0.19	0.00	2.82	0.45	0.17
Rutil	0.31	0.21	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01
Apatit	0.30	0.31	0.11	0.11	0.07	0.04	0.02
Pyrit	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
Galenit	0.00	0.00	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00
Tennantit	0.49	3.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

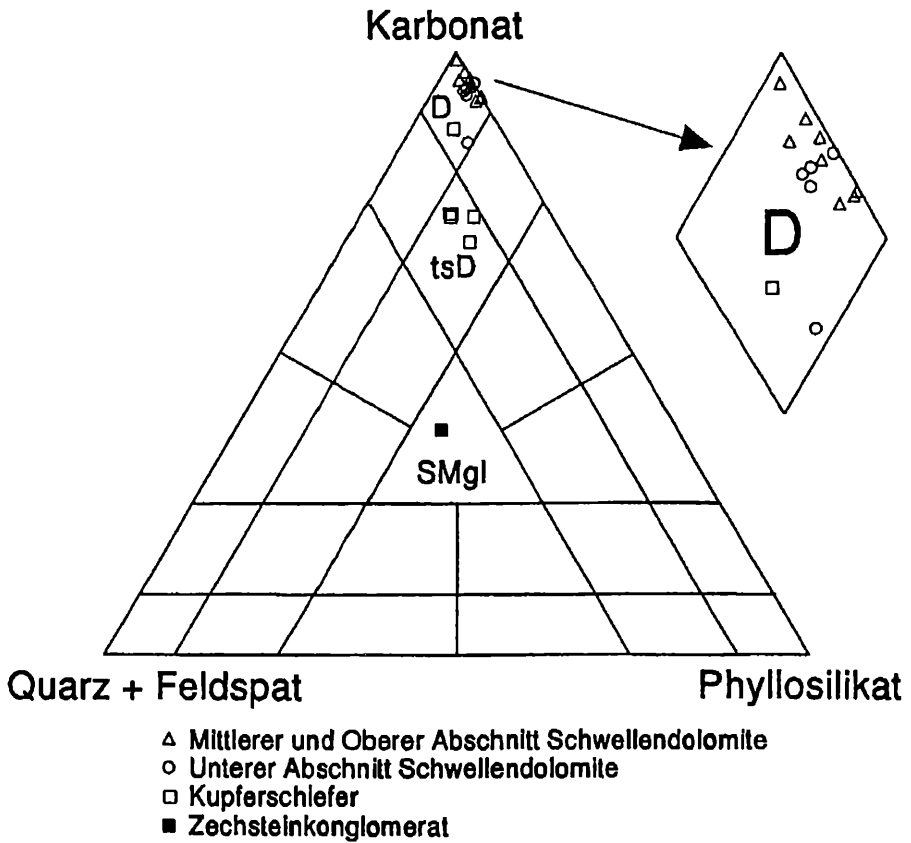
	G 3-7	H 2-2	H 2-4	H 2-9a	H 2-9b	H 2-9c	H 2-12
Gew.-%							
Dolomit	90.21	34.85	54.47	69.54	55.80	59.05	90.32
Calcit	5.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.11
Ankerit	0.00	2.33	17.06	15.98	11.76	10.52	0.00
Pyhylls.	2.88	29.11	12.52	5.90	11.41	12.30	4.47
Quarz	0.00	32.19	12.47	5.92	11.60	12.56	1.08
Albit	0.41	1.14	1.15	0.62	1.62	1.26	0.42
Hämatit	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31
Rutil	0.03	0.24	0.23	0.10	0.23	0.23	0.05
Apatit	0.02	0.14	0.20	0.18	0.23	0.25	0.09
Pyrit	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15
Galenit	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tennantit	0.00	0.00	1.90	1.76	7.35	3.83	0.00

	H 2-17	H 3-1	H 3-3	H 4-2	H 5-2	H 5-3
Gew.-%						
Dolomit	89.45	86.48	74.01	88.75	84.20	88.12
Calcit	3.36	5.33	17.70	4.98	5.38	6.39
Ankerit	0.00	0.00	0.00	0.00	3.16	0.00
Pyhylls.	4.98	6.85	7.25	2.73	0.70	5.15
Quarz	1.81	0.81	0.00	1.61	0.36	0.05
Albit	0.25	0.34	0.25	0.17	0.26	0.00
Hämatit	0.00	0.00	0.76	1.61	5.86	0.19
Rutil	0.06	0.05	0.00	0.04	0.01	0.03
Apatit	0.09	0.17	0.04	0.11	0.07	0.07
Pyrit	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Galenit	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tennantit	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Pylls. = Phyllosilikate (Illit, Kaolinit).





**Abb. 12:** Lage der berechneten Mineralbestände im Karbonat-Quarz+Feldspat-Phyllosilikat-Diagramm nach KULICK et al. (1984). SMgl dolomitischen Sandmergelsteine; tsD schwach tonig, schwach siltige Dolomitsteine; D reine Dolomitsteine.

### 4.3.3 Buntmetalle Kupfer, Zink und Blei

#### *Quantitative Verteilung der Buntmetalle*

Die Kupfergehalte (Tab. 10) betragen im Zechsteinkonglomerat durchschnittlich 0.15 Gew.-%, im Kupferschiefer 1.80 Gew.-% (Streubereich 0.21 - 4.50 Gew.-%), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 0.05 Gew.-% (Streubereich 0.01 - 0.07 Gew.-%) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 0.01 Gew.-% (Streubereich <0.01 - 0.04 Gew.-%). Im Vergleich zu den Durchschnittssedimenten (Tab. 11) zeigen die untersuchten Proben eine Kupferanreicherung um den Faktor 20 bis 1000. Deutliche Anreicherungen von

**Tab. 10:** Mittelwert und Streubereich der Buntmetallgehalte aus verschiedenen stratigraphischen Einheiten des Zechstein 1 im Untersuchungsgebiet (Zusammenfassung der Einzelanalysen aus Tab. 5).

	Kupferschiefer (6 Proben)			Unterer Abschnitt Schwellendolomite (5 Proben)			Oberer und Mittlerer Abschnitt Schwellen- dolomite (8 Proben)		
	min	x	max	min	x	max	min	x	max
Gew.-%									
Cu	2100	18017	45000	130	456	700	80	161	356
Zn	301	1742	3492	113	265	728	29	253	841
Pb	13	54	145	94	1603	6350	11	158	1085

min Minimalwert; x Mittelwert; max Maximalwert.

Kupfer sind dabei an detritusreiche Proben aus dem Kupferschiefer gebunden. Die höchsten Kupfergehalte führen die Proben G 1-7 (1.41 Gew.-% Cu) und H 2-9 (durchschnittlich 2.63 Gew.-% Cu) aus dem Kupferschiefer.

Die Zinkgehalte (Tab. 10) der untersuchten Proben liegen im Zechsteinkonglomerat bei durchschnittlich 0.02 Gew.-%, im Kupferschiefer bei 0.17 Gew.-% (Streubereich 0.03 - 0.35 Gew.-%), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bei 0.03 Gew.-% (Streubereich 0.01 - 0.07 Gew.-%) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite bei 0.03 Gew.-% (Streubereich <0.01 - 0.08 Gew.-%). Die Anreicherungsfaktoren im Vergleich zu Durchschnittssedimenten (Tab. 11) liegen dabei zwischen 1 und 38 und sind damit im Vergleich zu Kupfer deutlich niedriger. Zwischen Zink- und Kupfergehalt besteht im Zechsteinkonglomerat und im Kupferschiefer bedingt durch die Bildung von

**Tab. 11:** Durchschnittliche Buntmetallgehalte verschiedener Sedimentgesteine.

	Cu [ppm]	Zn [ppm]	Pb [ppm]
Durchschnittssandstein (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)	x	16	7
Durchschnittsstein (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)	45	95	20
Durchschnittsschwarzschiefer (VINE & TOURTELOT, 1970)	70	<300	20
Durchschnittskarbonat (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)	4	20	9

x nur Größenordnung bekannt.

Tennantit eine deutlich positive Korrelation (Korrelationberechnungen siehe SCHMITT, 1991).

Die Bleigehalte (Tab. 10) betragen im Zechsteinkonglomerat durchschnittlich 27 ppm, im Kupferschiefer 54 ppm (Streubereich 13 - 145 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 0.16 Gew.-% (Streubereich <0.01 - 0.64 Gew.-%) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 0.01 Gew.-% (Streubereich <0.01 - 0.11 Gew.-%). Blei wurde im Vergleich zu Durchschnittssedimenten (Tab. 11) um den Faktor 1 bis 318 angereichert. Im Bereich von Huckelheim und Großkahl finden sich die höchsten Bleigehalte in Proben aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite. Das Bleimaximum im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite ist stratigraphisch deutlich vom Kupfer- und Zinkmaximum im Kupferschiefer getrennt.

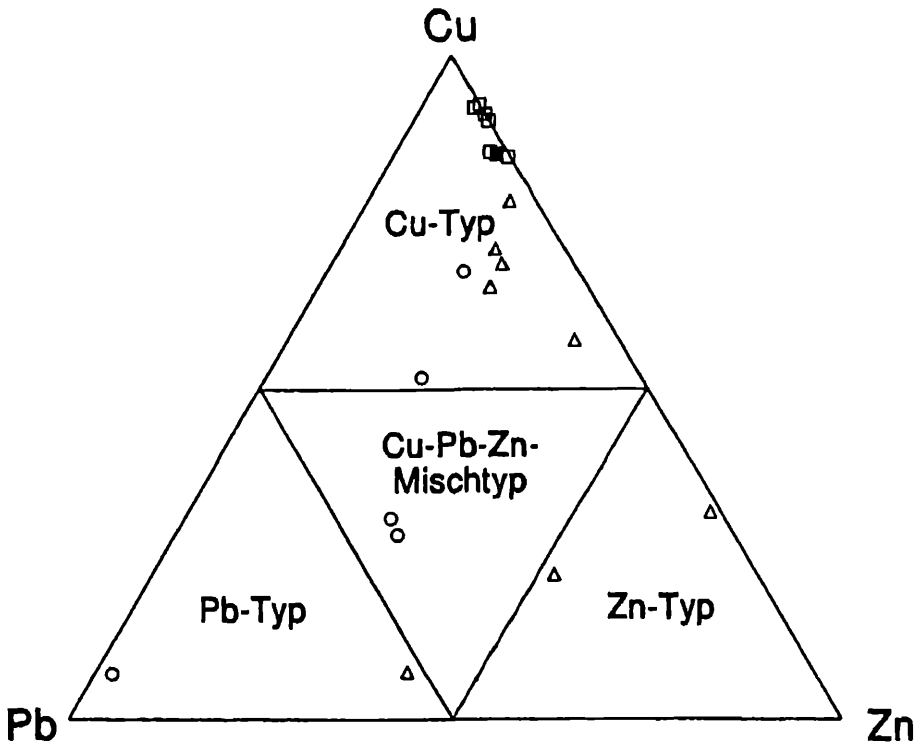
*Metallfazies*

Zur Typisierung der Metallführung des Zechsteins dient das von KNITZSCHKE (1966) entwickelte Cu-Pb-Zn-Diagramm, in dem die Kupfer-, Zink- und Blei-gehalte unabhängig vom jeweiligen Gesamtbuntmetallgehalt entsprechend ihrer prozentualen Verteilung verschiedenen Metalltypen zugeordnet werden.

Die untersuchten Proben (Tab. 12, Abb. 13) verteilen sich zu 70 % auf den Kupfer-Typ und zu jeweils 10 % auf den Blei-, den Zink- und den Kupfer-Blei-Zink-Mischtyp.

**Tab. 12:** Gesamtbuntmetallgehalte und Buntmetallverteilung der analysierten Proben.

Probe	$\Sigma$ Cu + Zn + Pb [ppm]	Buntmetallverteilung [%]		
		Cu	Pb	Zn
<b>Zechsteinkonglomerat</b>				
H 2-2	1760	85.2	1.6	13.2
<b>Kupferschiefer</b>				
G 1-4	2452	85.6	2.1	12.3
G 1-7	15283	92.3	0.9	6.8
H 2-4	15449	84.8	0.3	14.9
H 2-9a	12288	90.3	0.1	9.6
H 2-9b	48536	92.7	0.1	7.2
H 2-9c	24867	91.3	0.1	8.6
<b>Unterer Abschnitt Schwellendolomite</b>				
G 1-23	6990	6.9	90.8	2.3
G 1-27	637	67.5	14.8	17.7
H 2-12	2520	27.8	43.3	28.9
H 2-17	1044	51.7	28.1	20.2
H 5-3	429	30.3	42.9	26.8
<b>Mittlerer und Oberer Abschnitt Schwellendolomite</b>				
G 3-2	345	78.3	3.4	18.3
G 3-3	169	71.0	8.9	20.1
G 3-4	184	65.2	12.5	22.3
G 3-7	131	68.7	9.2	22.1
H 3-1	2076	7.2	52.3	40.5
H 3-3	192	57.3	5.7	37.0
H 4-2	361	22.2	26.6	53.2
H 5-2	1122	31.2	1.4	67.4



- △ Mittlerer und Oberer Abschnitt Schwellendolomite
- Unterer Abschnitt Schwellendolomite
- Kupferschiefer
- Zechsteinkonglomerat

Abb. 13: Lage der analysierten Proben im Cu-Pb-Zn-Diagramm.

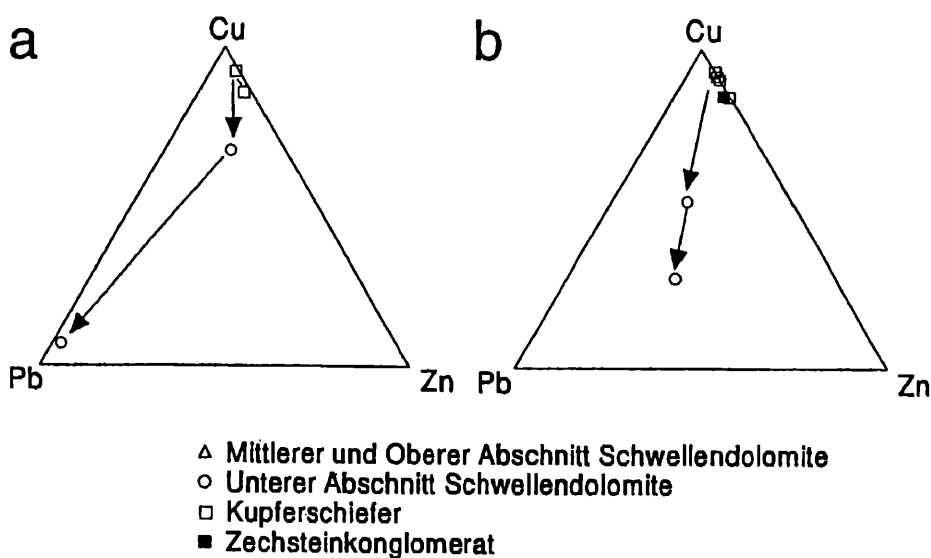
Abhängig von der Stratigraphie ergibt sich folgendes Verteilungsbild:

- Zechsteinkonglomerat: 100 % Kupfer-Typ
- Kupferschiefer: 100 % Kupfer-Typ
- Unterer Abschnitt Schwellendolomite: 40 % Kupfer-Typ, 40 % Kupfer-Blei-Zink-Mischtyp, 20 % Blei-Typ
- Mittlerer und Oberer Abschnitt Schwellendolomite: 62.5 % Kupfer-Typ, 25 % Zink-Typ, 12.5 % Blei-Typ

### *Entwicklung der Buntmetallfazies / Zonierung der Buntmetallverteilung*

Die Proben aus dem Haldenmaterial der Grube Segen Gottes (H 2-2, H 2-4, H 2-9, H 2-12, H 2-17) und der Grube Hilfe Gottes (G 1-4, G 1-7, G 1-23, G 1-27) können, da ihre genaue stratigraphische Position nicht bekannt ist, nur einen ersten Anhaltspunkt über die Entwicklung der Metallfazies (Abb. 14) liefern, genauere Aussagen müßten sich dann auf die Auswertung von Bohrungen stützen. In beiden Gruben nimmt vom Liegenden (Zechsteinkonglomerat) zum Hangenden (Unterer Abschnitt der Schwelldolomite) der Kupferanteil am Gesamtbuntmetallgehalt ab, die Metallfazies verändert sich vom Kupfer-Typ in Richtung Blei- bzw. Kupfer-Blei-Zink-Mischtyp. Dies spricht in Verbindung mit den absoluten Metallgehalten, die ein identisches Kupfer- und Zinkmaximum im Kupferschiefer und ein Bleimaximum im Unteren Abschnitt der Schwelldolomite (im Hangenden des Kupfer- und Zinkmaximums) zeigen, für eine Zonierung der Vererzung.

Die Proben aus dem Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwelldolomite gehören mit Ausnahme der hydrothermal beeinflussten Proben H 4-2 und H 5-2 und der Probe H 3-1 aus der sulfatisch-karbonatischen Mischfazies des Mittleren Abschnitts der Schwelldolomite alle zum zinkbetonten Kupfertyp. Dies ist durch die Ausbildung eines Dispersionshofes im Hangenden des Kupferschiefers und Unteren Abschnitts der Schwelldolomite zu erklären, in dem Kupfer und Zink mobiler als Blei sind und damit stärker als Blei angereichert wurden.



**Abb. 14:** Trend der Metallfaziesentwicklung in den Gruben (a) Hilfe Gottes/Großkahl und (b) Segen Gottes/Huckelheim.

### 4.3.4 Spurenelemente

#### *Vanadium und Chrom*

Vanadium tritt im sedimentären Kreislauf fast nur als  $V^{5+}$ -Ion auf und wird vom  $Al^{3+}$ -Ion aufgrund des ähnlichen Ionenradius [Radius  $r(Al^{3+}) = 0.61 \text{ \AA}$ ,  $r(V^{5+}) = 0.62 \text{ \AA}$ ] abgefangen (KNITZSCHKE, 1966). Vanadium wird daher bevorzugt in Tonminerale eingebaut. WEDEPOHL (1964) und KNITZSCHKE (1966) zeigten, daß Vanadium in Schwarzschiefern positiv mit organischem Kohlenstoff korreliert ist. Dies wird durch eine adsorptive Bindung von Vanadium an organisches Material und die Bildung von Vanadium-Porphyrin-Komplexen, die durch Austausch von Vanadium gegen Magnesium im Chlorophyll entstanden sind, erklärt. Starke Vanadiumanreicherungen finden sich damit bevorzugt im sapropelitischen Milieu. Nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) betragen die durchschnittlichen Vanadiumgehalte in Tonschiefern 130 ppm und in Karbonaten 20 ppm.

Im Zechsteinkonglomerat treten durchschnittlich 26 ppm, im Kupferschiefer 61 ppm (Streubereich 40 - 77 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 21 ppm (Streubereich 8 - 31 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 12 ppm (Streubereich 8 - 31 ppm) Vanadium auf. Die im Vergleich zu Tonschiefern geringeren Vanadiumgehalte im Kupferschiefer sind durch den höheren Karbonatgehalt und den geringeren Anteil an organischen Substanzen zu erklären.

Chrom findet sich in Sedimenten entweder in detritischen Schwermineralen (z.B. Chromspinellen) oder adsorptiv an Tonminerale gebunden. Die durchschnittlichen Chromgehalte liegen nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) in Tonschiefern bei 90 ppm und in Karbonaten bei 11 ppm.

**Tab. 13:** V/Cr-Verhältnisse der untersuchten Proben aus dem Kupferschiefer und Unteren Abschnitt der Schwellendolomite.

Kupferschiefer	V/Cr	Unterer Abschnitt Schwellendolomite	V/Cr
G 1-4	0.90	G 1-23	1.19
G 1-7	1.08	G 1-27	1.58
H 2-4	0.97	H 2-12	1.13
H 2-9a	0.98	H 2-17	1.43
H 2-9b	0.90	H 5-3	0.50
H 2-9c	0.98		

Die Chromgehalte liegen im Zechsteinkonglomerat bei durchschnittlich 111 ppm, im Kupferschiefer bei 63 ppm (Streubereich 41 - 86 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bei 18 ppm (Streubereich 12 - 26 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite bei <10 ppm. Der geringere Chromgehalt im Kupferschiefer im Vergleich zu Tonschiefern zeigt einen geringeren Anteil detritischen Materials an. Der im Vergleich zu Karbonaten erhöhte Chromgehalt im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite weist auf einen höheren Detritusanteil hin.

Das V/Cr-Verhältnis eignet sich aufgrund der Anreicherung der Elemente in unterschiedlichen Milieus als Indikator für die Redoxbedingungen zum Zeitpunkt der Sedimentation. V/Cr-Verhältnisse <1 deuten dabei auf ein oxidierendes und V/Cr-Verhältnisse >1 auf ein sapropelitisches Milieu hin. Die untersuchten Proben aus dem Kupferschiefer und dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite zeigen V/Cr-Verhältnisse (Tab. 13) um 1 und deuten damit auf einen ständigen Wechsel zwischen oxidierenden und sapropelitischen Bedingungen zum Zeitpunkt der Ablagerung hin.

Dies deckt sich mit dem petrographischen Befund, der einen Wechsel von detritusreichen, bituminösen mit karbonatreichen Lamellen anzeigt (vgl. Kap. 4.1.2). Ausgeprägte sapropelitische Bedingungen, die in den tieferen Beckenbereichen des Kupferschiefermeeres vorhanden waren und nach SCHUMACHER (1985) durch V/Cr-Verhältnisse zwischen 2 und 10 gekennzeichnet sind, waren im Randfaziesbereich des Spessarts nicht ausgebildet.

### *Kobalt und Nickel*

Die Fixierung von Kobalt und Nickel wird von verschiedenen Autoren kontrovers diskutiert. RANKAMA & SAHAMA (1950) nehmen im sapropelitischen Milieu eine Fixierung im Pyrit, WEDEPOHL (1964) eine Fixierung an detritische Minerale und an organische Substanzen und WAZNY (1965) eine adsorptive Bindung an Tonminerale an. KNITZSCHKE (1966) stellte in den untersten Schichten des Kupferschiefers eine ausgeprägte positive Korrelation zwischen Kupfer und Kobalt fest, die auf eine Tarnung von  $\text{Co}^{2+}$  an Gitterpositionen von  $\text{Fe}^{2+}$  in Kupfer-Eisen-Sulfiden hinweist.

Die durchschnittlichen Kobaltgehalte betragen für Tonschiefer 19 ppm und für Karbonate 0.1 ppm, die Nickelgehalte für Tonschiefer 68 ppm und für Karbonate 20 ppm (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

Die Kobaltgehalte betragen im Zechsteinkonglomerat durchschnittlich 53 ppm, im Kupferschiefer 56 ppm (Streubereich 41 - 102 ppm), im Unteren Abschnitt



der Schwellendolomite 26 ppm (Streubereich 6 - 38 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 8 ppm (Streubereich <5 - 14 ppm). Kobalt ist im Kupferschiefer im Vergleich zu Tonschiefern um den Faktor 3 angereichert, dies ist möglicherweise durch den Einbau von  $\text{Co}^{2+}$  in Kupfer-Eisen-Sulfide bzw. -Arseniden zu erklären (analog zu KNITZSCHKE, 1966).

Die Nickelgehalte liegen im Zechsteinkonglomerat bei durchschnittlich 38 ppm, im Kupferschiefer bei 40 ppm (Streubereich 26 - 59 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bei 11 ppm (Streubereich <10 - 14 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite bei <10 ppm. Der Nickelgehalt im Kupferschiefer ist im Vergleich zu Tonschiefern niedriger, dies kann wiederum durch den geringeren Anteil an detritischem Material erklärt werden.

### *Gallium*

Gallium wird bevorzugt in Tonminerale eingebaut, in denen sich  $\text{Ga}^{3+}$  an Gitterpositionen von  $\text{Al}^{3+}$  tarnt. In den untersuchten Proben liegt Gallium meist unter der Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenzanalyse von 5 ppm. Anreicherungen von Gallium bis zu 11 ppm sind auf detritusreiche Proben aus dem Kupferschiefer beschränkt.

### *Arsen*

Die Arsengehalte betragen im Zechsteinkonglomerat durchschnittlich 0.11 Gew.-%, im Kupferschiefer 0.67 Gew.-% (Streubereich 0.17 - 1.56 Gew.-%), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 0.05 Gew.-% (Streubereich 0.03 - 0.07 Gew.-%) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 0.03 Gew.-% (Streubereich 0.02 - 0.06 Gew.-%). Die maximalen Arsenkonzentrationen im Kupferschiefer fallen mit den maximalen Kupferkonzentrationen zusammen und können durch das Auftreten von Tennantit als Erzmineral erklärt werden.

Die im Vergleich zu Durchschnittssandsteinen und -karbonaten nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) mit 1 ppm Arsen deutlich höheren Arsenkonzentrationen im Unteren, Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite sind nicht mit Arsen haltigen Erzmineralen verknüpft, können aber mit der Bildung einer Arsenanomalie erklärt werden, die durch die erhöhte Mobilität von Arsen im Bereich von lösungsführenden Kluft- und Störungssystemen verursacht wird (ROSE et al., 1979).

### ***Rubidium***

$\text{Rb}^+$  tarnt sich hinter  $\text{K}^+$  [ $r(\text{Rb}^+) = 1.57 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{K}^+) = 1.46 \text{ \AA}$ ] und ist damit besonders in den Kalium führenden Mineralen Muscovit (bzw. Illit) und Kalifeldspat angereichert. Die Rubidiumgehalte liegen im Zechsteinkonglomerat bei durchschnittlich 100 ppm, im Kupferschiefer bei 58 ppm (Streubereich 32 - 75 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bei 14 ppm (Streubereich 7 - 30 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite bei 12 ppm (Streubereich <4 - 11 ppm).

Die höchsten Rubidiumgehalte treten im Kupferschiefer auf und zeigen den bevorzugten Einbau in die detritischen Minerale Illit und Kalifeldspat.

### ***Strontium***

$\text{Sr}^{2+}$  kann sich hinter  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{Ba}^{2+}$  tarnen [ $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.21 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.08 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$ ] und tritt dann in Calcium haltigen Mineralen, z.B. den Karbonaten Calcit, Dolomit, bzw. dem Barium-Mineral Baryt auf, oder wird von  $\text{K}^+$  abgefangen [ $r(\text{K}^+) = 1.46 \text{ \AA}$ ] und liegt dann in Kalium haltigen Mineralen (z.B. Muscovit, Illit, Kalifeldspat) vor.

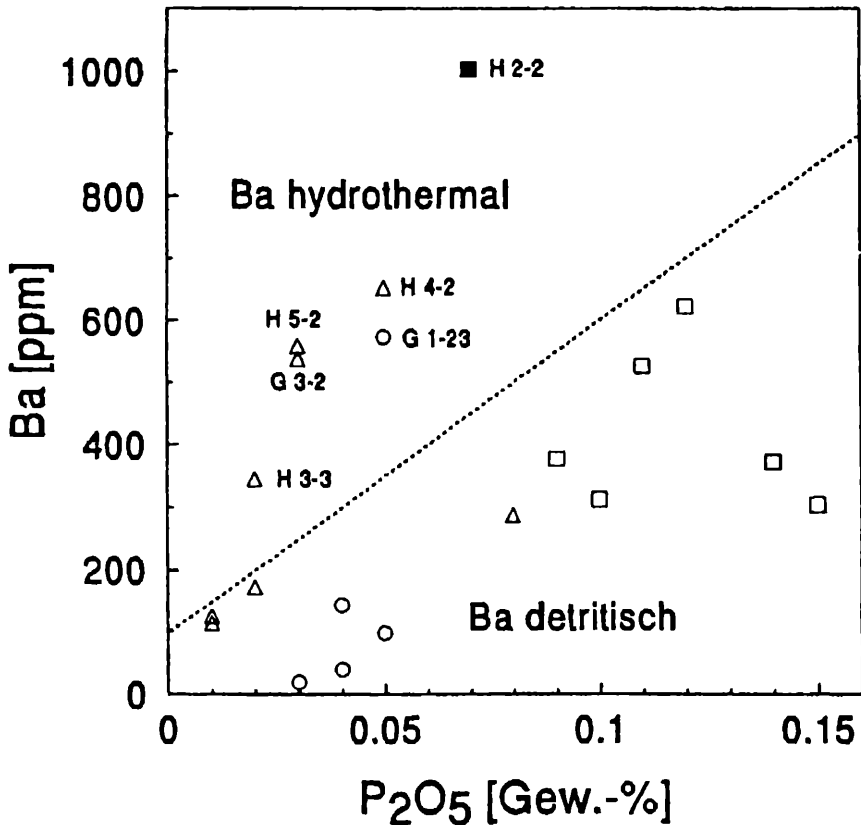
Im Zechsteinkonglomerat konnten durchschnittlich 103 ppm, im Kupferschiefer 353 ppm (Streubereich 261 - 496 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 124 ppm (Streubereich 72 - 195 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 93 ppm (Streubereich 20 - 301 ppm) Strontium nachgewiesen werden. Die starke Anreicherung von Strontium im Kupferschiefer zeigt, daß Strontium in den untersuchten Proben bevorzugt von Kalium abgefangen wird. Im Vergleich zu Durchschnittskarbonaten nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) mit 610 ppm Strontium zeigen die untersuchten Proben einen deutlich geringeren Strontiumgehalt, der durch die schlechtere Einbaufähigkeit von Strontium in Dolomit im Vergleich zu Calcit bedingt ist.

### ***Zirkonium***

Die Zirkoniumgehalte liegen im Zechsteinkonglomerat bei durchschnittlich 76 ppm, im Kupferschiefer bei 53 ppm (Streubereich 28 - 70 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bei 24 ppm (Streubereich <20 - 41 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite bei <20 ppm. Zirkonium tritt fast ausschließlich im Schwermineral Zirkon auf und ist daher im detritusreichen Kupferschiefer angereichert.

## Barium

Die Bariumgehalte zeigen mit Werten zwischen  $<20$  und 1004 ppm einen weiten Streubereich. Im Zechsteinkonglomerat tritt durchschnittlich 1004 ppm, im Kupferschiefer 419 ppm (Streubereich 304 - 622 ppm), im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite 176 ppm (Streubereich  $<20$  - 574 ppm) und im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite 350 ppm (Streubereich 115 - 653 ppm) Barium auf. Barium wird zum einen im Detritus angereichert, in dem es an Feldspäte gebunden ist (SCHUMACHER, 1985). In diesem Fall wird  $Ba^{2+}$  von  $K^{+}$  abgefangen [ $r(K^{+}) = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $r(Ba^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$ ]. Zum anderen können im Umfeld von Barytgängen bzw. Baryt führenden Störungssystemen Anreicherungen von Barium auftreten.



- △ Mittlerer und Oberer Abschnitt Schwellendolomite
- Unterer Abschnitt Schwellendolomite
- Kupferschiefer
- Zechsteinkonglomerat

Abb. 15: Ba-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Korrelationsdiagramm zur Unterscheidung zwischen hydrothormaler und detritischer Barium-Herkunft.

Zur Beurteilung des hydrothermalen Einflusses auf die Buntmetallmineralisation ist die Unterscheidung zwischen detritischer und hydrothermalen Bariumherkunft von großer Bedeutung. Die durchschnittlichen Bariumgehalte im Kupferschiefer liegen nach DIEDEL (1986) in den norddeutschen Kupferschieferarealen bei 420 ppm und im Bereich Richelsdorf-Spessart-Rhön bei 520 ppm, WEDEPOHL (1964) führt Bariumgehalte  $>500$  ppm auf hydrothermale Einflüsse zurück. In den analysierten Proben des Kupferschiefers und Unteren Abschnitts der Schwellendolomite erreichen die Bariumgehalte bis zu 622 ppm in bituminösen, detritusreichen Proben. Dies macht deutlich, daß die Bariumgehalte nicht isoliert betrachtet werden dürfen, sondern ein Bezug zum Anteil detritischen Materials in der Probe hergestellt werden muß, der z.B. durch Korrelationsdiagramme von Ba mit  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  oder Zr aufgezeigt werden kann. Hydrothermal beeinflusste Proben (G 1-23, G 3-2, H 2-2, H 3-3, H 4-2, H 5-2) zeigen im Ba- $P_2O_5$ -Korrelationsdiagramm (Abb. 15) erhöhte Bariumgehalte, die nicht mit einem erhöhten Anteil detritischen Materials verknüpft sind.

Einen anderen Ansatz zur Beurteilung des hydrothermalen Einflusses auf Proben aus dem Kupferschiefer liefert DIEDEL (1986). Er zeigt, daß hohe Ba/Sr-Verhältnisse ( $>3$ ) typisch für hydrothermal beeinflusste und niedrige ( $<2$ ) typisch für nicht hydrothermal beeinflusste Proben sind. Die Auswertung des Ba/Sr-Verhältnisses (Tab. 14) ergibt folgendes Bild. Proben aus dem Kupferschiefer und Unteren Abschnitt der Schwellendolomite zeigen mit Ausnahme der Probe G 1-23 niedrige Ba/Sr-Verhältnisse zwischen 0.21 und 1.70 und sind damit nicht hydrothermal beeinflusst. Proben aus dem Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite zeigen Ba/Sr-Verhältnisse zwischen 0.96 und 4.02, die vermutlich durch niedrige Strontiumgehalte verursacht werden (um 50

**Tab. 14:** Ba/Sr-Verhältnisse der dolomitischen Proben.

Probe	Ba/Sr	Probe	Ba/Sr
G 1-4	1.42	H 2-4	1.07
G 1-7	0.61	H 2-9a	0.98
G 1-23	2.94	H 2-9b	1.70
G 1-27	0.62	H 2-9c	1.67
G 3-2	7.81	H 2-12	0.57
G 3-3	4.02	H 2-17	1.39
G 3-4	3.50	H 3-1	0.96
G 3-7	1.77	H 3-3	17.25
		H 4-2	3.82
		H 5-2	15.97
		H 5-3	0.21

ppm Sr). Eindeutig hydrothermal beeinflusst sind die Proben G 3-2, H 5-2 (beide Limonit vererzte Dolomite), H 3-3 (sulfatisch-karbonatische Mischfazies), H 4-2 (Nähe zu Baryt führendem Störungssystem am Bangert bei Huckelheim) und G 1-23 (galenitführender Dolomit aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite) mit Ba/Sr-Verhältnissen zwischen 2.94 und 17.25.

### *Uran*

Über der Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenzanalyse liegende Urangelhalte sind nur im Kupferschiefer und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite nachzuweisen.

### *Yttrium, Niob, Molybdän, Thorium*

Die Gehalte an Yttrium, Niob, Molybdän und Thorium liegen in der Regel in den untersuchten Proben unter der Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenzanalyse (Tab. 3).

## 4.4 Erzmikroskopische und mikrosondenanalytische Untersuchungen an Sulfiden und Arseniden

### 4.4.1 Ausbildung der Sulfide und Arsenide

#### *Spionkopit* $Cu_{39}S_{28}$ / *Yarrowit* $Cu_9S_8$

Spionkopit und Yarrowit sind nach Untersuchungen von GOBLE & SMITH (1973) und GOBLE (1980) die Komponenten der in der Erzmikroskopie schon lange bekannten Phase "Blaubleibender Covellin", d.h. beide Minerale zeigen im Erzmikroskop bei Verwendung von Ölimmersionsobjektiven blaue Farbtöne im Gegensatz zum rotviolett gefärbten Covellin. Yarrowit zeigt dabei ein Dunkelblau mit Violetstich und Spionkopit ein helleres Blau ohne Violetstich. In den Gruben Hilfe Gottes und Segen Gottes treten beide Minerale (Farbtafel, Abb. 39) in enger, erzmikroskopisch nur schwer aufzulösender Verwachsung auf. Sie finden sich innerhalb von Chalkopyrit-Aggregaten zum einen in xenomorphen, meist unter einem  $\mu\text{m}$  großen Aggregaten in Limonit führenden Klüften und zum anderen in maximal einem  $\mu\text{m}$  breiten Säumen um Pyrit IV.

#### *Sphalerit (Zinkblende)* $a\text{-(Zn,Fe)S}$

Sphalerit konnte nur einmal aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite der Grube Hilfe Gottes nachgewiesen werden. In dieser Probe bildet Sphalerit einen ca.  $3 \cdot 2 \mu\text{m}$  großen, xenomorphen Einschluß in Tennantit.

#### *Chalkopyrit (Kupferkies)* $CuFeS_2$

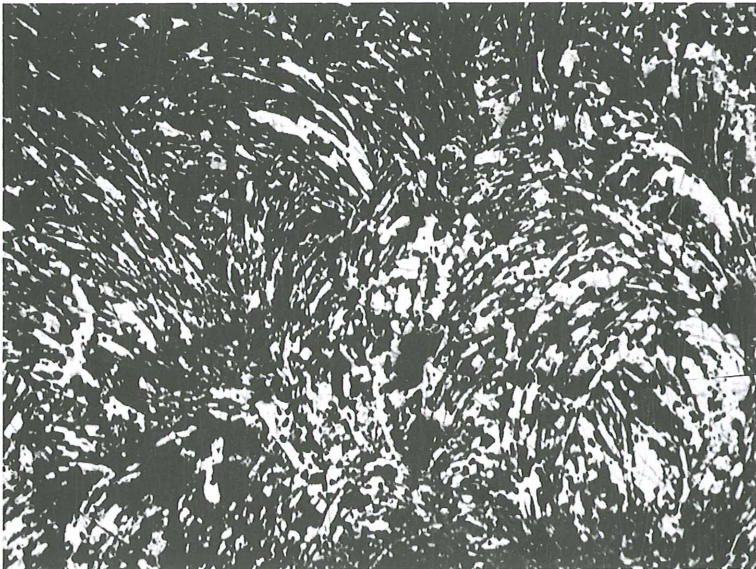
Chalkopyrit findet sich im Zechsteinkonglomerat, Kupferschiefer und Unteren Abschnitt der Schwellendolomite in Form weniger  $\mu\text{m}$  großer, xenomorpher, unregelmäßig angeordneter Einschlüsse im Tennantit. Größere, mehrere cm im Durchmesser erreichende Chalkopyrit-Aggregate sind auf die Basis des Kupferschiefers beschränkt. Diese Aggregate zeigen häufig eine lamellare Verzwilgung, führen Einschlüsse von Pyrit II, Tennantit, Dolomit und Siderit und sind von Mikroklüften durchzogen, in denen sich Enargit und/oder Tennantit, Pyrit IV oder Limonit findet.

### *Tennantit* $Cu_{10}(Fe,Zn)_2As_4S_{13}$

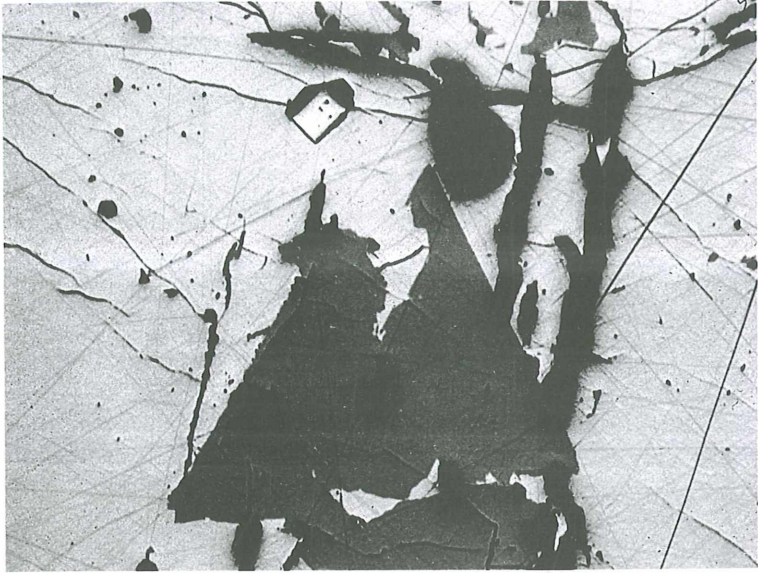
Tennantit ist in den untersuchten Anschliffen das häufigste Erzmineral. Die Zuordnung der untersuchten Proben innerhalb der Fahlerzgruppe zum Arsen-Glied Tennantit wurde mikrosondenanalytisch (vgl. Kap. 4.4.4) und röntgenographisch (siehe SCHMITT, 1991) abgesichert.

Im Zechsteinkonglomerat der Grube Segen Gottes tritt Tennantit in xenomorphen Aggregaten auf, die Pyrit II-Gangart-Verwachsungen umsäumen. Dabei verdrängen die Erzphasen den Zement des Zechsteinkonglomerates. Tennantit führt Einschlüsse von Pyrit I, xenomorphen Pyrit II, idiomorphen Pyrit III und xenomorphen Chalkopyrit.

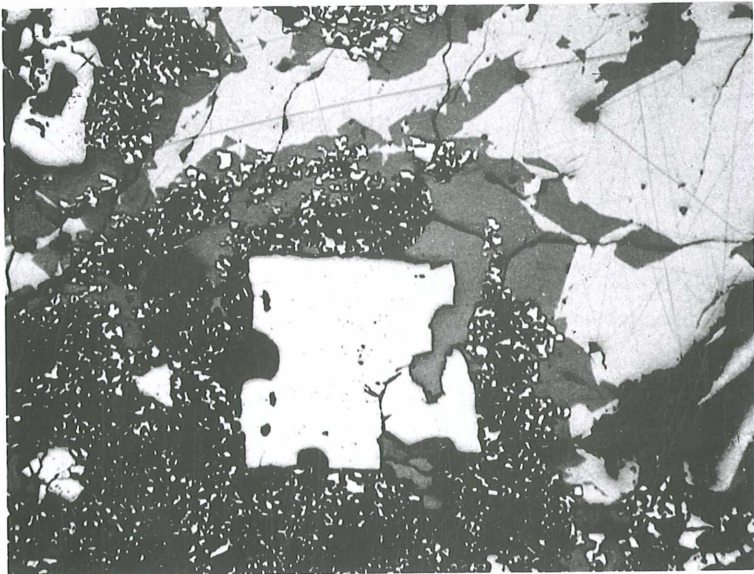
An der Basis des Kupferschiefers findet sich Tennantit in vielfältigen Ausbildungsformen. Innerhalb von Chalkopyrit-Aggregaten tritt xenomorpher Tennantit zusammen mit Enargit in 0.01 bis 0.20 mm breiten Klüften auf. Weiterhin finden sich myrmekitische Verwachsungen von Chalkopyrit und Tennantit (Abb. 16), xeno- und idiomorphe Einschlüsse von Tennantit in Chalkopyrit, in denen Tennantit durch Chalkopyrit verdrängt wird (Abb. 17), und Tennantitsäume um Pyrit II-Gangart-Verwachsungen bzw. Pyrit III-Aggregate (Abb. 18). Die Altersbeziehungen zwischen Chalkopyrit und Tennantit sind dabei



**Abb. 16:** Basis Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 1-1): Myrmekitische Verwachsung von Tennantit (dunkelgrau) und Chalkopyrit (hellgrau); Erzanschliff, Aufsicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .

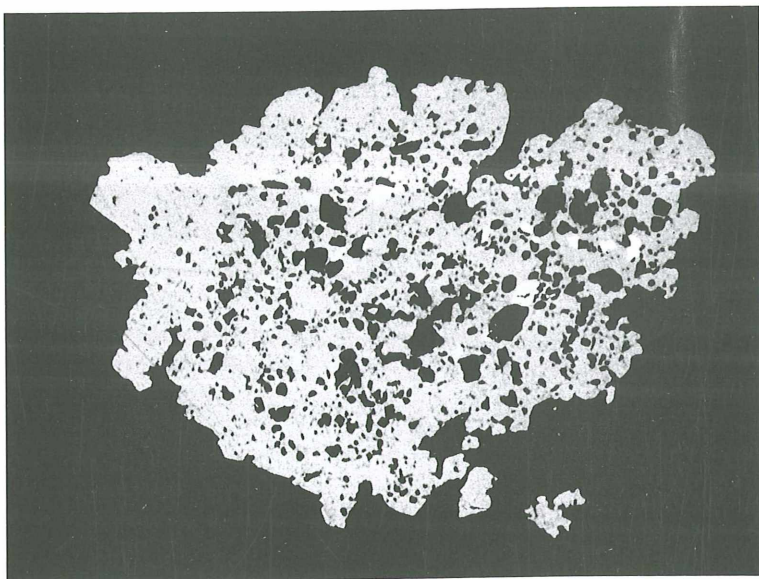


**Abb. 17:** Basis Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 1-1): Idiomorpher Tennantit (dunkelgrau) wird durch Chalkopyrit (hellgrau) verdrängt; innerhalb von Dolomit (schwarz) ein Pyrit III-Einschluß (weiß, rechteckig); Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 18:** Basis Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 1-1): Idiomorpher Pyrit III (weiß) wird durch Tennantit (dunkelgrau) und Dolomit (schwarz) verdrängt; Chalkopyrit (hellgrau) verdrängt Tennantit; Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .





**Abb. 19:** Unterer Abschnitt Schwellendolomite, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-11): Poikilitischer Tennantit (mittelgrau) mit Einschlüssen von Löllingit (weiß) und Dolomit (schwarz); Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .

häufig unklar. Neben Proben, in denen Tennantit eindeutig jünger als Chalkopyrit ist, deuten gegenseitige Verdrängungen auf eine ungefähr gleichzeitig erfolgte Entstehung hin.

Im oberen Teil des Kupferschiefers und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite bildet Tennantit xeno- bis hypidiomorphe, poikilitische Aggregate (Abb. 19), die bis zu 5 mm groß werden können. Die poikilitische Ausbildungsform entsteht durch zahlreiche, xenomorphe Einschlüsse von Dolomit und Löllingit, seltener auch Chalkopyrit und Sphalerit. Tennantit wird häufig randlich und entlang von Rissen, teilweise auch vollständig durch ein röntgenamorphes Cu-Arsenat verdrängt.

### ***Enargit* $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$**

Enargit findet sich in Proben aus der Basis des Kupferschiefers von den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes.

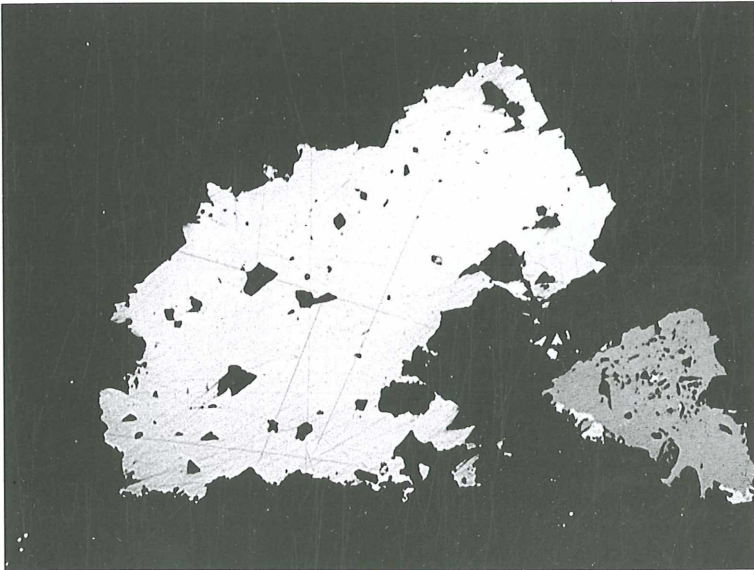
Dort bildet Enargit Kluffüllungen im Chalkopyrit (Farbtafel, Abb. 40), die aus xenomorphen, unregelmäßig verzahnten, teilweise länglich gestreckten Aggre-

gaten bestehen. Begleitmineral von Enargit ist dabei häufig Tennantit. Im Kontakt zu Limonit gefüllten Klüften tritt vereinzelt idiomorph ausgebildeter Enargit mit (100), (101) und (001) auf, der von Limonit verdrängt wird.

### ***Galenit (Bleiglanz) PbS***

Galenit findet sich in Proben aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite der Grube Hilfe Gottes. Dort treten bis zu 4 mm große, hypidiomorphe, poikilitische Galenitaggregate (Abb. 20) auf, die zahlreiche Einschlüsse von xenomorphem Dolomit enthalten. Galenit wird am Kontakt zu Dolomit durch Cerussit verdrängt.

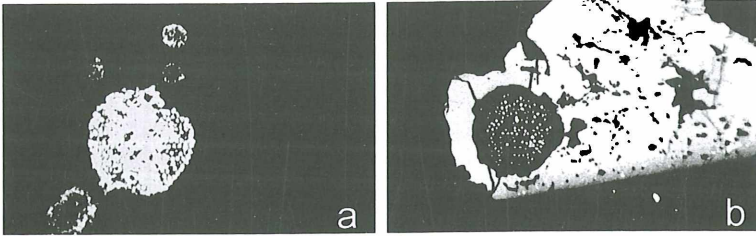
Vereinzelt finden sich um Galenit randlich dünne, ca. 2 µm breite Säume von Löllingit. Einschlüsse von Silber- oder Antimon-Trägern (z.B. Tennantit, Tetradrit) konnten nicht beobachtet werden, dagegen findet sich xenomorpher Galenit vereinzelt als Einschluß im Tennantit.



**Abb. 20:** Unterer Abschnitt Schwellendolomite, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl (G 1-41): Poikilitischer Galenit (weiß) mit xenomorphen Dolomiteinschlüssen (schwarz); daneben poikilitischer Tennantit (dunkelgrau) mit Einschlüssen von Sphalerit (schwarzgrau), Dolomit (schwarz) und Galenit (weiß); sowohl Galenit als auch Tennantit wird von Löllingit (weiß, in der Abb. nur schwer zu erkennen) umsäumt; Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400 µm.

## Pyrit $FeS_2$

Pyrit tritt in unterschiedlichen Generationen (Ia, Ib, II, III, IV) auf, die im nachfolgenden getrennt beschrieben werden. Während sich Pyrit Ia und Ib in allen stratigraphischen Einheiten nachweisen läßt, ist Pyrit II und III auf das Zechsteinkonglomerat und die Basis des Kupferschiefers und Pyrit IV auf die Basis des Kupferschiefers beschränkt.



**Abb. 21:** Zechsteinkonglomerat (dolomitische Matrix), Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-3). (a) Isolierte rundliche Pyritframboide (Pyrit Ia mit Übergängen zu Ib). (b) Rundlicher Pyritframboid (Typ Ia) als Einschluß in Tennantit, der weitere Einschlüsse von Dolomit (schwarz) führt; Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite jeweils 50  $\mu m$ .

Pyrit Ia ist die älteste Pyritgeneration und vermutlich bereits syngenetisch entstanden. Pyrit Ia bildet 10 - 30  $\mu m$  große, rundliche bis ovale Pyritframboide (Abb. 21), die aus zahlreichen, extrem kleinen ( $<1 \mu m$ ), unregelmäßig angeordneten, locker gepackten, meist nach (100) idiomorphen Pyritkristallen aufgebaut werden. Neben den Framboiden treten zahlreiche, dispers im Dolomit verteilte, deutlich größere Pyritkristalle auf, die als Pyrit Ib bezeichnet werden. Diese Pyritkristalle werden maximal 10  $\mu m$  groß und sind idiomorph nach (100) oder (210) ausgebildet. Sie kommen entweder isoliert oder in kugeligen Gruppen vor, die aus wenigen, maximal 10 Individuen bestehen. Ihre Entstehung erfolgte analog zu den Beobachtungen von SAWLOWICZ (1987, 1990) aus Pyritframboiden, bei denen eine Umlagerung von Pyritsubstanz mit bevorzugtem Wachstum einzelner Mikrokristalle stattfand.

Pyrit II bildet in den Anschliffen mehrere  $mm^2$  große Flächen, die aus einer Vielzahl xenomorpher, 20 - 50  $\mu m$  großer, unregelmäßig mit Dolomit verwachsener Pyrit-Aggregate bestehen. Die Entstehung von Pyrit II ist dabei häufig an reliktsch noch zu erkennende Framboide (Pyrit Ia) gebunden. Pyrit III bildet idiomorphe, bis zu 200  $\mu m$  große Kristalle, die häufig innerhalb größerer Pyrit II-Dolomit-Verwachsungen auftreten.

Pyrit III (Abb. 18) führt vereinzelt Einschlüsse von xenomorphem Dolomit und wird durch Chalkopyrit und Tennantit verdrängt. Einschlüsse von Pyrit III treten im Chalkopyrit und Tennantit auf.

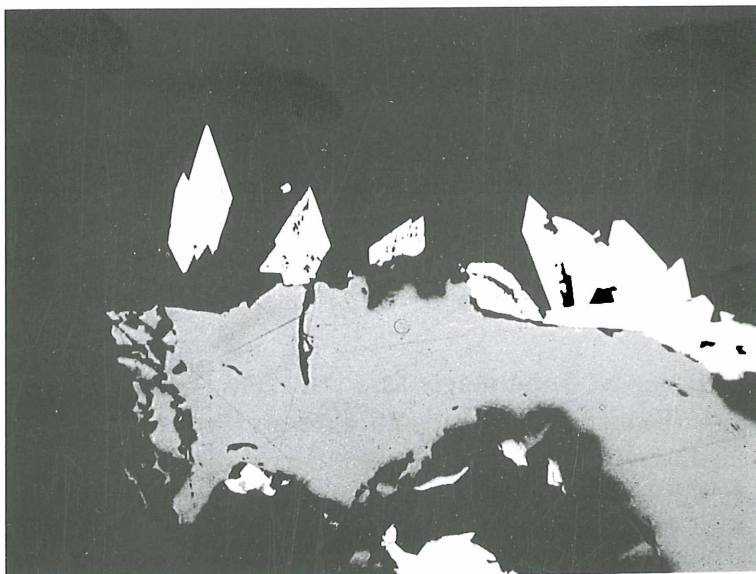
Pyrit IV ist die jüngste Pyritgeneration und findet sich nur aus der Grube Segen Gottes auf Klüften in Chalkopyrit-Aggregaten. Pyrit IV wird häufig von einem ca. 2  $\mu\text{m}$  breiten Saum aus Spionkopit und Yarrowit umgeben.

### *Markasit $\text{FeS}_2$*

Markasit findet sich vereinzelt in Proben aus dem Kupferschiefer, in der Grube Segen Gottes in xenomorphen Aggregaten zusammen mit Pyrit II und in der Grube Hilfe Gottes in mm großen, xenomorphen, häufig polysynthetisch verzwilligten Aggregaten ohne weitere Begleitminerale.

### *Löllingit $\text{FeAs}_2$*

Löllingit tritt in den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes im oberen Teil des Kupferschiefers und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite auf. Neben xenomorphen Einschlüssen von Löllingit in Tennantit finden sich häufig entweder um Tennantit-Aggregate oder isoliert im Dolomit idiomorphe Löllingitkristalle (Abb. 22) mit rautenförmigen Querschnitt. Weiterhin wurde vereinzelt xenomorpher Löllingit in wenigen  $\mu\text{m}$  breiten Säumen um Galenit im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite beobachtet.

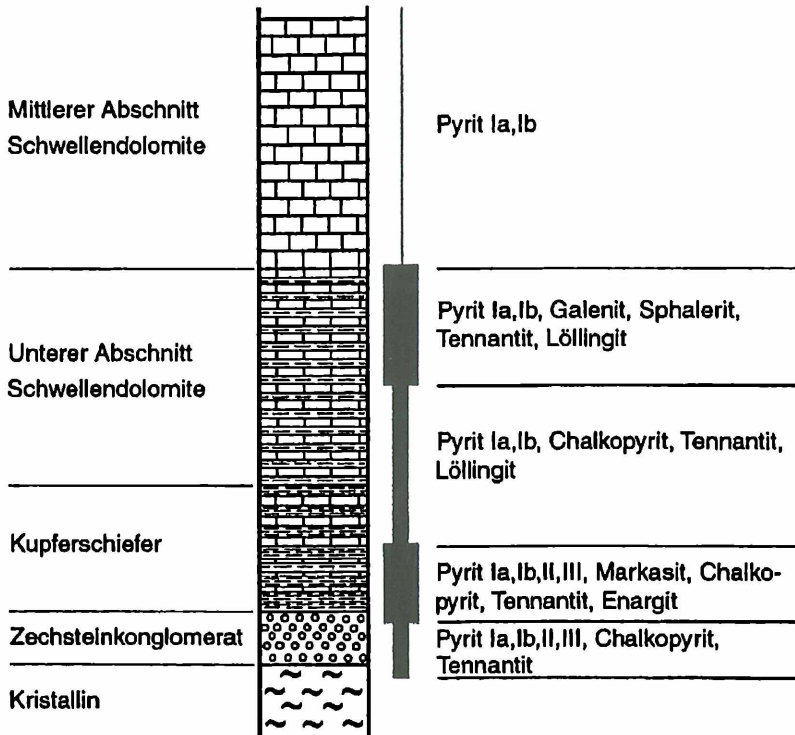


**Abb. 22:** Kupferschiefer (oberer Teil), Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 2-9): Idiomorpher Löllingit (weiß, rautenförmiger Querschnitt) umsäumt Tennantit (mittelgrau); Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.2 Stratigraphische Verteilung und Altersabfolge der Erzminerale

Die erzmikroskopischen Untersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der Erzmineralisation von der stratigraphischen Position der Proben, die in Abb. 23 schematisch dargestellt ist.

Im Zechsteinkonglomerat (Abb. 24) ist Pyrit Ia, Ib die älteste Erzphase, die häufig den Kernbereich von Pyrit II-Dolomit-Verwachsungen bildet. Pyrit III



**Abb. 23:** Stratigraphische Verteilung der Erzminerale im basalen Zechstein I in schematischer Darstellung.

verdrängt Pyrit II und ist damit jünger als Pyrit I und II. Chalkopyrit findet sich als Einschluß im Tennantit und ist damit älter als Tennantit. Die Altersbeziehungen von Chalkopyrit zu den Pyritgenerationen I bis III konnten nicht ermittelt werden, da Verwachsungen von Chalkopyrit mit Pyrit I-III nicht beobachtet werden konnten. Jüngste Erzphase im Zechsteinkonglomerat ist Tennantit, der Einschlüsse aller anderen beobachteten Erzphasen enthält.

An der Basis des Kupferschiefers (Abb. 24) ist Pyrit Ia, Ib die älteste Erzphase. Pyrit Ia, Ib wird von gleichzeitig entstandenen Pyrit II und Markasit umwach-

sen, die beide von Pyrit III verdrängt werden. Jünger als die Pyritgenerationen I bis III sind die Minerale Chalkopyrit, Tennantit und Enargit, die in einigen Proben ungefähr gleichzeitig entstanden sind, in anderen Proben aber eine Altersabfolge Chalkopyrit zu Tennantit und Enargit erkennen lassen. Jüngste Erzphasen an der Basis des Kupferschiefers sind Pyrit IV, Spionkopit und Yarrowit.

Im oberen Teil des Kupferschiefers und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite (Abb. 24) ist Pyrit Ia, Ib die älteste Erzphase. Chalkopyrit, dessen Altersbeziehung zu Pyrit Ia, Ib und Löllingit nicht festgestellt werden konnte, tritt als Einschluß im Tennantit auf und ist damit älter als Tennantit. Löllingit tritt vermutlich in zwei Generationen auf, von denen die Ältere als Einschluß im Tennantit auftritt und die Jüngere Tennantit umsäumt. Die nur im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite auftretenden Erzminerale Galenit und Sphalerit sind älter als Tennantit und Löllingit, ihre Altersbeziehungen untereinander und zu Chalkopyrit und Pyrit Ia, Ib konnten wegen fehlender Verwachsungen dieser Minerale nicht ermittelt werden.

#### Oberer Teil Kupferschiefer / Unterer Abschnitt Schwellendolomite



#### Unterer Teil Kupferschiefer



#### Zechsteinkonglomerat



Abb. 24: Relative Altersabfolge der Erzminerale in den verschiedenen stratigraphischen Einheiten des basalen Zechstein 1.

#### 4.4.3 Einordnung der Erzmineralparagenesen in das Schema von RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968)

Die in den Schichten des Zechsteinkonglomerates, des Kupferschiefers und des Zechsteindolomits auftretenden Erzmineralkombinationen wurden von RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968) 10 verschiedenen Erzmineralparagenesen zugeordnet (siehe Tab. 15). Die Vererzungen des basalen Zechstein 1 (Werra-Folge) der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes können dabei weitgehend

**Tab. 15:** Abhängigkeit der auftretenden Erzmineralparagenesen von der Metallfazies.

Metallfazies nach KNITZSCHKE (1966)		Erzmineralparagenese nach RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968)	Nr.
"Rote-Fäule"-Fazies	$Fe^{3+} > Fe^{2+}$	Hämatit-Typ	1
Kupferfazies	$Cu > Pb + Zn$	Covellin-Idait-Typ	2
		Chalkosin-Typ	3
		Bornit-Chalkosin-Typ	4
		Bornit-Typ	5
		Bornit-Chalkopyrit-Typ	6
		Chalkopyrit-Pyrit-Typ	7
Bleifazies	$Pb > Cu + Zn$	Galenit-Sphalerit-Chalkopyrit-Typ	8
Zinkfazies	$Zn > Cu + Pb$	Galenit-Sphalerit-Typ	9
Pyritfazies	$Fe^{2+} > Fe^{3+}$	Pyrit-Typ	10

dem Paragenesetyp 7, dem Chalkopyrit-Pyrit-Typ, zugeordnet werden. Dieser Typ ist nach RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968) durch die Erzminerale Pyrit, Chalkopyrit, Tennantit und untergeordnet durch Galenit und Sphalerit gekennzeichnet. Chalkopyrit verdrängt dabei neben den Karbonaten des Zechsteins auch Pyrit, Tennantit, der in den übrigen Paragenesen nur als Durchläufermineral auftritt, kann das dominierende Erzmineral sein. Es treten sowohl Verdrängungen von Tennantit durch Chalkopyrit, als auch von Chalkopyrit durch Tennantit auf. Diese Aussagen stimmen sehr gut mit den in beiden Gruben beobachteten Erzmineralverwachsungen (vgl. Kap. 4.4.2) überein.

Das Auftreten des Chalkopyrit-Pyrit-Vererzungstyps stimmt dabei auch mit dem geochemischen Befund der Erzproben überein (vgl. Tab. 15 und Tab. 12).

#### 4.4.4 Mineralchemie der Sulfide und Arsenide

Zur Bestimmung der Mineralchemie wurden an den Mineralen Spionkopit/Yarrowit, Chalkopyrit, Tennantit, Enargit, Pyrit und Löllingit ca. 150 Mikrosondenanalysen durchgeführt. Die Einzelanalysen sind in SCHMITT (1991) aufgelistet bzw. auf Anfrage vom Verfasser erhältlich.

##### *Spionkopit* $Cu_{39}S_{28}$ / *Yarrowit* $Cu_9S_8$

Mikrosondenanalytische Untersuchungen von Spionkopit-Yarrowit-Verwachsungen aus der Grube Segen Gottes erbrachten Cu/S-Verhältnisse von 1.35, 1.28 und 1.22 Atom-%. Nach GOBLE & SMITH (1973) sind Cu/S-Verhältnisse von  $1.32 \pm 0.04$  Atom-% typisch für Spionkopit und von  $1.22 \pm 0.02$  Atom-% typisch für Mischanalysen von Spionkopit und Yarrowit.

##### *Chalkopyrit (Kupferkies)* $CuFeS_2$

Mikrosondenanalysen von Chalkopyrit (Tab. 16) wurden an Proben aus der Basis des Kupferschiefers (G 1-19, H 1-1, H 1-3) durchgeführt. Sie zeigen ungefähr stöchiometrische Zusammensetzung, höhere Fremdelementgehalte von Arsen und Zink in der Probe H 1-1 sind auf die enge Verwachsung mit Tennantit und die damit verbundenen Mischanalysen zurückzuführen.

**Tab. 16:** Mittlere Zusammensetzung von Chalkopyrit aus der Basis des Kupferschiefers (Mikrosondenanalysen).

Probe	G 1-19	H 1-1	H 1-3
Meßpunkte	5	8	6
Gew.-%			
Cu	33.43	33.43	33.55
Fe	29.99	28.49	29.77
Zn	<0.07	0.12	<0.07
As	<0.10	0.92	0.19
S	34.23	33.81	34.18
$\Sigma$	97.65	96.77	97.69
Atom-%			
Cu	24.72	25.02	24.82
Fe	25.20	24.23	25.02
Zn	0.00	0.09	0.00
As	0.00	0.58	0.12
S	50.08	50.08	50.04



### Tennantit $Cu_{10}(Fe,Zn)_2As_4S_{13}$

Fahlerze sind komplex zusammengesetzte Mischkristalle im System Cu-As-Sb-S, die zusätzlich Ag, Fe, Zn, Hg, Cd, Bi, Te, Se, u.a. in unterschiedlichen Konzentrationen führen können. Die allgemeine Fahlerzformel nach JOHNSON et al. (1986) lautet



Die wichtigsten Endglieder der Fahlerze sind der Arsen-reiche Tennantit, der Antimon-reiche Tetraedrit, der Silber-reiche Freibergit und der Quecksilber-reiche Schwazit.

Die mikrosondenanalytisch untersuchten Tennantite (Tab. 17) der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes zeigen ein As/As+Sb-Verhältnis (Atom-%) zwischen 0.7 und 1.0 und sind damit alle dem Arsen-Endglied Tennantit zuzuord-

Tab. 17: Mittlere Zusammensetzung von Tennantit (Mikrosondenanalysen).

Herkunft	Kupfer-schiefer	Zechstein-konglomerat	Basis Kupferschiefer		Unterer Abschnitt Schwellendolomite	
Probe	G 1-8	H 2-3	H 1-1	H 1-3	H 2-11	H 2-24
Meßpunkte	18	12	10	8	12	12
<b>Gew.-%</b>						
Cu	41.01	41.28	41.34	41.96	41.10	41.62
Ag	0.41	<0.10	<0.10	<0.10	0.17	0.26
Zn	2.49	2.96	2.45	2.88	5.58	6.30
Fe	5.11	4.20	4.83	4.59	2.27	1.87
Co	<0.03	0.07	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Ni	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.03
Sb	6.07	4.52	1.51	1.82	2.40	3.42
As	16.10	17.23	18.95	19.15	18.37	18.12
S	27.54	27.48	27.80	27.85	27.43	27.85
Σ	98.73	97.74	96.88	98.25	97.23	99.47
<b>Atom-%</b>						
Cu	33.96	34.30	34.15	34.32	34.12	34.03
Ag	0.20	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13
Zn	2.00	2.39	1.96	2.29	4.51	5.00
Fe	4.81	3.97	4.53	4.27	2.15	1.74
Co	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Sb	2.62	1.96	0.65	0.78	1.04	1.46
As	11.29	12.13	13.26	13.27	12.94	12.55
S	45.12	45.14	45.45	45.07	45.16	45.06

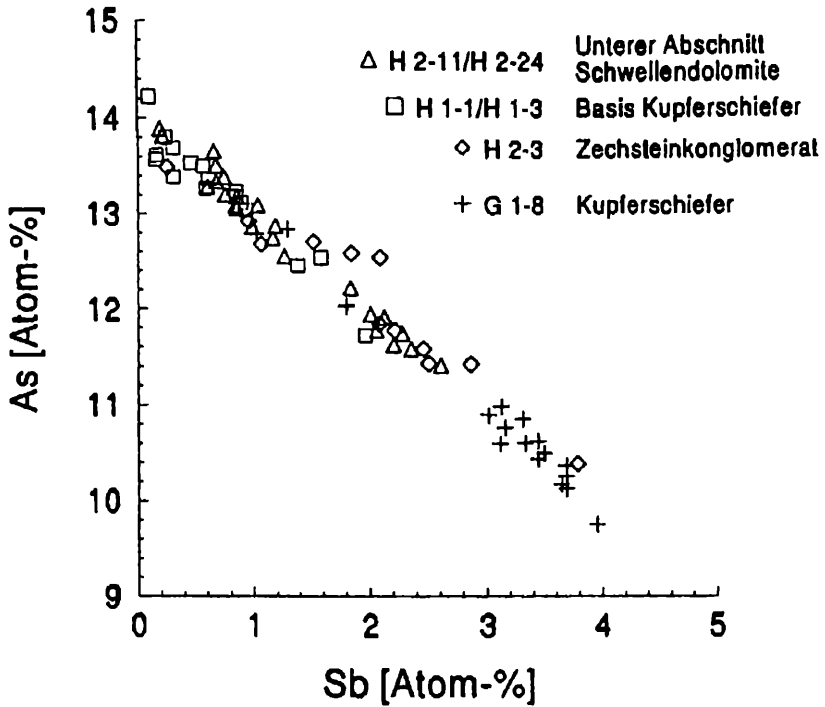


Abb. 25: Variationsdiagramm As [Atom-%] gegen Sb [Atom-%] der analysierten Tennantite.

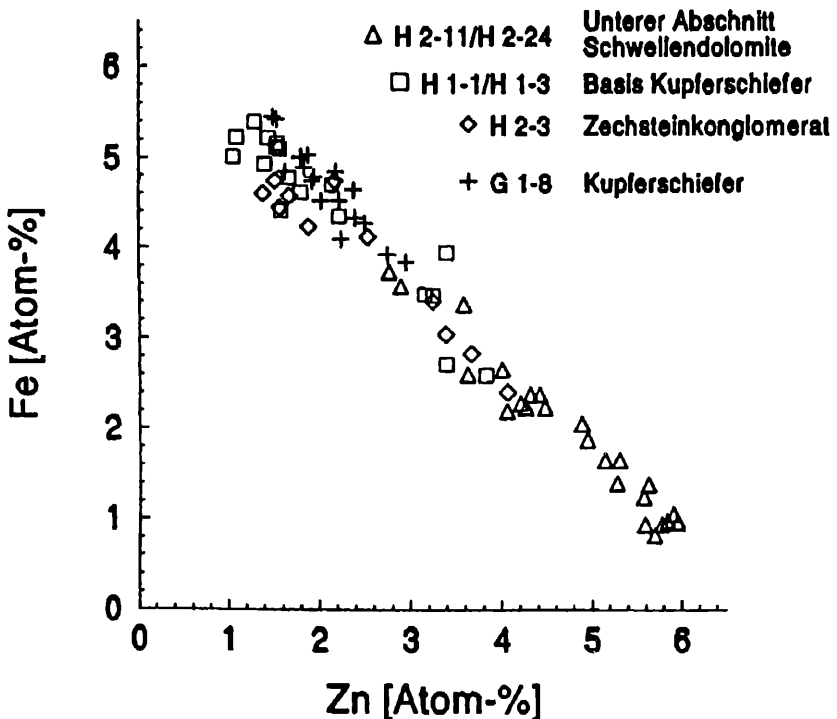


Abb. 26: Variationsdiagramm Fe [Atom-%] gegen Zn [Atom-%] der analysierten Tennantite.

nen. Im As-Sb-Korrelationsdiagramm (Abb. 25) zeigt der lineare Zusammenhang die Mischkristallbildung zwischen dem Arsen-Endglied Tennantit und dem Antimon-Endglied Tetraedrit. Das Fe/Fe+Zn-Verhältnis (Atom-%) besitzt eine große Spannweite und schwankt zwischen 0.10 und 0.85. Innerhalb des basalen Zechstein 1 zeigt sich für die Grube Segen Gottes eine deutliche Abhängigkeit des Eisen- bzw. Zinkgehaltes vom stratigraphischen Niveau (vgl. Tab. 17, Abb. 26). Tennantit aus dem Zechsteinkonglomerat und der Basis des Kupferschiefers ist Eisen-betont ( $\text{Fe} > 2.5$  Atom-%), während Tennantit aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite Zink-betont ( $\text{Zn} > 2.5$  Atom-%) ist.

Der Silbergehalt korreliert positiv mit dem Antimongehalt des Tennantits (siehe Abb. 27) und erreicht in der Grube Hilfe Gottes maximal 0.53 Gew.-% und in der Grube Segen Gottes maximal 0.32 Gew.-% Silber.

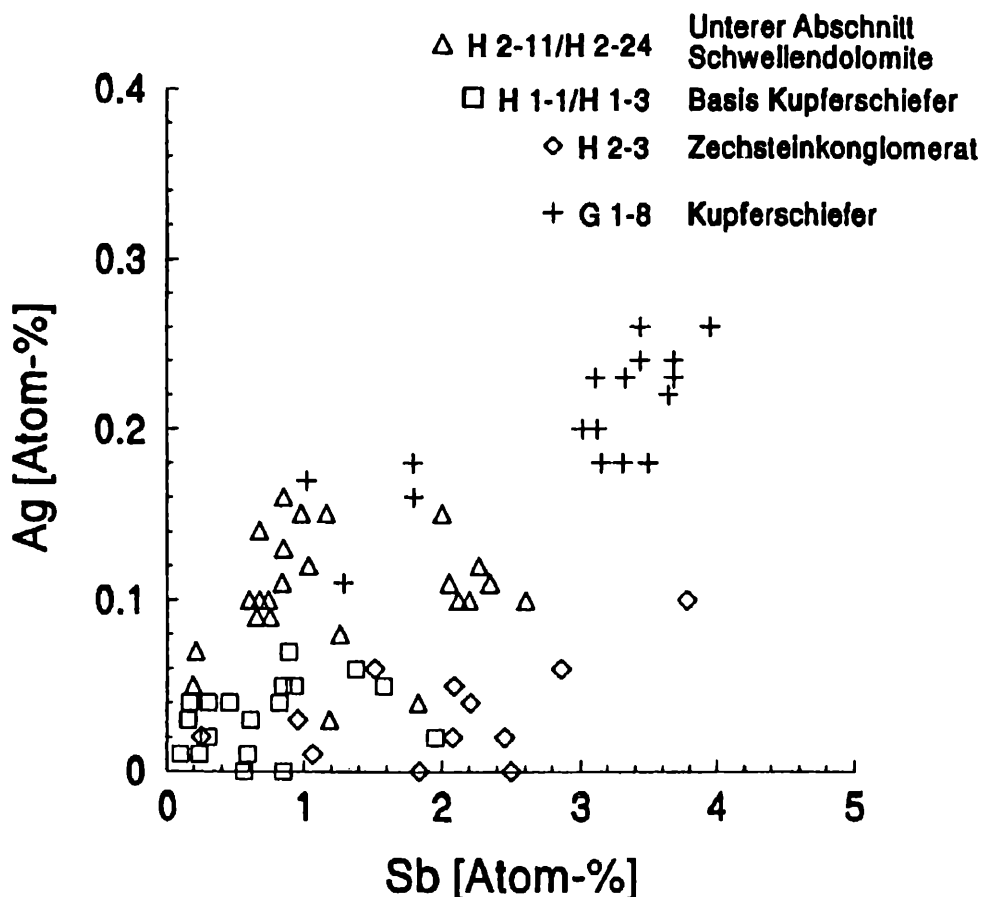


Abb. 27: Variationsdiagramm Ag [Atom-%] gegen Sb [Atom-%] der analysierten Tennantite.

*Enargit*  $Cu_3AsS_4$ 

Mikrosondenanalysen von Enargit (Tab. 18) aus der Basis des Kupferschiefers der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes zeigen in fast allen Proben geringe Eisengehalte bis maximal 1.08 Gew.-% und geringe Zinkgehalte bis maximal 0.15 Gew.-%.

Tab. 18: Mittlere Zusammensetzung von Enargit aus der Basis des Kupferschiefers (Mikrosondenanalysen).

Probe	G 1-19	H 1-3
Meßpunkte	4	8
Gew.-%		
Cu	47.53	47.53
Zn	0.09	<0.07
Fe	0.79	0.62
Ag	<0.10	<0.10
As	18.40	18.56
S	32.18	32.04
$\Sigma$	98.99	98.75
Atom-%		
Cu	37.20	37.32
Zn	0.07	0.00
Fe	0.70	0.55
As	12.20	12.34
S	49.84	49.78

*Pyrit*  $FeS_2$ 

Pyrit wurde aus dem Zechsteinkonglomerat und der Basis des Kupferschiefers der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes (Tab. 19) analysiert. Viele der analysierten Pyrite zeigen Kupfer- und Arsengehalte, die zumindest teilweise auf die enge Verwachsung mit Chalkopyrit und Tennantit und die damit verbundenen Mischanalysen zurückgeführt werden können. Hohe Arsengehalte in den Pyritframboiden (Pyrit Ia) der Probe H 2-3 könnten nach RAMDOHR (1975) für eine Entstehung der Pyritframboide aus Gelen sprechen. Kobalt und Nickel liegen in fast allen untersuchten Pyriten unter der Nachweisgrenze der Mikrosonde und können daher für eine Abgrenzung der Pyritbildung im sedimentären, magmatischen oder vulkanogenen Milieu nach CAMPBELL & ETHIER (1984)

Tab. 19: Mittlere Zusammensetzung von Pyrit (Mikrosondenanalysen).

Herkunft	Zechsteinkonglomerat			Basis Kupferschiefer		
	Probe	H 2-3	H 2-3	H 2-3	G 1-19	H 1-1
Generation	Ia	II	III	III	II	III
Meßpunkte	3	5	5	3	5	4
Gew.-%						
Fe	46.04	45.94	45.93	46.31	45.15	45.42
Cu	0.23	0.56	0.23	0.11	0.90	0.46
Co	0.05	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Ni	0.04	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Zn	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
Ag	<0.10	<0.10	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
As	1.37	0.38	<0.10	<0.10	0.58	0.11
S	50.42	52.25	52.58	52.97	51.82	52.70
Σ	98.15	99.13	98.74	99.39	98.45	98.69
Atom-%						
Fe	34.06	33.36	33.35	33.40	33.05	32.99
Cu	0.15	0.36	0.15	0.07	0.60	0.29
Co	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.76	0.21	0.00	0.00	0.32	0.06
S	64.97	66.08	66.50	66.53	66.06	66.66

nicht genutzt werden. Lediglich die Pyritframboide (Pyrit Ia) der Probe H 2-3 zeigen Kobalt- und Nickelgehalte über der Nachweisgrenze der Mikrosonde, die nach CAMPBELL & ETHIER (1984) auf eine sedimentäre Bildung hinweisen.

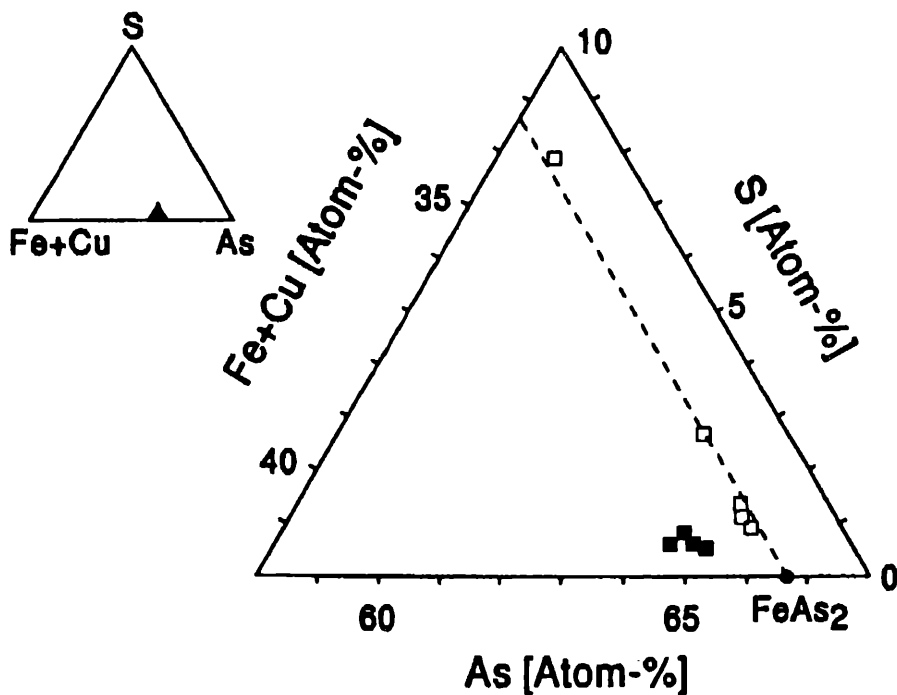
### *Löllingit FeAs<sub>2</sub>*

Mikrosondenuntersuchungen von Löllingit (Tab. 20, Abb. 28) aus den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes zeigen einen teilweisen Ersatz von Arsen durch Schwefel.

Der stark schwankende Schwefelgehalt von 0.41 bis 3.84 Gew.-% der Probe G 1-8 ist vermutlich auf wechselnde Arsen- und Schwefelfugazitäten bei der Kristallisation zurückzuführen. Die hohen Kupfergehalte der Probe H 2-11 sind durch die enge Verwachsung von Löllingit und Tennantit bedingt, die zu Mischanalysen beider Minerale führt.

**Tab. 20:** Mittlere Zusammensetzung von Löllingit (Mikrosondenanalysen).

Herkunft	Kupferschiefer	Unterer Abschnitt Schwellendolomite
Probe	G 1-8	H 2-11
Meßpunkte	5	4
<b>Gew.-%</b>		
Fe	27.00	26.38
Cu	0.29	2.40
Co	0.08	<0.03
Ni	<0.03	<0.03
As	69.86	71.46
S	1.33	0.31
Σ	98.56	100.55
<b>Atom-%</b>		
Fe	33.04	32.05
Cu	0.31	2.57
Co	0.09	0.00
As	63.73	64.72
S	2.83	0.66

**Abb. 28:** Chemische Zusammensetzung von Löllingit der Proben G 1-8 (offene Quadrate) und H 2-11 (gefüllte Quadrate) im Fe+Cu-As-S-Diagramm, die theoretische Zusammensetzung von Löllingit ist durch einen gefüllten Kreis gekennzeichnet.

## 4.5 Mineralbestand der Buntmetallvererzungen

Tab. 21: Übersicht über den Mineralbestand des basalen Zechstein I (ohne Baryt- und Baryt-Sideritgänge).

	Huckelheim Gr. Segen Gottes	Großkahl Gr. Hilfe Gottes	Großkahl, Wesemichs- hof	Großkahl, NE-licher Ortsausgang
Aragonit	+	+		
Arsenopyrit	+	+		
Azurit	+	+	+	+
Ba-Pharmakosiderit		?		
Baryt	+	+	+	
Brochantit		+		
Calcit	+	+	+	+
Cerussit	+	+		+
Chalkopyrit	+	+		
Chalkosin		?		
Chrysokoll	+	+		
Covellin	?	?		
Cu-Arsenat (amorph)	+	+		
Cuprit	+	+		
Dolomit	+	+	+	+
Enargit	+	+		
Erythrin	+	+		
Galenit	+	+		+
Gips	+	+	+	
Goethit	+	+	+	
Illit		+		
Kupfer ged.	+	+		
Limonit	+	+	+	
Löllingit	+	+		
Malachit	+	+		
Markasit	+	+		
Mimetesit	+	+		+
Psilomelan	+	+		
Pyrit	+	+		
Quarz	+	+	+	
Ranciéit			+	
Realgar		?		
Richelsdorfit	+			
Schwefel ged.		+		
Siderit	?	+		
Skutterudit		?		
Sphalerit	+	+		
Spionkopit	+	+		
Tennantit	+	+		
Tetraedrit		+		
Tirolit	+	+		
Yarrowit	+	+		

+ nachgewiesen; ? Vorkommen fraglich.

Zur Untersuchung des Mineralbestandes wurde die vorhandene Literatur ausgewertet und Probenmaterial der Zechsteinvorkommen mit Schwerpunkt auf den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes makros- und mikroskopisch untersucht. Nicht erfaßt wurden die Minerale der Baryt- und Baryt-Siderit-Gänge (Kobaltrücken), die den basalen Zechstein 1 durchschlagen.

Die Identifizierung der Minerale erfolgte in der Regel mit Hilfe von Röntgendiffraktometeraufnahmen (siehe SCHMITT, 1991). Insgesamt treten 42 verschiedene Minerale im Untersuchungsgebiet auf (siehe Tab. 21). Innerhalb der Primär- und insbesondere der Sekundärmineralparagenese sind in der Zukunft weitere Neufunde von Mineralen zu erwarten, die bis jetzt aufgrund zu geringer Substanzmengen noch nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

#### 4.5.1 Elemente

##### *Kupfer ged. Cu*

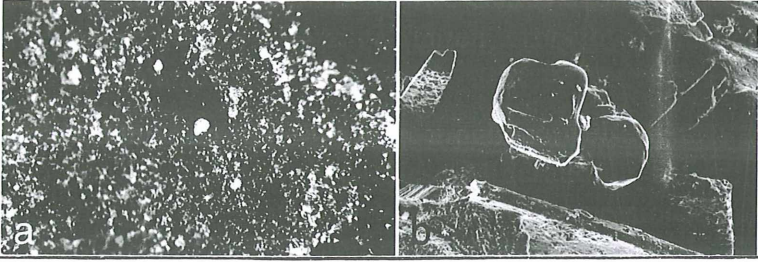
Gediegen Kupfer wird bereits von BEHLEN (1823) aus einem Ortbetrieb im Kahler Stollen bei Großkahl in Form von haarförmigen Aggregaten und dünnen Plättchen beschrieben.

Ein neuer Haldenfund aus dieser Grube zeigt bis zu 0.5 mm große, kupferrote, teilweise auch schwarz angelaufene, bäumchenförmige Aggregate, die auf Dolomit aufgewachsen sind. Begleitet wird ged. Kupfer von Cuprit, Malachit und Aragonit. Aus dem Kupferschiefer der Grube Segen Gottes beschreibt SANDBERGER (1892) ged. Kupfer in oktaedrischen Kristallen und blechartigen Aggregaten.

##### *Schwefel ged. S*

Gediegen Schwefel (Abb. 29) konnte aus der Grube Hilfe Gottes nachgewiesen werden. Die max. 0.4 mm großen, flächenreichen Kristalle mit gerundeten Kanten sind blaßgelb gefärbt und zeigen starken Diamantglanz. Sie finden sich im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite in Hohlräumen auf skelettartig ausgebildetem Galenit und werden von Gips, Sphalerit und Arsenopyrit begleitet.





**Abb. 29:** Schwefel ged. auf skelettartig ausgebildetem Galenit aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl. (a) Helle, hochglänzende Kristalle von ged. Schwefel in Bildmitte, Größe der Kristalle 0.3 mm, Mikroskopaufnahme (Sammlung SCHMITT). (b) Gerundete Kristalle von ged. Schwefel auf Galenit zusammen mit Arsenopyrit, Größe der Kristalle 0.07 mm, REM-Aufnahme.

#### 4.5.2 Sulfide, Arsenide

##### *Chalkosin (Kupferglanz) $Cu_2S$*

Chalkosin wird von SANDBERGER (1892) in Form dünner Überzüge auf Chalkopyrit aus Großkahl beschrieben.

##### *Spionkopit $Cu_{39}S_{28}$ / Yarrowit $Cu_9S_8$ / Covellin $CuS$*

SANDBERGER (1892) erwähnt Covellin (Kupferindig) aus Großkahl in Form dünner Überzüge auf Chalkopyrit. Erzmikroskopische Untersuchungen an Chalkopyritaggregaten aus den Gruben Hilfe Gottes und Segen Gottes, die auf Rissen dünne, blauschwarze Überzüge führen, erbrachten nur den Nachweis von Spionkopit und Yarrowit.

Bei der Beschreibung von Covellin liegt möglicherweise eine Verwechslung mit Spionkopit und Yarrowit vor, da diese Minerale nur bei erzmikroskopischen Untersuchungen unter Verwendung von Ölimmersionsobjektiven oder bei röntgenographischen Untersuchungen zu unterscheiden sind.

### *Sphalerit (Zinkblende) $\alpha$ -(Zn,Fe)S*

Aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite von Huckelheim wird vom BAYERISCHEN OBERBERGAMT (1936) Sphalerit beschrieben, neuere Funde aus diesem Bereich liegen dem Verfasser nicht vor. Von der Grube Hilfe Gottes konnte Sphalerit vereinzelt neben Galenit in orangeroten, xenomorphen Körnern bis 1 mm Durchmesser in grobkörnigen Dolomiten des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite nachgewiesen werden. Weiterhin tritt rot gefärbter, durchscheinender Sphalerit als Einschluß in skelettartig ausgebildetem Galenit auf. Undeutlich tetraedrisch entwickelte, orangerot gefärbte Sphaleritkristalle finden sich zusammen mit Schwefel, Gips und Arsenopyrit auf skelettartig ausgebildetem Galenit. In allen Fällen weist dabei die orangerote bis rote Färbung des Sphalerits auf einen niedrigen Eisengehalt hin.

### *Chalkopyrit (Kupferkies) $CuFeS_2$*

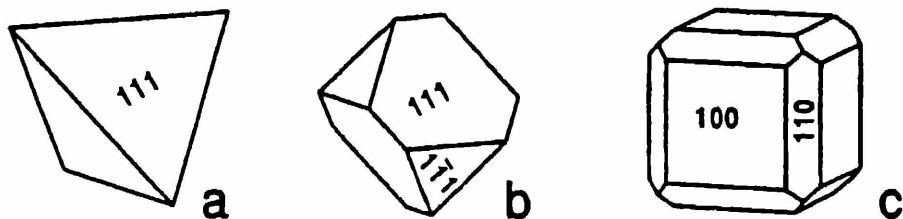
Aus der Grube Hilfe Gottes wird von BEHLEN (1823) Chalkopyrit in Form von größeren, unregelmäßig geformten Massen beschrieben. Dies läßt sich durch Haldenfunde belegen, die unregelmäßig geformte, randlich in Limonit umgewandelte Chalkopyritaggregate mit einem Durchmesser bis zu 5 cm erbrachten. In diesen Aggregaten ist Chalkopyrit häufig mit Siderit verwachsen und führt auf Klüften und Hohlräumen Limonit, Spionkopit, Yarrowit, Malachit und Brochantit. Seltener treten in Dolomit führenden Hohlräumen und Klüften wenige mm große, undeutlich tetraedrisch oder dodekaedrisch entwickelte Chalkopyritkristalle auf, die von Malachit überzogen werden. Von der Grube Segen Gottes stammen aus der Basis des Kupferschiefers bis zu dm große Erzaggregate, in denen Chalkopyrit mit Tennantit und Pyrit verwachsen ist. Auf Klüften dieser Erzaggregate konnten wenige mm große, tetraedrisch entwickelte Chalkopyritaggregate zusammen mit Gips nachgewiesen werden.

### *Tennantit-Tetraedrit $Cu_{10}(Fe,Zn)_2(As,Sb)_4S_{13}$*

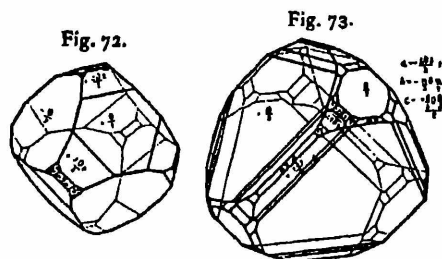
Fahlerze der Mischkristallreihe Tennantit - Tetraedrit sind in den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes die häufigsten primären Erzminerale. Diese sind schwarz gefärbt, metallisch glänzend und zeigen häufig rote Innenreflexe. Im Zechsteinkonglomerat tritt Fahlerz zusammen mit Pyrit in derben Massen bis zu einem cm Größe und im Kupferschiefer in bis zu dm großen Aggregaten zusammen mit Chalkopyrit und Pyrit und dispers verteilt in wenigen mm großen Körnern auf. Im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite findet sich Fahlerz ebenfalls dispers verteilt in bis zu 7 mm großen Körnern, auf Klüften



**Abb. 30:** Tetraedrisch ausgebildeter Tennantitkristall auf Dolomit, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl; Bildbreite 12 mm (Sammlung SCHMITT).



**Abb. 31:** Idealisierte Fahlerzkristalle aus der Grube Hilfe Gottes/Großkahl, (a) einfach tetraedrisch mit  $\{111\}$ , (b) Kombination von positiven und negativen Tetraedern ( $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ), (c) würfelig mit  $\{100\}$  und  $\{110\}$ .



**Abb. 32:** Kristallographisch vermessene Fahlerzkristalle der Grube Hilfe Gottes/Großkahl. (Fig. 72) pseudooktaedrischer Kristall, (Fig. 73) Kristall mit einer Kombination von positiven und negativen Tetraedern (aus GOLDSCHMIDT, 1916, Tafel 159).

und in Hohlräumen. Alle im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch und mikrosondenanalytisch untersuchten Fahlerze konnten dem Arsen-Endglied Tennantit zugeordnet werden. SANDBERGER (1877) beschreibt von der Grube Hilfe Gottes allerdings auch das Antimon-Endglied Tetraedrit. Idiomorphe Tennantitkristalle (Abb. 30) treten bevorzugt in Hohlräumen des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite auf und erreichen dabei Größen bis zu 2 cm. Neben einfachen tetraedrischen Kristallen (Abb. 30, Abb. 31a) mit  $\{111\}$ , Kombinationen von positiven und negativen Tetraedern (Abb. 31b:  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ) mit den unterschiedlichsten Größenentwicklungen beider Tetraederflächen und würfeligen Kristallen (Abb. 31c) mit dominierend  $\{100\}$  und  $\{110\}$  treten häufig auch komplizierte Formen (Abb. 32) auf, deren Morphologie schon im 19. Jahrhundert durch Hessenberg studiert wurde (in SANDBERGER, 1877; in GOLDSCHMIDT, 1916). Durchkreuzungszwillinge werden von HESSENBERG (in SANDBERGER, 1877) beschrieben, konnten vom Verfasser jedoch nicht gefunden werden.

### *Enargit $Cu_3AsS_4$*

Enargit konnte nur erzmikroskopisch aus den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes nachgewiesen werden.

### *Galenit (Bleiglanz) $PbS$*

Im Haldenmaterial der Grube Hilfe Gottes findet sich Galenit in verschiedenen Ausbildungsformen. In braun gefärbten, grobkörnigen Dolomiten aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite treten xenomorphe, mehrere mm große Körner und Kluffüllungen auf. Galenit ist dabei häufig korrodiert und mit Mimetesit, seltener auch mit Cerussit überzogen. In hellgrauen, feinkörnigen Dolomiten aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite finden sich Kluffüllungen, xenomorphe, bis zu einem cm große Körner und in Hohlräumen bis zu mehrere mm große, idiomorphe Galenitkristalle, die bevorzugt würfelig, seltener auch kubooktaedrisch ausgebildet und mit Mimetesit und Cerussit überzogen sind. In maximal cm großen Hohlräumen der hellgrauen, feinkörnigen Dolomite findet sich skelettartig ausgebildeter Galenit, der aus unregelmäßig verwachsenen, tafeligen Kristallen mit gerundeten Kanten und Ecken aufgebaut wird. In dieser Ausbildungsform führt Galenit häufig mm große, rote, durchscheinende Sphaleriteinschlüsse und wird von Arsenopyrit, Schwefel, Gips und Mimetesit begleitet. Im Bereich nordöstlich von Großkahl (R 3519930 H 5552710) findet sich korrodiertes und mit Mimetesit und Cerussit

überzogener Galenit in Dolomit führenden Klüften und Hohlräumen des Unteren Abschnitts der Schwellendolomite. Von der Grube Segen Gottes konnte Galenit in Form weniger mm breiter Kluffüllungen aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite nachgewiesen werden. HOCK & WEIS (1992) beschreiben von Huckelheim auch würfelig ausgebildete Galenitkristalle.

### ***Pyrit $FeS_2$***

Aus der Basis des Kupferschiefers der Grube Segen Gottes stammen bis zu dm große Erzaggregate, die aus massivem Pyrit, Chalkopyrit und Tennantit aufgebaut werden. Zusammen mit Tennantit findet sich derber Pyrit in max. 1 cm großen Aggregaten aus dem Zechsteinkonglomerat. Idiomorph ausgebildeter Pyrit ist selten und wird max. 0.1 cm groß. Von der Grube Hilfe Gottes beschreibt BEHLEN (1823) Pyrit in Form von plattenförmigen, mehr als handtellergroßen Aggregaten mit zacken- und schlackenförmig gebogener Oberfläche. Begleitminerale dieser Aggregate waren dabei Chalkopyrit und Siderit. Pyrit dieser Ausbildungsform konnte nicht gefunden werden. Aus dem Unteren Abschnitt der Schwellendolomite wurde max. 0.5 mm großer, kugelig ausgebildeter Pyrit zusammen mit Baryt in Dolomit führenden Hohlräumen nachgewiesen.

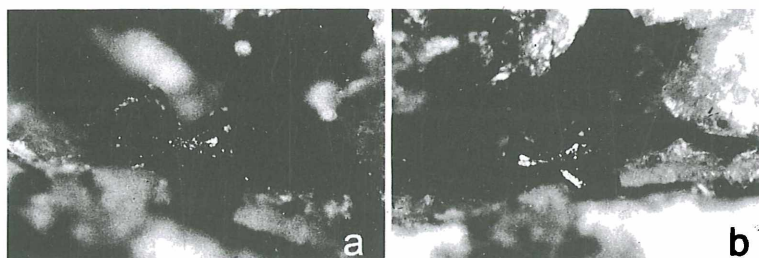
### ***Markasit $FeS_2$***

Derber Markasit wurde von der Grube Segen Gottes zusammen mit Pyrit, Chalkopyrit und Tennantit vereinzelt in max. dm großen Erzaggregaten aus der Basis des Kupferschiefers nachgewiesen. Eine Unterscheidung von ähnlich ausgebildetem Pyrit ist dabei nur röntgenographisch oder erzmikroskopisch möglich. Ebenfalls erzmikroskopisch wurde im Kupferschiefer der Grube Hilfe Gottes Markasit nachgewiesen.

### ***Arsenopyrit (Arsenkies) $FeAsS$ / Löllingit $FeAs_2$***

Arsenopyrit und Löllingit finden sich im Kupferschiefer und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes. Es handelt sich um max. mm große, schwarzgraue, metallisch glänzende oder braunschwarz angelaufene, nadelige bis säulige Kristalle. Neben Einzelkristallen und Drillingen finden sich häufig fächerförmige Aggregate, die aus radialstrahlig verwachsenen Einzelkristallen aufgebaut werden. Arsenopyrit konnte an Proben aus der Grube Hilfe Gottes eindeutig röntgenographisch nachgewie-

sen werden. Es handelt sich um maximal mm große, schwarzgrau gefärbte, säulige Kristalle, die fächerförmig verwachsen sind, bzw. um radialstrahlig verwachsene Durchkreuzungsdrillinge (Abb. 33). Bei weiteren, ähnlich ausgebildeten Kristallen beider Gruben konnten mikrochemische oder röntgenographische Untersuchungen nicht durchgeführt werden, eine genaue Zuordnung zu den morphologisch ähnlich ausgebildeten Mineralen Arsenopyrit/Löllingit und Aussagen zur Häufigkeit beider Minerale sind daher nicht möglich. Im erzmikroskopischen Befund konnte dagegen ausschließlich Löllingit nachgewiesen werden.



**Abb. 33:** Arsenopyrit auf Dolomit, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim. (a) Fächerförmig verwachsene Kristalle, (b) Durchkreuzungsdrilling; Größe der Aggregate jeweils 1.2 mm (Sammlung SCHMITT).

### *Skutterudit (Speiskobalt) $(Co,Ni)As_3$*

BÜCKING (1892) beschreibt Skutterudit aus Großkahl, nähere Angaben und neuere Funde liegen dem Verfasser nicht vor.

### *Realgar $As_4S_4$*

Realgar wird von BÜCKING (1892) aus dem Zechsteindolomit von Großkahl ohne nähere Angaben erwähnt, neuere Funde liegen nicht vor.

## 4.5.3 Oxide, Hydroxide

### *Cuprit $Cu_2O$*

Cuprit konnte im Haldenmaterial der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes in Form roter, oktaedrischer Kristalle bis zu max. 1 mm Größe nachgewiesen werden, die auf Dolomit aufgewachsen sind und meist von Tennantit begleitet werden. Derber Cuprit findet sich vereinzelt im Zentrum von Malachitsphärolithen.

*Quarz SiO<sub>2</sub>*

Quarz tritt in der Grube Segen Gottes und Hilfe Gottes in Dolomit führenden Klüften und Hohlräumen des Kupferschiefers und Unteren Abschnitts der Schwellendolomite auf. Neben wenigen mm großen, typisch prismatisch entwickelten Quarzkristallen, die von Tennantit und Baryt begleitet werden, finden sich seltener bis zu einem cm große, holo-hexagonale, extrem kurzprismatisch, häufig doppelendige Quarzkristalle zusammen mit Galenit.

*Ranciéit (Ca,Mn<sup>2+</sup>)<sub>9-x</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>4,5-x</sub>O<sub>9</sub> · n H<sub>2</sub>O mit x ≈ 0.1, n ≈ 3*

Ranciéit (PERSEL, 1967; RICHMOND et al., 1969) konnte in den Hohlräumen der Limonit vererzten Dolomite vom Wesemichshof bei Großkahl (R 3520475 H 5553360) als jüngste Bildung auf Limonit bzw. Calcit nachgewiesen werden. Ranciéit findet sich in rötlichbraunen, seltener schwarzbraun oder silbergrau gefärbten, lebhaft, fast schon metallisch glänzenden, gebogenen, dünntafeligen Kristallen mit angedeutetem hexagonalen Umriß und einer Größe von bis zu 3 mm, die meist wirrstrahlig, vereinzelt auch radialstrahlig oder fächerförmig verwachsen sind. Selten wurden auch kugelige Aggregate beobachtet, die aus radialstrahlig verwachsenen Ranciéit-Täfelchen aufgebaut werden. Ranciéit vom Wesemichshof zeigt bei der röntgenographischen Untersuchung einen typischen (001)-Basisreflex bei 7.46 - 7.50 Å, der in Kombination mit mikrochemischen Untersuchungen zur Identifikation verwendet wurde. Bei einer halbquantitativen mikrochemischen Untersuchung (REM-EDX) wurden 89.6 Gew.-% MnO<sub>2</sub>, 7.2 Gew.-% CaO und 3.2 Gew.-% MgO bestimmt (H<sub>2</sub>O-freie Analyse, normiert auf 100 Gew.-%).

*Psilomelan (Manganomelan) (Na,K,Ca,Ba,Sr,Pb,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[Mn<sup>4+</sup>,Mn<sup>2+</sup>]<sub>8</sub>O<sub>16</sub>]*

Schwarze, mehrere mm große, kugelige, teilweise auch nierig ausgebildete Aggregate mit schwarzer Strichfarbe aus den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes erwiesen sich bei der röntgenographischen Untersuchung als amorph. Amorphe Manganoxide wurden von RAMDOHR & STRUNZ (1978) unter dem Sammelbegriff Manganomelan zusammengefaßt, der inzwischen durch Psilomelan ersetzt wurde (HEY, 1982).

### ***Limonit* $FeO(OH) \cdot x H_2O$ / *Goethit* $\alpha\text{-FeO(OH)}$**

Limonit ist die Bezeichnung für amorphe Eisenhydroxidgale. Erdige, braune, röntgenamorphe Massen mit brauner Strichfarbe, die sich im Kupferschiefer und Unterem Abschnitt der Schwellendolomite finden, sind meist zum Limonit zu stellen. Eine kristalline Form von Eisenhydroxid ist Goethit, der vereinzelt röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, so z.B. zusammen mit Chalkopyrit von der Grube Hilfe Gottes und aus den Limonit vererzten Dolomiten von Großkahl (R 3520475 H 5553360, R 3520050 H 5552810 ).

### **4.5.4 Karbonate**

#### ***Calcit* (Kalkspat) $Ca[CO_3]$**

Calcit findet sich verbreitet im Mittleren und Oberen Abschnitt der Schwellendolomite. Calcit ist die jüngste Mineralbildung innerhalb Dolomit führender Hohlräume und tritt in krustigen Überzügen auf, die aus max. cm großen, flach rhomboedrisch entwickelten, farblos, weiß bzw. gelb gefärbten Kristallen aufgebaut werden. Aus der Grube Segen Gottes fanden sich im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite in Hohlräumen auf Dolomit vereinzelt weiß gefärbte, max. 2 mm große, spitzrhomboedrisch und skalenoeidrisch ausgebildete Calcitkristalle.

#### ***Siderit* $Fe[CO_3]$**

Siderit findet sich von der Grube Hilfe Gottes in derben, knollenförmigen, gelbbraunen Spaltaggregaten zusammen mit Chalkopyrit, idiomorphe Kristalle konnten nicht nachgewiesen werden. BÜCKING (1892) beschreibt Siderit in ähnlicher Ausbildung auch von Huckelheim. Aus der Grube Segen Gottes konnte Siderit nur zusammen mit Baryt aus dem Baryt-Siderit-Gang (Kobaltrücken) identifiziert werden.

#### ***Rhodochrosit* $Mn[CO_3]$**

Rhodochrosit wird vom BAYERISCHEN OBERBERGAMT (1936) aus dem Zechsteinkonglomerat vom Geisberg südöstlich Huckelheim und aus den Schwellendolomiten von Huckelheim erwähnt. Neuere Funde liegen nicht vor.



### ***Dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$***

Dolomit ist im gesamten Verbreitungsgebiet des Zechstein 1 die häufigste Mineralbildung. Klüfte und Hohlräume sind mit max. cm großen, weiß, gelb, braun oder rosa gefärbten, häufig sattelförmig gekrümmten, einfach rhomboedrisch entwickelten Kristallen besetzt, die häufig aus einzelnen Subindividuen aufgebaut werden.

Dolomit ist die älteste Mineralbildung und tritt in Paragenese mit fast allen beschriebenen Mineralen auf.

### ***Aragonit $\text{Ca}[\text{CO}_3]$***

Aragonit ist im Haldenmaterial der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes die jüngste Sekundärmineralbildung. Es handelt sich um 0.5 bis 1 mm große, weiß gefärbte, meist radialstrahlig aggregierte, nadelige Kristalle, die z.B. auf Dolomit, Baryt, Tennantit, u.a. aufgewachsen sind.

Im Bereich von Tennantit finden sich durch Kupfer-Einbau schwach hellgrün oder hellblau gefärbte Aragonitkristalle. Derbe weiße, aus kugeligen Aggregaten aufgebaute Krusten, die teilweise das Haldenmaterial der Grube Hilfe Gottes überziehen, erwiesen sich ebenfalls als Aragonit.

### ***Cerussit $\text{Pb}[\text{CO}_3]$***

Cerussit tritt in den Gruben Segen Gottes, Hilfe Gottes und nordöstlich von Großkahl (R 3519930 H 5552710) immer zusammen mit Galenit im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite auf.

Die häufig mehrere mm Größe erreichenden Kristalle sind fast immer tafelig nach (010) entwickelt, es dominiert die Flächenkombination {010}, {100} und {101}, seltener findet sich {110}, {100} und {101}. Neben Einzelkristallen bildet Cerussit Zwillinge und Drillinge nach (110).

### ***Azurit $\text{Cu}_3[\text{OH}|\text{CO}_3]_2$***

Azurit findet sich in den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes im Zechsteinkonglomerat, Kupferschiefer, Unteren und Mittleren Abschnitt der Schwellendolomite. Neben blauen Kluffüllungen und kugeligen Aggregaten finden sich bis zu mehrere mm große Azuritkristalle, die in der Regel prismatisch, seltener auch tafelig oder isometrisch entwickelt sind.

### *Malachit* $Cu_2[(OH)_2|CO_3]$

Malachit findet sich im Zechsteinkonglomerat, Kupferschiefer, Unteren und Mittleren Abschnitt der Schwellendolomite der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes. Neben grünen Krusten treten in Dolomit führenden Klüften und Hohlräumen mehrere mm große, kugelige Aggregate und nieriige Krusten auf. Im Kernbereich der Malachitsphärolithe ist vereinzelt Cuprit nachzuweisen. Selten finden sich mm große, nadelige Malachitkristalle, die büschelig aggregiert sind, zusammen mit Azurit, Brochantit, Chalkopyrit, Cuprit, Gips und Tennantit. Pseudomorphosen von Malachit nach Azurit werden von HOCK & WEIS (1992) aus der Grube Segen Gottes beschrieben.

#### 4.5.5 Sulfate

### *Baryt (Schwerspat)* $Ba[SO_4]$

Baryt tritt in der Grube Hilfe Gottes und besonders häufig in der Grube Segen Gottes in Dolomit führenden Hohlräumen des Kupferschiefers und Unteren



**Abb. 34:** Baryt, tafelig gestreckt nach [010] mit {001}, {101}, {210} und {011}, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl; Bildbreite 5 mm (Sammlung SCHMITT).

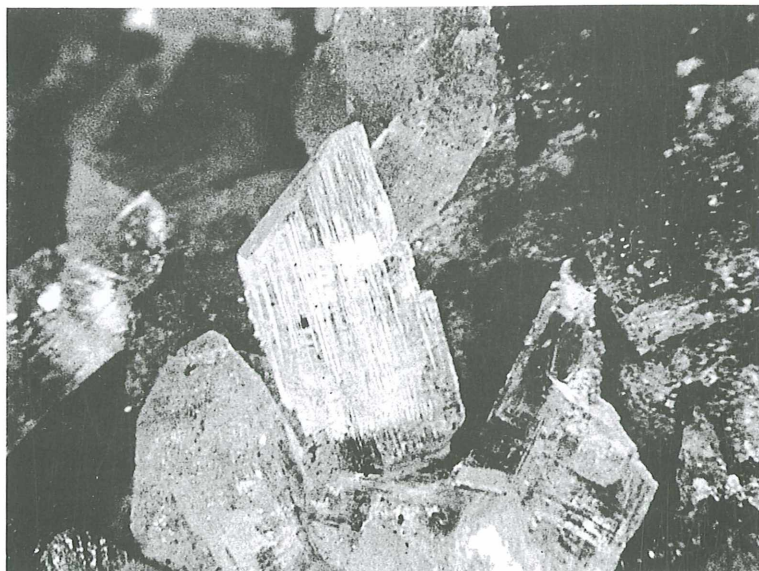
Abschnitts der Schwellendolomite auf. Baryt ist dabei jünger als Dolomit und Tennantit und älter als Aragonit. Idiomorphe Kristalle mit einer Größe bis zu mehreren mm sind in der Regel tafelig nach (001), seltener prismatisch nach [010] (Abb. 34) oder [100] entwickelt und farblos, weiß oder gelb gefärbt.

### *Brochantit $Cu_5[(OH)_6]SO_4$*

Neben Azurit und Malachit ist im Haldenmaterial der Grube Hilfe Gottes Brochantit die häufigste Kupfer-Sekundärmineralbildung. Direkt auf Kupferschieferproben finden sich zusammen mit Gips smaragdgrüne, glasglänzende, durchscheinende Krusten, die aus tafeligen Kristallen mit einer Größe unter 0.1 mm aufgebaut werden. Größere Kristalle bis zu 0.3 mm treten zusammen mit Malachit und Limonit im Randbereich zersetzter Chalkopyritaggregate auf.

### *Gips $Ca[SO_4] \cdot 2 H_2O$*

Im Haldenmaterial der Grube Hilfe Gottes treten sehr gut ausgebildete, wasserklare, bis zu 4 mm große Gipskristalle (Abb. 35) auf. Sie sind unverzwilligt und zeigen einfache Tracht mit {010}, {120} und {011}. Gips findet sich ent-



**Abb. 35:** Gipskristall auf Dolomit, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl; Bildbreite 8 mm (Sammlung SCHMITT).

weder in Dolomit führenden Hohlräumen oder als Haldenneubildung zusammen mit Brochantit direkt auf Kupferschiefer. Aus der Grube Segen Gottes wurden wenige mm große Gipskristalle in Klüften von Erzaggregaten aus der Basis des Kupferschiefers beobachtet.

#### 4.5.6 Arsenate

##### *Mimetesit* $Pb_5[Cl(AsO_4)_3]$

Mimetesit findet sich in den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes und nord-östlich von Großkahl (R 3519930 H 5552710). In der Regel finden sich im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite zusammen mit Galenit in Hohlräumen gelb, seltener gelbgrün oder weiß gefärbte, bis zu mehrere mm große nadelige Kristalle oder kugelige Aggregate. Vereinzelt wurden auch gut ausgebildete Mimetesitkristalle (Farbtafel, Abb. 41) mit  $\{10\bar{1}0\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$  nachgewiesen.

##### *Erythrin* $Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8 H_2O$

Erythrin findet sich von der Grube Segen Gottes häufig in rosa gefärbten, erdigen bis krustigen Anflügen auf Kupferschiefer. Seltener tritt Erythrin in Dolomit führenden Klüften des Kupferschiefers auf, es finden sich dann kugelige, rosa gefärbte Aggregate und selten intensiv rosa gefärbte, idiomorphe Kristalle mit den Flächen  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{111\}$ . Erythrin wird dabei häufig von Richelsdorfit begleitet. Aus der Grube Hilfe Gottes konnte Erythrin nur selten von der Schachthalde des Maximilianstollens in Form rosa gefärbter, erdiger und krustiger Überzüge auf Kupferschiefer nachgewiesen werden.

##### *Ba-Pharmakosiderit* $BaFe_8[(OH)_4(AsO_4)_3]_2 \cdot 14 H_2O$

Pharmakosiderit (Würfelerz) wird von BÜCKING (1892) von der Grube Hilfe Gottes beschrieben. Nach seinen Angaben findet sich Pharmakosiderit in Baryt führenden Limonit-Konkretionen. Dabei dürfte es sich um Barium-Pharmakosiderit handeln, der früher häufig mit Pharmakosiderit verwechselt wurde. Dieser ist der Baryt- bzw. Baryt-Siderit-Mineralisation im Untersuchungsgebiet zuzuordnen.

**Tirolit**  $\text{CaCu}_5[(\text{OH})_4\text{CO}_3(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Tirolit konnte aus der Grube Segen Gottes in der Umgebung von zersetztem Tennantit in bis zu mehreren mm großen, rosettenförmigen Aggregaten nachgewiesen werden, die aus blättrigen, blaugrünen, radialstrahlig verwachsenen Tafeln aufgebaut werden. Von der Grube Hilfe Gottes beschreibt BÜCKING (1892) Tirolit aus dem Zechsteinkonglomerat, neuere Funde liegen dem Verfasser aber nicht vor.

**Richelsdorfit**  $\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}[(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{AsO}_4)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Richelsdorfit (SÜSSE & SCHNORRER-KÖHLER, 1983; SÜSSE & TILLMANN, 1987; WALENTA & DUNN, 1988) konnte erstmalig aus dem Spessart im Haldenmaterial der Grube Segen Gottes röntgenographisch (Tab. 22) nachgewiesen werden. Die Gitterkonstanten für die Probe H 2-32 betragen  $a_0$   $14.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ,  $b_0$   $14.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c_0$   $13.57 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\beta$   $101.9 \pm 0.2^\circ$ . Richelsdorfit (Farbtafel, Abb. 42) findet sich in Dolomit führenden Klüften des Kupferschiefers oder direkt auf Kupferschiefer in max. 2 mm großen, türkisblau gefärbten, kugeligen Aggregaten, die aus radialstrahlig verwachsenen, tafeligen Kristallen aufgebaut werden. Begleitminerale von Richelsdorfit sind Erythrin und Tennantit.

**Tab. 22:** d-Werte von Richelsdorfit der Grube Segen Gottes/Huckelheim (Probe H 2-32).

d [Å]	I/I <sub>0</sub>	h k l
13.3342	100.0	0 0 1
4.9964	5.0	-2 2 0
3.1294	47.5	4 2 0 / 3 3 1
3.0115	40.0	1 1 4 / 0 2 4 / -2 4 2
2.2134	65.0	2 6 1 / 0 0 6 / 2 2 5
1.9159	45.0	-1 1 7
1.8668	40.0	-2 2 7 / 4 4 4
1.7519	11.3	-7 3 4
1.6595	32.5	0 0 8
1.6344	92.5	-4 0 8 / 7 5 0
1.4970	23.8	-4 8 4 / -3 7 6 / -9 3 2
1.4141	16.3	-3 9 4
1.3460	7.5	-3 1 10 / -8 0 8
1.2006	22.5	0 0 11 / 4 10 4
1.0436	36.3	6 2 10
1.0082	43.8	-5 11 8

### *Röntgenamorphes Cu-Arsenat*

Aus den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes stammen aus der unmittelbaren Umgebung von korrodiertem Tennantit gelbgrüne, grasgrüne oder olivgrüne, erdige, pulvrige, bis zu mehrere  $\text{cm}^3$  große Aggregate. Daneben finden sich dünne Krusten auf Tennantit und Pseudomorphosen nach Tennantit (Abb. 36). Röntgendiffraktometeraufnahmen zeigten das Vorliegen einer röntgenamorphen Substanz. Die in Sammlerkreisen vermutete Zuordnung zu Duftit, Beta-Duftit oder ähnlichen Mineralen konnte damit nicht bestätigt werden. Mikrosondenuntersuchungen dieser Substanz am Anschliff H 2-24 (Tab. 23) erbrachten als Hauptkomponenten Kupfer und Arsen und als Nebenkomponten Calcium, Eisen und Zink in wechselnder Zusammensetzung. Im Dünnschliff erwies sich diese Substanz als optisch isotrop. Die Zuordnung dieser Substanz zu einem Mineral ist nach den bisher durchgeführten Untersuchungen nicht möglich, ähnliche Bildungen wurden jedoch schon häufiger beschrieben, so z.B. durch KAISER (1984) von der Grube Clara bei Wolfach im Schwarzwald.



**Abb. 36:** Röntgenamorphes Cu-Arsenat (gelbgrün) pseudomorph nach Tennantit zusammen mit Limonit pseudomorph nach Dolomit, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim; Bildbreite 10 mm (Sammlung SCHMITT).

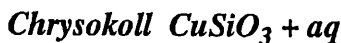
**Tab. 23:** Mikrosondenanalysen des röntgenamorphen Cu-Arsenats der Probe H 2-24.

Meßpunkt	1	2	3	4	Mittelwert
Gew.-%					
Ca	0.74	1.03	0.35	0.39	0.63
Fe	2.41	8.99	0.61	0.67	3.17
Zn	1.75	1.38	1.94	2.06	1.78
Cu	33.61	29.30	21.79	24.49	27.30
As	16.73	19.96	11.49	11.83	15.00

#### 4.5.7 Silikate



Im Kupferschiefer der Grube Hilfe Gottes erwiesen sich schichtparallel eingeregelt, silbrig glänzende, durchscheinende, tafelige Mineralaggregate als Illit.



In den Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes findet sich Chrysokoll in grünen, blaugrünen und hellblauen, traubigen und nierigen Massen, die teilweise Schrumpfungsrisse zeigen. Begleitminerale von Chrysokoll sind Tennantit, Tirolit und das röntgenamorphe Cu-Arsenat.

#### 5.0 Modellvorstellungen zur Buntmetallmineralisation

Ausgehend von den Modellvorstellungen zur Kupferschiefermineralisation in Mitteleuropa von SCHMIDT (1985), SCHMIDT & FRIEDRICH (1988), VAUGHAN et al. (1989) und FRIEDRICH & SCHMIDT (1990) wurde versucht, die Entstehung der Buntmetallvererzungen im Bereich Huckelheim - Großkahl durch Anwendung dieser Modelle und den in Kapitel 4.1 (Petrographie), 4.3 (Geochemie) und 4.4 (Erzmikroskopie und Mikrosondenanalytik) beschriebenen Beobachtungen zu erklären.

## 5.1 Syngenetische Mineralisationsphase

Die syngenetische Mineralisationsphase erfolgte gleichzeitig mit der Ablagerung des Kupferschiefers und umfaßt den Zeitraum vom ersten Auftreten bis zum endgültigen Zusammenbruch der euxinischen Bedingungen. Merkmale der syngenetischen Mineralisationsphase sind nach VAUGHAN et al. (1989) euxinische Sedimentationsbedingungen, eine Dominanz von Eisen gegenüber Kupfer, Zink und Blei bei insgesamt geringen Buntmetallgehalten um 0.01 Gew.-%. Typisch für diese Mineralisationsphase ist die Bildung von Pyritframboiden. Von Bedeutung für nachfolgende Mineralisationsphasen ist eine Anreicherung von Sulfidschwefel, der aus Bakterien durch Sulfatreduktion gebildet wurde (SCHUMACHER, 1985). Im Untersuchungsgebiet Huckelheim - Großkahl weisen die in fast allen untersuchten Proben häufig auftretenden Pyritframboide (Pyrit Ia) auf eine syngenetische Mineralisationsphase hin.

## 5.2 Frühdiagenetische Mineralisationsphase

Die frühdiagenetische Mineralisationsphase ist nach SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) bzw. VAUGHAN et al. (1989) in weiten Bereichen des Kupferschieferbeckens nachzuweisen. Typisch ist ein durchschnittlicher Buntmetallgehalt von 0.20 Gew.-% und die Erzmineralparagenese Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Galenit und Sphalerit. Die Buntmetalle wurden nach SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) durch zirkulierende, niedrig temperierte, saline Lösungen aus dem Rotliegenden bzw. variskischen Basement gelöst, in den Bereich des Kupferschiefers transportiert und dort aufgrund des vorangereicherten Sulfidschwefels als Buntmetallsulfide gefällt.

Für den Bereich von Huckelheim und Großkahl ist die frühdiagenetische Mineralisationsphase durch die Bildung von Pyrit II und III, Markasit und eventuell auch Chalkopyrit gekennzeichnet. Ebenfalls erfolgte vermutlich eine Voranreicherung von Blei und Zink im Kupferschiefer. Blei und Zink stammen dabei nach SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) aus dem variskischen Basement. Im Bereich der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes wurde diese Mineralisationsphase jedoch durch die nachfolgenden Mineralisationsphasen stark überprägt.

## 5.3 Spätdiagenetische Mineralisationsphase ("Rote-Fäule"-Prozeß)

Die spätdiagenetische Mineralisationsphase ("Rote-Fäule"-Prozeß) führt nach SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) zu einer Zonierung der Kupferschiefervererzung vom Liegenden zum Hangenden mit  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pb}+\text{Zn}$  bei durchschnittlichen Buntmetallgehalten um 3 Gew.-%. Die Entstehung der Metallzonierung

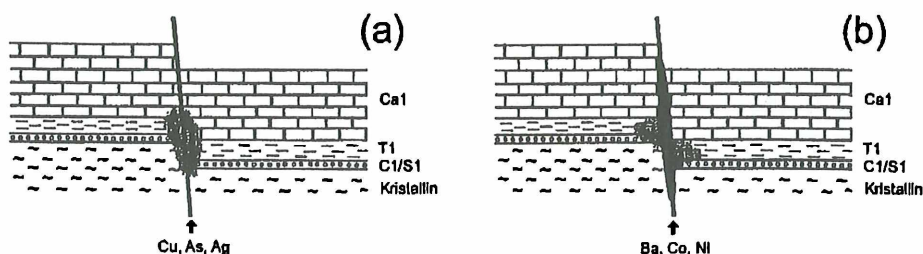


dabei vermutlich durch eine Wechselwirkung von oxidierenden, alkalischen, niedrig thermalen (ca. 120°C) Lösungen aus dem Basement mit reduzierenden Porenwässern in den Zechsteinsedimenten verursacht. Typisch für die spätdiagenetische Mineralisationsphase ist eine Rotfärbung der Sedimente durch Hämatit im Liegenden der Buntmetallvererzung.

Im Bereich von Huckelheim und Großkahl ist das Auftreten einer spätdiagenetischen Mineralisationsphase nur durch die geochemisch nachzuweisende Metallzonierung zu vermuten. Im Zechsteinkonglomerat und an der Basis des Kupferschiefers ist Eisen und Kupfer dominierend, während höhere Gehalte von Blei und Zink auf den oberen Teil des Kupferschiefers und Unteren Abschnitt der Schwellendolomite beschränkt sind. Typische Erzminerale der spätdiagenetischen Mineralisationsphase, z.B. Hämatit, Chalkosin, Bornit und Digenit, konnten nicht nachgewiesen werden. Weitere Hinweise auf das mögliche Auftreten einer spätdiagenetischen Mineralisationsphase liefert der Vergleich mit dem Bergbaurevier von Bieber, in dem charakteristische Rotfärbungen, die auf diese Mineralisationsphase hinweisen, von CANCRIN (1787: § 87/108) beschrieben werden.

#### 5.4 Strukturgebundene Mineralisationsphase

Strukturgebundene Mineralisationsphasen sind nach SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) und VAUGHAN et al. (1989) in Verbindung mit der saxonischen Bruchtektonik entstanden und durch eine hydrothermale Metallzufuhr gekennzeichnet. Hierbei treten nach ihren Angaben zwei unterschiedliche Ausbildungsformen auf (siehe Abb. 37). Zum einen findet sich der Co-Ni-Ba-Subtyp, der Baryt- und Baryt-Siderit-Gänge (Kobaltrücken) bildet und durch die Mineralparagenese Baryt, Siderit, Skutterudit, Safflorit und Rammelsbergit gekenn-



**Abb. 37:** Schematische Skizze der zwei verschiedenen strukturgebundenen Mineralisationsphasen in Verbindung mit der saxonischen Tektonik (nach FRIEDRICH & SCHMIDT, 1990). (a) Cu-As-Ag-Subtyp mit einer Imprägnationsvererzung von Kupferarseniden bzw. -sulfiden vom Zechsteinkonglomerat (C1/S1) bis in den Zechsteindolomit (Ca1). (b) Ba-Co-Ni-Subtyp mit einem Baryt- bzw. Baryt-Siderit-Gang und einer lokalen Imprägnationsvererzung von Kobalt- und Nickelsulfiden bzw. -arseniden im Zechsteinkonglomerat (C1/S1) und Kupferschiefer (T1).

zeichnet ist, und zum anderen der Cu-As-Ag-Subtyp, der in Form von Imprägnationslagerstätten auftritt und eine an Arsen reiche Erzmineralparagenese mit Tennantit, Arsenopyrit und Löllingit führt.

Für die Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes ist die strukturegebundene Mineralisationsphase von besonderer Bedeutung. Typische Merkmale der strukturegebundenen Mineralisationsphase im Untersuchungsgebiet sind:

1. Der Mineralbestand mit Tennantit, Enargit und Löllingit ist Arsen betont.
2. Die Arsen führenden Erzminerale sind die jüngste Bildung und verdrängen alle anderen Erzminerale.
3. Die Mineralisation ist nicht auf den Kupferschiefer beschränkt, sondern umfaßt einen weiten stratigraphischen Abschnitt vom Zechsteinkonglomerat bis zum Unteren Abschnitt der Schwellendolomite.
4. Die Mineralisation ist an Nordost-Südwest streichende Störungen gebunden.

Die vorstehenden Merkmale erlauben eine Zuordnung der Buntmetallvererzungen der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes zum Cu-As-Ag-Subtyp der strukturegebundenen Mineralisationsphase. Die hydrothermalen Lösungen führten dabei neben der Neubildung der Arsen haltigen Minerale Tennantit, Enargit und Löllingit zu einer Mobilisation und Rekristallisation von Chalkopyrit und eventuell auch Pyrit, Galenit und Sphalerit. Übergänge zum Ba-Co-Ni-Subtyp der strukturegebundenen Mineralisationsphase zeigt dabei das sporadische Auftreten von Siderit und Baryt. Weitere ähnliche Mineralisationen des Cu-As-Ag-Subtyps wurden entlang des Nordwest-Randes der Spessart-Rhön-Schwelle bei Obersinn und Bad Brückenau erbohrt (FRIEDRICH et al., 1984; SCHUMACHER et al., 1984b; SCHMIDT & FRIEDRICH, 1988).

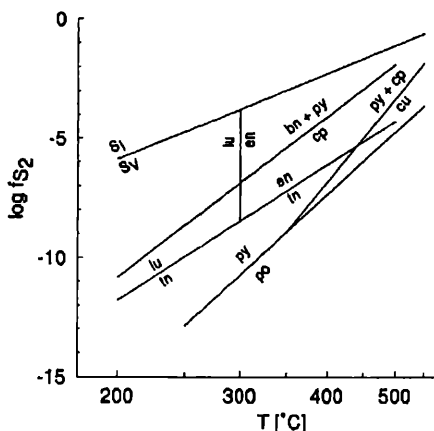
Im Bereich der Grube Segen Gottes ist zudem eindeutig die strukturegebundene Ba-Co-Ni-Mineralisationsphase nachzuweisen, die im Nordwest-Südost streichenden, ca. 0.25 - 0.75 m mächtigen Kobaltgang der Grube Segen Gottes mit der Mineralparagenese Siderit + Baryt + Chalkopyrit + Tennantit + Arsenopyrit + Skutterudit + Nickelinit dokumentiert ist (BEHLEN, 1823; BÜCKING, 1892; BAYERISCHES OBERBERGAMT, 1936; SCHMITT, 1993).

SCHMIDT & FRIEDRICH (1988) vermuten eine Abhängigkeit der strukturegebundenen Mineralisationstypen vom Basement. Der Ba-Co-Ni-Subtyp soll an schwach metamorphe Grauwacken und Phyllite der Nördlichen Phyllitzone des Rhenohercynikums gebunden sein, während der Cu-As-Ag-Subtyp zusammen mit grünschiefer- bis amphibolitfazialen Metamorphiten der Mitteldeutschen Kristallinschwelle des Saxothuringikums auftreten soll. Die Beobachtungen in der Grube Segen Gottes sprechen allerdings gegen eine solche Annahme, da

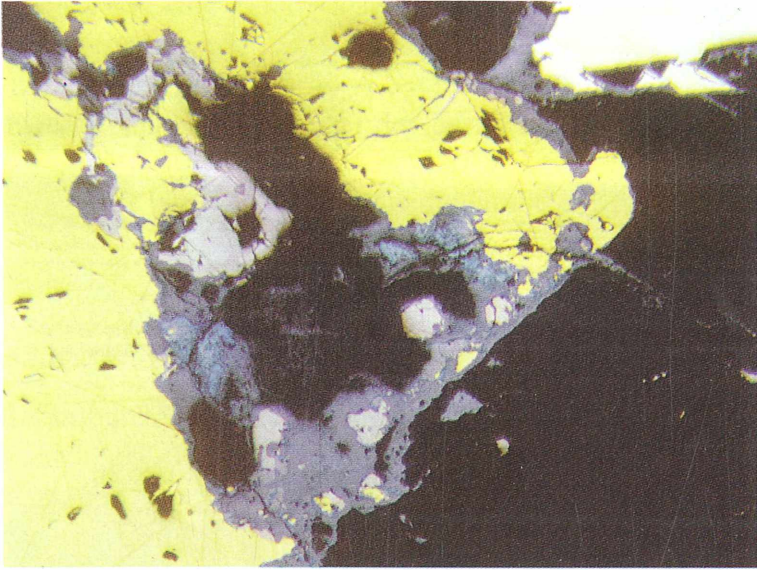
beide Mineralisationstypen nebeneinander vorkommen, allerdings auf unterschiedlich streichenden Störungssystemen. Möglicherweise wurden beide Mineralisationstypen durch unterschiedliche Bildungstemperaturen und/oder Lösungszusammensetzungen verursacht.

Das Alter der strukturebenen Mineralisation beträgt ausgehend vom Alter der saxonischen Störungssysteme post Unterer Buntsandstein, d.h die saxonische Tektonik versetzt ebenfalls den Unteren Buntsandstein und ist damit jünger als dieser. Eventuell diente der miozäne Vulkanismus, der ebenfalls an die saxonische Bruchtektonik gebunden ist, als Wärmequelle. Die relative Altersbeziehungen zwischen der Cu-As-Ag- und der Ba-Co-Ni-Mineralisationsphase in der Grube Segen Gottes konnte wegen der Unzugänglichkeit des Grubengebäudes nicht ermittelt werden.

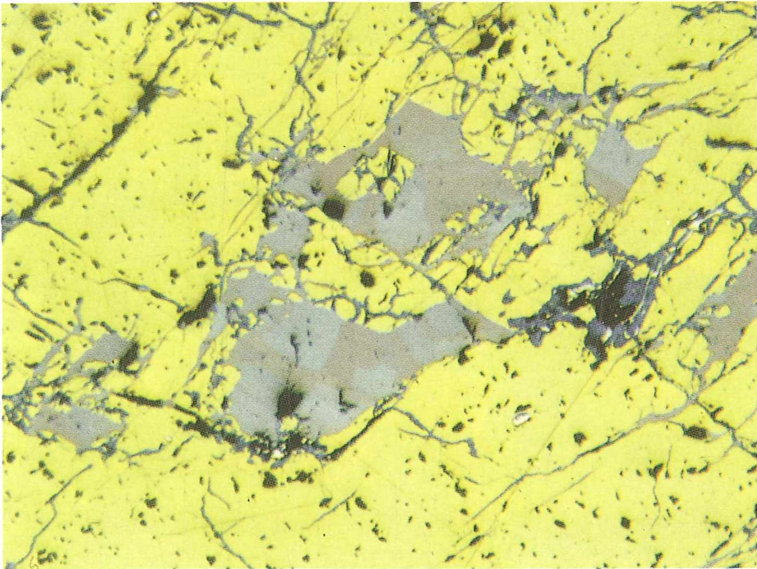
Das Auftreten von Enargit innerhalb der strukturebenen Mineralisationsphase ermöglicht eine Temperaturabschätzung für die hydrothermale Mineralisation (siehe Abb. 38). Die Mindesttemperatur der hydrothermalen Lösungen betrug 300°C, dies jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die unsicheren Daten von CRAIG & BARTON (1973) für die Phasenumwandlung Luzonit ↔ Enargit zutreffen. Die Maximaltemperatur kann über die Mineralparagenese Enargit + Tennantit + Chalkopyrit + (Pyrit) und durch die nicht nachzuweisende Reaktion Pyrit + Chalkopyrit → Cubanit grob mit ungefähr 425°C abgeschätzt werden. Die unterschiedlichen Paragenesen im Zechsteinkonglomerat (Pyrit + Tennantit), Basis des Kupferschiefers (Tennantit + Enargit + Chalkopyrit) und im oberen Teil des Kupferschiefers/Unteren Abschnitt der Schwelendolomite (Tennantit + Löllingit) sind durch die primär unterschiedlichen Schwefel- und Eisengehalte der einzelnen Schichtglieder zu erklären.



**Abb. 38:** Stabilitätskurven verschiedener Sulfide im Temperatur-Schwefelfugazität-Diagramm nach experimentellen Daten von BARTON & SKINNER (1967) und CRAIG & BARTON (1973) zur Abschätzung der Minimal- und Maximalbildungstemperatur der Cu-Ag-As-Mineralisation. bn Bornit, cp Chalkopyrit, cu Cubanit, en Enargit, lu Luzonit, po Pyrrhotin, py Pyrit, tn Tennantit.



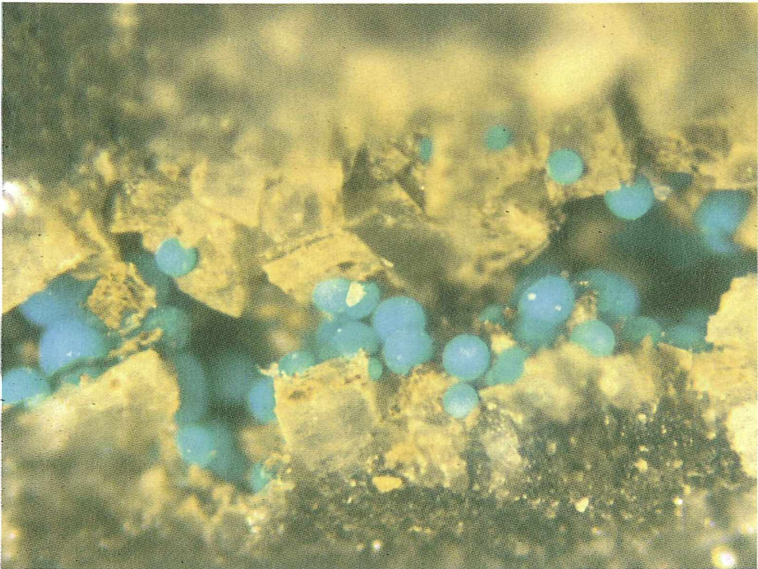
**Abb. 39:** Basis Kupferschiefer, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl (G 1-19): Spionkopit/Yarrowit (blau) und Limonit (dunkel graublau) verdrängen Chalkopyrit (gelb) und Enargit (hellgrau); am oberen Bildrand großes Pyritaggregat (weiß) mit Limonitsaum; Gangart Siderit (schwarz); Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 200 µm.



**Abb. 40:** Basis Kupferschiefer, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim (H 1-3): Enargit (Reflexionspleochroismus grau - braunrosa) auf Klüften in Chalkopyrit (gelb); Erzanschliff, Auflicht, ein Polarisator, Ölimmersion, Bildbreite 400 µm.



**Abb. 41:** Mimetesitkristall mit  $\{10\bar{1}0\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$  auf Dolomit, Halde der Grube Hilfe Gottes/Großkahl; Länge des Kristalls 1 mm (Sammlung SCHMITT).



**Abb. 42:** Richelsdorffit auf Dolomit, Halde der Grube Segen Gottes/Huckelheim; Bildbreite 5 mm (Sammlung SCHMITT).

## 6.0 Zusammenfassung

In der Umgebung von Huckelheim und Großkahl im oberen Kahlgrund (nord-östlich von Aschaffenburg, Spessart, Bayern, Bundesrepublik Deutschland) treten einige unbedeutende Kupfer-Blei-Silber-Erzlagerstätten in Sedimenten (Konglomerate, Tonsteine, Dolomite) des basalen Zechstein 1 (Werra-Folge, Perm) auf. Zwei dieser Erzlagerstätten wurden in der Vergangenheit durch die Gruben Segen Gottes bei Huckelheim und die Grube Hilfe Gottes bei Großkahl abgebaut.

Sedimente, Erze und Minerale dieser Lagerstätten wurden petrographisch, erzmikroskopisch, röntgenographisch, geochemisch und mikroanalytisch untersucht. Ziel der Untersuchung war, die Genese der Vererzungen ausgehend von Mineralisationsmodellen für den basalen Zechstein 1, die in anderen Teilen des deutsch-polnischen Zechsteinbeckens durch SCHMIDT & FRIEDRICH (1988), VAUGHAN et al. (1989) und FRIEDRICH & SCHMIDT (1990) entwickelt wurden, neu zu deuten.

Typische Erzmineralparagenesen der Gruben Segen Gottes bei Huckelheim und Hilfe Gottes bei Großkahl sind im Zechsteinkonglomerat Pyrit + Tennantit, an der Basis des Kupferschiefers Pyrit + Markasit + Chalkopyrit + Enargit + Tennantit, und im oberen Teil des Kupferschiefers und im Unteren Abschnitt der Schwellendolomite Galenit + Sphalerit + Tennantit + Löllingit. Der durchschnittliche Buntmetallgehalt im Zechsteinkonglomerat beträgt 0.15 Gew.-% Kupfer, 0.02 Gew.-% Zink und wenige ppm Blei. Im Kupferschiefer und Unteren Abschnitt der Schwellendolomite erreichen die Buntmetallgehalte maximal 4.50 Gew.-% Kupfer, 0.35 Gew.-% Zink und 0.64 Gew.-% Blei. Das Kupfer-Maxima liegt dabei stratigraphisch unter dem Blei-Maxima. Die Untersuchung der Minerale erbrachte den Nachweis einiger bislang unbekannter Sekundärminerale wie z.B. Ranciéit, Brochantit, Mimetesit und Richelsdorfite.

Durch erzmikroskopische und geochemische Untersuchungen lassen sich eine syngenetische, frühdiagenetische und strukturegebundene Mineralisationsphase unterscheiden. Eine spätdiagenetische Mineralisationsphase ("Rote-Fäule"-Prozeß), die in zahlreichen anderen Kupferschiefervererzungen auftritt, läßt sich dagegen nicht sicher nachweisen. Von besonderer Bedeutung für beide Gruben ist das Auftreten einer strukturegebundenen Mineralisationsphase des Cu-As-Ag-Subtyps nach VAUGHAN et al. (1989). Diese Mineralisationsphase führt zu Kupfer- und Arsen-reichen Imprägnationsvererzungen entlang von Nordost - Südwest streichenden Störungen, die ein weites stratigraphisches Niveau vom Zechsteinkonglomerat bis zum Unteren Abschnitt der Schwellendolomite umfassen. Typische Erzminerale dieser Mineralisationsphase sind Enargit, Löl-

lingit und Tennantit. In der Umgebung dieser Erzlagerstätten ist im Mittleren Abschnitt der Schwellendolomite eine Kupfer- und Arsenanomalie nachzuweisen, die auf die hohe Mobilität beider Elemente im Bereich lösungsführender Kluftsysteme zurückzuführen ist.

## 7.0 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Mineralogischen Institut der Universität Würzburg auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. RICHTER, dem ich hiermit für seine ständige Unterstützung und Beratung herzlich danke.

Herrn Prof. Dr. M. OKRUSCH danke ich für sein Interesse am Thema, das die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. K. SCHMIDT sei für die Diskussionsbereitschaft, methodische Hinweise zur Gesteinsaufbereitung und Überlassung einer Illitprobe gedankt.

Herrn Dr. U. SCHÜBLER danke ich für die Betreuung der Mikrosondenanalytik.

Für die Betreuung der geochemischen Analytik und die damit verbundenen Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. RICHTER und Frau R. BAUR bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. R. X. FISCHER, Herrn F. SCHWABENLÄNDER und den Studenten der kristallographischen Abteilung des Instituts danke ich für zahlreiche Hinweise zur Röntgendiffraktometrie.

Frau Dipl.-Geol. C. ADUSUMALLI sei für zahlreiche Hinweise zur Geologie und die ständige Diskussionsbereitschaft gedankt.

Die oft problematische Herstellung der Dünn- und Anschliffe in sehr guter Qualität erfolgte durch Herrn P. SPÄTHE. Dafür danke ich besonders.

Herrn K.-P. KELBER danke ich für Hinweise zur Anschliff-Fotographie.

Ferner danke ich allen Kommilitonen und Mitarbeitern am Institut für Mineralogie der Universität Würzburg für zahlreiche Diskussionen, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Unterstützung bei allen Problemen, die bei der Durchführung dieser Arbeit entstanden.

Für die Durchführung von Untersuchungen mit dem REM am Museum für Naturkunde in Berlin möchte ich mich bei Frau Dr. E. WÄSCH und Herrn P. CZAJA bedanken.

Für Informationen und Probenmaterial der Gruben Segen Gottes und Hilfe Gottes danke ich Herrn T. WEIS (Schneppenbach).

## 8.0 Zitierte Literatur

- ADUSUMALLI, C. (1989): Erläuterungen zur geologischen Diplomkartierung und petrographischen Bearbeitung auf Blatt 5821 Bieber.- Dipl.-Arbeit Geol. Inst. Univ. Würzburg, 202 S.; Würzburg [unveröff.].
- AMREIHN, A. (1896): Der Bergbau im Spessart unter der Regierung der Churfürsten von Mainz.- Arch. hist. Ver. Unterfr. u. Aschaffenburg 6, 84 S.; Würzburg.
- BACKHAUS, E. (1961): Das fossilführende Zechsteinvorkommen von Forstel-Hummetroth (Nordodonwald) und Bemerkungen zur südwestdeutschen Zechsteingliederung.- Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch 89, 187-202; Wiesbaden.
- BACKHAUS, E. & WEINELT, W. (1967): Über die geologischen Verhältnisse und die Geschichte des Bergbaues im Spessart.- Veröff. Geschichts- u. Kunstv. Aschaffenburg 10, 217-250; Aschaffenburg.
- BARTON, P. B. & SKINNER, B. J. (1967): Sulfide mineral stabilities.- in: Barnes, H. L. (Ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits.- 236-333; New York.
- BAYERISCHES OBERBERGAMT (1936): Die nutzbaren Mineralien, Gesteine und Erden Bayerns Band II: Franken, Oberpfalz und Schwaben nördlich der Donau.- 443 S.; München.
- BEHLEN, S. (1823): Der Spessart - Versuch einer Topographie dieser Waldgegend, mit besonderer Rücksicht auf Gebirgs-, Forst-, Erd- und Volkskunde.- Band 1, Abschnitt II, 17-77; Leipzig.
- BÜCKING, H. (1892): Der nordwestliche Spessart.- Abh. kgl. preuß. geol. Landesanst. N.F. 12, 274 S.; Berlin.
- CAMPBELL, F. A. & ETHIER, V. G. (1984): Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from the Faro and Sullivan orebodies.- Can. Min. 22, 503-506; Toronto.
- CANCRIN, v. F. L. (1787): Geschichte und systematische Beschreibung der in der Grafschaft Hanau Münzenberg, in dem Amte Bieber und den anderen Aemtern dieser Grafschaft, auch den dieser Grafschaft benachbarten Ländern gelegenen Bergwerke.- 109 S.; Leipzig, Nachdruck 1979.
- CRAIG, J. R. & BARTON, J. (1973): Thermochemical approximations for sulfosalts.- Econ. Geol. 68, 493-506; New Haven.
- DIEDEL, R. (1986): Die Metallogenese des Kupferschiefers in der Niederrheinischen Bucht.- 170 S., Diss. RWTH Aachen; Aachen [unveröff.].
- EINECKE, G. & KÖHLER, W. (1910): Die Eisenerzvorräte des Deutschen Reiches.- Arch. Lagerstättenforsch. 1, 480-491; Berlin.
- FREYMANN, K. (1987): Der Metallergbergbau im Spessart.- Diss. Univ. Würzburg, 253 S.; Würzburg [unveröff.].
- FREYMANN, K. (1991): Der Metallergbergbau im Spessart.- Veröffentlichungen des Geschichts- und Kunstverein Aschaffenburg 33, 413 S.; Aschaffenburg.
- FRIEDRICH, F., DIEDEL, R., SCHMIDT, F. P. & SCHUMACHER, C. (1984): Untersuchungen an Cu-As-Sulfiden und Arseniden des basalen Zechsteins der Gebiete Spessart/Rhön und Richelsdorf.- Fortschr. Miner. 62, Beih. 1, 63-65; Stuttgart.
- FRIEDRICH, F. & SCHMIDT, F. P. (1990): Genetic models of Kupferschiefer mineralization in Germany - Intraformational processes from synsedimentary to epigenetic stage.- DFG-Schwerpunktprogramm "Intraformationelle Lagerstättenbildung", Report 2, 211-222; Rauschholzhausen.



- FÜCHTBAUER, H. (1968): Carbonate sedimentation and subsidence in the Zechstein basin (Northern Germany.- in: Müller, G. & Friedmann, G.: Recent developments in carbonate sedimentology in central Europe.- 196-204; Berlin-Heidelberg-New York.
- FÜCHTBAUER, H. (Hrsg.) (1988): Sedimentpetrologie Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine.- 1141 S.; Stuttgart.
- GLENNIE, K. W. & BULLER, A. T. (1983): The Permian Weissliegend of NW Europe: the partial deformation of eolian dune sands caused by the Zechstein transgression.- *Sedimentary Geology* 35, 43-81; Amsterdam.
- GOBLE, R. J. (1980): Copper sulfides from Alberta: Yarrowite  $Cu_9S_8$  and Spionkopite  $Cu_39S_{28}$ .- *Can. Min.* 18, 511 - 518; Toronto.
- GOBLE, R. J. & SMITH, D. G. W. (1973): Electron microprobe investigation of copper sulphides in the praecambrian lewis series of S.W. Alberta, Canada.- *Can. Min.* 12, 95 - 103; Toronto.
- GOLDSCHMIDT, V. (1916): Atlas der Krystallformen, Text- und Tafelband III.- 240 S. + 247 Taf.; Heidelberg.
- HAUBOLD, H. & SCHAUMBERG, G. (1985): Die Fossilien des Kupferschiefers.- 224 S.; Wittenberg.
- HEY, M. H. (1982): International Mineralogical Association: Commission on new minerals and mineral names.- *Min. Mag.* 46, 513-514; London.
- HOCK, J. & WEIS, T. (1992): Ehemalige Grube "Segen Gottes" bei Huckelheim - Eine Fundstelle im Zechstein des Spessarts.- *Aufschluss* 43, 55-63; Heidelberg.
- HUMMEL, K. (1924): Die Entstehungsweise der Eisenmanganerze im Zechstein von Spessart und Odenwald.- *Glückauf* 60, 765-768; Essen.
- IMBRIE, J. & POLDERVAART, A. (1959): Mineral composition calculated from chemical analyses of sedimentary rocks.- *J. Sed. Petrol.* 29, 588-595; Tulsa.
- JOHNSON, N. E., CRAIG, J. R. & RIMSTDT, D. J. (1986): Compositional trends in tetrahedrite.- *Can. Min.* 24, 385-397; Toronto.
- KÄDING, K.-C. (1978): Die Grenze Zechstein/Buntsandstein in Hessen, Nordbayern und Baden-Württemberg.- *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. N.F.* 60, 233-252; Stuttgart.
- KAISER, H. (1984): Die Grube Clara zu Wolfach im Schwarzwald.- 102 S.; Freiburg i. Br.
- KAUTZSCH, E. & EISENHUTH, K.-H. (1954): Handbuch für den Kupferschieferbergbau.- 335 S.; Leipzig.
- KITTEL, M. B. (1840): Skizze der geognostischen Verhältnisse der nächsten Umgebung Aschaffenburgs.- *Kgl. Bayer. Museum* 40, 63 S.; Aschaffenburg.
- KLAUPRECHT, J. L. (1826): Forstliche Statistik des Spessarts.- Aschaffenburg.
- KLIPSTEIN, A. (1830): Versuch einer geognostischen Darstellung des Kupferschiefergebirges der Wetterau und des Spessarts.- 111 S.; Darmstadt.
- KLOSTERMEIER, A. (1988): Erläuterungen zur geologischen Diplomkartierung auf Blatt 5821 Bieber.- *Dipl.-Arbeit Geol. Inst. Univ. Würzburg*, 100 S.; Würzburg [unveröff.]
- KNITZSCHKE, G. (1966): Zur Erzmineralisation, Petrographie, Haupt- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland.- *Freiberger Forschungshefte C* 207, 147 S.; Leipzig

- KOWALCZYK, G. & PRÜFERT, J. (1978): Exkursion F in das Oberrotliegende und den Zechstein am Rand von Spessart und Vogelsberg am 1. April 1978.- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. N.F. 60, 87-108; Stuttgart.
- KULICK, J., LEIFELD, D., MEISL, S., PÖSCHEL, W., STELLMACHER, R., STRECKER, G. THEUERJAHR, A.-K. & WOLF, M. (1984): Petrofazielle und chemische Erkundung des Kupferschiefers der Hessischen Senke und des Harz-Westrandes.- Geol. Jb. D 68, 223 S.; Hannover.
- LUDWIG, R. (1854): Die Kupferschiefer- und Zechsteinformation am Rande des Vogelsberges und Spessarts.- Jber. Wetterauer Ges. f. ges. Naturk. zu Hanau 1851-1853, 78-134; Hanau.
- MASON, B. & MOORE, C. B. (1985): Grundzüge der Geochemie.- 340 S., Stuttgart.
- MATTHES, S. & OKRUSCH, M. (1965): Sammlung geologischer Führer Band 44: Spessart.- 220 S.; Berlin.
- MURAWSKI, H. (1967): Spessartschwelle und Wetterabecken.- Veröff. Geschichts- u. Kunstver. 10, 71-89; Aschaffenburg.
- OEYNSHAUSEN, G. v., DECHEN, H. v. & LA ROCHE, H. v. (1825): Geognostische Umriss der Rheinländer zwischen Basel und Mainz mit besonderer Rücksicht auf das Vorkommen des Steinsalzes, Zweiter Theil.- 1-8; Essen.
- OKRUSCH, M. & WEINELT, W. (1965): Erläuterungen zur geologischen Karte von Bayern 1:25000 Blatt Nr. 5921 Schöllkrippen.- 327 S.; München.
- PASSCHIER, C. W. & SIMPSON, C. (1986): Porphyroclast systems as kinematic indicators.- J. Struct. Geol. 8, 831-843; Oxford.
- PAUL, J. (1982): Zur Rand- und Schwellenfazies des Kupferschiefers.- Z. dt. geol. Ges. 133, 571-605; Hannover.
- PAUL, J. (1985): Stratigraphie und Fazies des südwestdeutschen Zechsteins.- Geol. Jb. Hessen 113, 59-73; Wiesbaden.
- PERSEIL, E. A. (1967): Nouvelles données sur la raniéite du Rancié.- Comptes Rendus Academie des Sciences, Paris, D 264, 1241-1244; Paris.
- PRÜFERT, J. (1969): Der Zechstein im Gebiet des Vorspessarts und der Wetterau.- Sonderveröff. Geol. Inst. Univ. Köln 16, 176 S.; Köln.
- RAMDOHR, P. (1975): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.- 4. Aufl., 1277 S.; Berlin.
- RAMDOHR, P. & STRUNZ, H. (1978): Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.- 16. Aufl. 371 S.; Stuttgart.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, T. G. (1950): Geochemistry.- 912 S.; Chicago.
- RENTZSCH, J. & KNITZSCHKE, G. (1968): Die Erzmineralparagenesen des Kupferschiefers und ihre regionale Verbreitung.- Freiburger Forschungshefte C 231, 189 - 211; Leipzig.
- RICHMOND, W. E., FLEISCHER, M. & MROSE, M. E. (1969): Studies on manganese oxide minerals, IX. Ranciéite.- Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 92, 191-195; Paris.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1942): Zur vergleichenden Stratigraphie des Zechsteins in Mitteldeutschland.- Z. Kali 1941/42; Halle.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1955a): Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins.- Z. dt. geol. Ges. 105, 843-854; Hannover.

- RICHTER-BERNBURG, G. (1955b): Über saline Sedimentation.- Z. dt. geol. Ges. 105, 593-645; Hannover.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1960): Zeitmessung geologischer Vorgänge nach Warven-Korrelation im Zechstein.- Geol. Rdschau 49, 132-148; Stuttgart.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1987): Das sogenannte Zechsteinkonglomerat und die Grenze Rotliegenden/Zechstein.- Geol. Jb. Hessen 115, 117-129; Wiesbaden.
- ROSE, A. W., HAWKES, H. E. & WEBB, J. S. (1979): Geochemistry in mineral exploration.- 2. Aufl., 657 S.; London.
- RÜCKER, E. (1980): Vor 200 Jahren Bergbau bei Großkahl und Huckelheim wegen Gewässerverschmutzung eingestellt.- Unser Kahlgrund 1980, 74-80; Alzenau i. Unterfr.
- RÜCKER, E. (1985): Ein Plan von der Kupfer-, Blei- und Kobaltzeche Segen Gottes bei Huckelheim.- Unser Kahlgrund 1985, 100-107; Alzenau i. Unterfr.
- SANDBERGER, F. (1877): Briefliche Mitteilungen.- N. Jb. Min. Geol. Paläont. 1877, 275 - 276; Stuttgart.
- SANDBERGER, F. (1892): Uebersicht der Mineralien des Regierungsbezirkes Unterfranken und Aschaffenburg.- Geogn. Jh. 4, 1 - 34; Kassel.
- SAWLOWICZ, Z. (1987): Framboidal pyrite from the metamorphic Radzimowice schists of Stara Gora (Lower Silesia, Poland).- Miner. Polonica 18, 57 - 63; Warszawa.
- SAWLOWICZ, Z. (1990): Primary copper sulphides from the Kupferschiefer, Poland.- Mineral. Deposita 25, 262 - 271; Berlin.
- SCHLÜTER, H. (1932): Die Eingliederung der Werra-Serie in das deutsche Zechsteinprofil.- Z. Kali 1932, 171 und 190-193; Halle.
- SCHMID, H. & WEINELT, W. (1978): Lagerstätten in Bayern.- Geol. Bavarica 77, 160 S.; München.
- SCHMIDT, F.-P. (1985): Erzkontrolle im Kupferschiefer Ostthessens, Bundesrepublik Deutschland.- Diss. RWTH Aachen, 158 S.; Aachen [unveröff.].
- SCHMIDT, F.-P. & FRIEDRICH, G. (1988): Geologic setting and genesis of Kupferschiefer mineralization in West Germany.- Spec. Pub. Soc. Geol. Appl. Mineral Deposits 4, 25 - 59; Berlin-Heidelberg-New York.
- SCHMITT, R. T. (1991): Buntmetallmineralisation im Zechstein 1 (Werra-Folge) des nordwestlichen Vorspessarts (Großkahl-Huckelheim-Altenmittlau).- Dipl.-Arbeit Min. Inst. Univ. Würzburg, 228 S.; Würzburg [unveröff.].
- SCHMITT, R. T. (1992): Die Grube Hilfe Gottes bei Großkahl im Spessart.- Aufschluss 43, 309-318; Heidelberg.
- SCHMITT, R. T. (1992): Erzminerale der Gruben Segen Gottes/Huckelheim und Hilfe Gottes/Großkahl (Nordwestlicher Spessart).- Ber. dt. Min. Ges., Beih. Eur. J. Min. 4, 246; Stuttgart.
- SCHMITT, R. T. (1993): Sulfide und Arsenide aus den Gruben Segen Gottes bei Huckelheim und Hilfe Gottes bei Großkahl im Spessart.- Aufschluss 44, 111-122; Heidelberg.
- SCHUMACHER, C. (1985): Die Kupfervererzungen des basalen Zechsteins im Rahmen der sedimentären Entwicklung des Werra-Fulda-Beckens.- 142 S., Diss. Freie Univ. Berlin; Berlin [unveröff.].

- SCHUMACHER, C., KAIKIES, E. & SCHMIDT, F.-P. (1984): Der basale Zechstein der Spessart-Rhön-Schwelle.- Z. dt. geol. Ges. 135, 563-571; Hannover.
- SCHUMACHER, C., SCHMIDT, F.-P. & FRIEDRICH, G. (1984): Beitrag zur Paläogeographie, Geochemie und Mineralogie des basalen Zechsteins der Spessart-Rhön-Schwelle.- Fortschr. Min. 62, Beih. 1, 224-227; Stuttgart.
- SLOTTA, R. (1983): Technische Denkmäler in der Bundesrepublik Deutschland Band 4: Der Metall-erzbergbau Teil I und II.- 1520 S.; Bochum.
- SÜSSE, P. & SCHNORRER-KÖHLER, G. (1983): Richelsdorfit,  $\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}[\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ein neues Mineral.- N. Jb. Miner. Mh 1983, 146-150; Stuttgart.
- SÜSSE, P. & TILLMANN, B. (1987): The crystal structure of richelsdorfit,  $\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}[\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .- Z. Kristallogr. 179, 323-334.
- TEUSCHER, E. O. & WEINELT, W. (1972): Die Metallogeneese im Raume Spessart-Fichtelgebirge-Oberpfälzer Wald-Bayerischer Wald.- Geol. Bavarica 65, 5-73; München.
- TRUSHEIM, F. (1964): Über den Untergrund Frankens, Ergebnisse von Tiefbohrungen in Franken und Nachbargebieten 1953-1960.- Geol. Bavarica 54, 92 S. München.
- TUREKIAN, K. & V, K. (1961): Distribution of elements in the earths crust.- Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175-192; Boulder.
- UDLUFT, H. (1923): Zur Entstehung der Eisen-Mangan-Erze des oberen Zechsteins in Spessart und Odenwald.- Senckenbergina 5, 184-207; Frankfurt a.M.
- VAUGHAN, D. J., SWEENEY, M., FRIEDRICH, G., DIEDEL, R. & HARANCZYK, C. (1989): The Kupferschiefer: An overview with an appraisal of the different types of mineralization.- Econ. Geol. 84, 1003-1027; New Haven.
- VINE, J. D. & TOURTELLOT, E. B. (1970): Geochemistry of black shale deposits - a summary report.- Econ. Geol. 65, 253-272; New Haven.
- WAGNER, A. (1841): Beiträge zur Kenntnis der Zechsteinformation des Spessarts.- Gelehrte Anzeigen Kgl. bayer. Akademie der Wissensch. München 1841, 270-287; München.
- WALENTA, K. & DUNN, P. J. (1988): Ein richelsdorfitähnliches Mineral von der Grube Clara.- Erzgräber 2, 97-103; Oberwolfach.
- WAZNY, H. (1965): Geochemische Untersuchungen der Unterzechsteinsedimente der Vorsudetischen Zone.- Freiburger Forschungshefte C 193, 169-181; Leipzig.
- WEDEPOHL, K. H. (1964): Untersuchungen am Kupferschiefer in Norddeutschland, ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminöser Sedimente.- Geochim. Cosmochim. Acta 28, 305-364; Oxford.
- WEIDMANN, C. (1929): Zur Geologie des Vorspessarts.- Rhein-Main-Forschungen 3, 71 S.; Frankfurt a. M.
- WEINELT, W., OKRUSCH, M. & RICHTER, P. (1985): Das kristalline Grundgebirge im nördlichen Hochspessart auf Grund der Ergebnisse neuer Tiefbohrungen.- Geol. Bavarica 87, 39-60; München.