

# FID Biodiversitätsforschung

## Decheniana

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der Rheinlande und  
Westfalens

Sekundärmineralisation von der Grube Josephine in Velbert (Rheinland) -  
Beschreibung und geochemische Bildungsbedingungen

**Harms, Udo**

**2010**

---

Digitalisiert durch die *Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main* im  
Rahmen des DFG-geförderten Projekts *FID Biodiversitätsforschung (BIOfid)*

---

### **Weitere Informationen**

Nähere Informationen zu diesem Werk finden Sie im:

*Suchportal der Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main.*

Bitte benutzen Sie beim Zitieren des vorliegenden Digitalisats den folgenden persistenten  
Identifikator:

[urn:nbn:de:hebis:30:4-196734](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hebis:30:4-196734)

## Sekundärmineralisation von der Grube Josephine in Velbert (Rheinland) – Beschreibung und geochemische Bildungsbedingungen

### Secondary Mineralization from the Josephine Deposit, Velbert (Rheinland) – Description and Geochemical Formation Conditions

UDO HARMS

(Manuskripteingang: 17. August 2009)

**Kurzfassung:** Die auf der Grube Josephine aufgefundenene Mineralassoziation von Anglesit, Covellin  $\alpha$ -Schwefel, Leadhillit, Caledonit und Linarit deutet auf extrem saure Verwitterungslösungen und relativ niedrige Sulfat- und Karbonat-Aktivitäten hin. Der Cu-Aktivität kommt hierbei eine entscheidende Bedeutung zu. Solange Covellin stabil ist, puffert dieses Mineral die Cu-Aktivität auf Werte um  $10^{-10}$  ab. Unter diesen Bedingungen bilden sich Anglesit und vor allem Leadhillit problemlos. Caledonit und Linarit hingegen brauchen bei diesen Bedingungen ungewöhnlich hohe pH-Werte und Sulfat-Aktivitäten, so dass deren Bildung bei niedrigen Cu-Aktivitäten unwahrscheinlich ist. Sobald Covellin im System nicht mehr stabil ist, kann die Cu-Aktivität drastisch ansteigen und Caledonit und Linarit können sich unproblematisch bilden.

**Schlagworte:** Grube Josephine, Velbert, Sekundärmineralisation, geochemische Bildungsbedingungen

**Abstract:** The mineral association of anglesite, covellite,  $\alpha$ -sulfur, leadhillite, caledonite and linarite found at the Josephine deposit place strong evidence of extreme acid weathering solutions and low sulfate- and carbonate activities. Cu activity is crucial in the genesis of caledonite and linarite. As long as covellite is stable Cu activity is buffered as low as  $10^{-10}$ . Under these conditions caledonite and linarite formation are not likely as they need high pH and sulfate activities. In the case of destabilization of covellite Cu activities can increase drastic with easy formation of caledonite and linarite.

**Keywords:** Josephine deposit, Velbert, secondary mineralization, geochemical formation conditions

#### 1. Einleitung

Auf der Grube Josephine wurde in losen Massen von zersetztem Galenit eine ungewöhnliche sekundäre Mineralisation angetroffen. Diese wird hier beschrieben und eine Interpretation ihrer geochemischen Entstehungsbedingungen gegeben.

Die Halde der Grube Josephine liegt im Süden von Velbert (Gauß-Krüger Koordinaten ca. R 2575575 H 5688125, Topographische Karte 1 : 25000, Blatt 4608, Velbert) auf einem Acker. Im Tal unterhalb der Waldschänke befindet sich noch ein alter Stollen, der mittlerweile vollkommen verschüttet ist. LÜTSCH (1980) gibt eine kurze bergbaugeschichtliche Darstellung der Grube Josephine. Die hier beschriebenen Sekundärminerale im zersetzten Galenit (PbS) finden sich jedoch alle auf der Halde.

#### 2. Vorkommen

##### 2.1 Allgemeine Erläuterungen

Das Nebengestein des etwa 45 cm mächtigen Galenitganges (LÜTSCH 1980) bilden die variszisch verfalteten oberdevonischen Velberter Schichten. Diese bilden dunkelblaue, meist feinglimmerhaltige und streifige, teilweise flaserige Ton- und Schluffsteine mit wechselnden Kalk- und Sandgehalten, sowie Kalkknotenschiefer. Die stark geschieferten Velberter Schichten werden bei der Verwitterung heller, graugrün bis gelbbraun. Die Velberter Schichten bilden zusammen mit Flinzschichten (Tonschiefer und Konglomeraten) und den mittel- bis oberdevonischen Massenkalken den Kern des Velberter Großsattels (Streichrichtung NNE-SSW) auf, dessen Faltenachse nach NNE unter

die ebenfalls variszisch gefalteten oberkarbonischen Schichten des südlichen Ruhrgebietes abtaucht. Die Flanken des Velberter Großsattels werden durch Gesteine des Unterkarbons (Kohlenkalk, teilweise dolomitisiert, Alaunschiefer, Kieselschiefer) gebildet. RICHTER (1996) präsentiert einen ausführlichen Überblick der Stratigraphie und Tektonik des Niederbergischen Landes. In allen stratigraphischen Gesteinsserien des Niederbergischen Landes treten hydrothermale, postvariszische Pb-Zn Gangvererzungen auf, die die variszischen Faltenstrukturen etwa NNW-SSE schneiden. Die Mineralausfüllung der Gangvererzungen besteht im wesentlichen aus grobkristallinem Galenit (PbS), Sphalerit/Schalenblende (ZnS), Chalkopyrit (Cu-FeS<sub>2</sub>), Pyrit, Markasit (beide FeS<sub>2</sub>) und untergeordnet Gersdorffit (NiAsS). HARMS (2009) beschreibt Ni-Pyrit aus dem Steinbruch Prangenhäus bei Wülfrath. Als Gangarten treten Quarz (SiO<sub>2</sub>), Dolomit (CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), Calcit (CaCO<sub>3</sub>) und seltener Siderit (FeCO<sub>3</sub>) auf. HARMS & HECKMANN (2004) ermittelten an Hand von Fluideinschlussuntersuchungen für Quarz Homogenisierungstemperaturen von 90–160 °C und für Sphalerit 60–130 °C. Die hydrothermalen Fluide gehören dem Ca-Na-Cl Typ an und weisen eine Salinität von ca. 22 Gew.-% CaCl<sub>2</sub>-Äquivalent auf. Sphalerit weist Fe-Gehalte von 0,1–0,5 Gew.-% und Cd-Gehalte von 0,2–0,6 Gew.-% auf (HARMS & HECKMANN 2004). Schwefelisotopen-Untersuchungen ergaben für die Mehrheit der Buntmetallsulfide d <sup>34</sup>S-Werte zwischen 0 und +12 Promille und für die Markasitmineralisation d <sup>34</sup>S-Werte 16–21 Promille (HARMS & HECKMANN 2004). Für die Buntmetallmineralisation wird als Quelle reduziertes Sulfat des Zechsteins gefolgert (durch Subrosion entsprechender Anhydrit-Lagen) und für die Markasitmineralisation kretazisches Meerwassersulfat. Somit werden die Vererzungen zeitlich von HARMS & HECKMANN (2004) als postpermisch (< 248 Mio.a.) eingestuft. HARMS (2007) konnte auf Grund petrographischer Untersuchungen ein Mindestalter der Vererzungen von ca. 32 Mio. a. (mittleres Oligozän) plausibel machen, sodass die Bildung der hydrothermalen Gangvererzungen im Niederbergischen Land auf den Zeitraum zwischen 32–248 Mio.a. eingegrenzt werden kann.

Neben den weiter unten beschriebenen Sekundärmineralien kommen auf der Halde und am Stollen noch Pyromorphit (Pb<sub>5</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Cl) und Cerussit (PbCO<sub>3</sub>) auf Klüften des Velberter Schiefers vor, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll. HARMS (2000) beschreibt von der Grube Josephine eine ungewöhnliche Vergesellschaftung von Pyromorphit

und Kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[OH]<sub>4</sub>) und leitet deren Bildungsbedingungen ab.

## 2.2 Beschreibung der Sekundärmineralien

Alle weiter unten zu beschreibenden Mineralien kommen in losen Galeniterzstücken vor, die durch die Verwitterung teils oder bereits vollständig in Anglesit umgewandelt worden sind.

### Anglesit: PbSO<sub>4</sub>, Kristallsystem: Orthorhombisch

Anglesit bildet mit Abstand das häufigste Sekundärmineral auf der Grube Josephine. Durch die Umwandlung des primären Galenits bildet Anglesit derbe, teilweise drusige Massen in denen die meisten der zu beschreibenden Sekundärmineralien kristallisieren. Im derben, drusigen Anglesit kommen jüngere Anglesitkristalle entweder allein oder aber in Vergesellschaftung mit einigen der weiter unten beschriebenen Sekundärmineralien vor. Anglesitkristalle zeigen farblose, schwertförmige rhombische Prismen die unregelmäßig in den Anglesitdrusen miteinander verwachsen sind, oder auch beigefarbene radialstrahlig aggregierte flächenreiche Prismen. Daneben konnten auch pseudokubische Kristalle beobachtet werden. Die Anglesitkristalle erreichen eine Größe von maximal 1,3 mm.

### Elementarer Schwefel: α-S, Kristallsystem: Orthorhombisch

Schwefel bildet gelblich-grüne gedrungene und flächenreiche Kristalle, die in ausgewitterten Galenithohlräumen entweder allein, oder aber in Vergesellschaftung mit Anglesit auftreten. Weitere Vergesellschaftungen mit anderen Sekundärmineralien konnten nicht beobachtet werden. Die Schwefelkristalle sind im Schnitt etwa 0,15 mm groß.

### Covellin: CuS, Kristallsystem: Hexagonal

Covellin bildet bläuliche Krusten auf verwittertem Galenit und in Anglesitdrusen. Er kann mit Anglesit-Kristallen als auch mit Leadhillit-Susannit Kristallen verwachsen sein.

### Leadhillit – Susannit: Pb<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, Kristallsystem: Monoklin bzw. Hexagonal

Die chemische Verbindung Pb<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> ist trimorph. Neben beiden oben genannten Polymorphen existiert noch das Mineral Macphersonit. Dieses spielt jedoch auf der Grube Josephine keine Rolle. SCHNORRER-KÖHLER (1988), sowie HECKMANN & SCHERTEL (1990)

beschreiben auf Grund von Röntgenuntersuchungen Leadhillit von der Grube Josephine. Leadhillit als auch Susannit besitzen sehr ähnliche Röntgendiagramme. Eigene Röntgenuntersuchungen mit einer Gandolfi-Kamera an zwei Kristallen ergaben ein widersprüchliches Ergebnis. Ein Röntgendiagramm ließ sich eher dem Leadhillit, das andere eher dem Susannit zuordnen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass beide Polymorphe auf der Grube Josephine vorkommen. Jedoch lassen sie sich visuell nicht voneinander unterscheiden. Letztenendes müsste jeder Kristall einzeln untersucht werden, um eine definitive Aussage machen zu können, welches Mineral aktuell vorliegt. Aus Vereinfachungsgründen wird im Folgenden nur die Bezeichnung Leadhillit verwendet.

Leadhillit ist nach Anglesit ein etwas häufiger vorkommendes Mineral und bildet dünn- bis dicktafelige, sechseckige Kristalle, die manchmal eine kantenparallele Streifung aufweisen. Auf der (100)-Fläche zeigt sich häufig ein Perlmutterglanz. Kristallaggregate können parallelgestapelt oder unregelmäßig miteinander verwachsen sein. Das Farbspektrum reicht von farblos durchsichtig, durchscheinend bis zu beigefarbenen, durchsichtigen Kristallen. Leadhillit kristallisiert in den Anglesitdrusen entweder allein oder aber ist mit Anglesitkristallen vergesellschaftet. Dabei können die Anglesitkristalle jünger, aber auch älter als Leadhillit sein, was auf gleichzeitige Bildungen beider Mineralien schließen lässt. In den allermeisten Fällen lässt sich jedoch eine Altersbeziehung zwischen beiden Mineralien in den Anglesitdrusen nicht aufstellen. Leadhillit ist teilweise mit Covellinkrusten assoziiert. Kristallaggregate von Leadhillit erreichen eine Größe von maximal 0,6 mm.

#### **Caledonit: $Pb_5Cu_2CO_3(SO_4)_3(OH)_6$ , Kristallsystem: Orthorhombisch**

Dieses attraktive Mineral gehört zu den Seltenheiten in den Anglesitdrusen der Grube Josephine. Die entlang der kristallographischen c-Achse prismatisch entwickelten Kristalle sind himmelblau mit einem seegrünen Stich gefärbt und besitzen einen rechteckigen bis quadratischen Querschnitt. Teilweise wurden auch schwertförmig, flachtafelig entwickelte Caledonit-Prismen gefunden. Die maximal 0,13 mm großen Kristalle sind büschelförmig aggregiert oder aber unregelmäßig miteinander verwachsen. Caledonit ist in den Anglesitdrusen mit keinem der hier beschriebenen Sekundärminerale vergesellschaftet.

#### **Linarit: $PbCu(SO_4)(OH)_2$ , Kristallsystem: Monoklin**

Linarit gehört zu den absoluten Raritäten auf der Grube Josephine und bildet dunkel azurblaue nach der kristallographischen b-Achse gestreckte Kristalle. Linarit-Kristalle werden etwa 0,25 mm groß. Wie Caledonit ist auch Linarit in den Anglesitdrusen mit keinem der anderen Sekundärminerale anzutreffen.

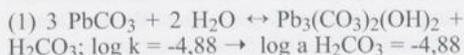
Neben den oben beschriebenen sekundären Mineralien konnten in den Anglesitdrusen noch weitere Phasen beobachtet werden, die sich aber auf Grund ihrer äußerst geringen Größe einer Untersuchung entziehen. SCHNORRER-KÖHLER (1988) erwähnt als Einzelfund aus dem zersetzten Galeniterz Hydrocerussit ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ).

### **3. Geochemische Bildungsbedingungen**

Die für die Stabilitätsberechnungen notwendigen thermodynamischen Daten für Leadhillit, Caledonit und Linarit wurden der Arbeit von ABDULSAMAD et al. (1982) entnommen. Daten für Hydrocerussit entstammen MERCY et al. (1998). Thermodynamische Daten für Anglesit,  $\alpha$ -S, Covellin und alle wässrigen Spezies sind dem Tabellenwerk von WAGMANN et al. (1982) entnommen worden. Für Susannit liegen keine thermodynamischen Daten vor.

In Abb. 1 sind die Stabilitätsbedingungen der jeweiligen Schwefelspezies in Abhängigkeit der Sauerstoff fugazität ( $f_{O_2}$ ) und dem pH-Wert der wässrigen Lösung dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, dass  $\alpha$ -Schwefel im Hinblick auf den  $f_{O_2}$ -Wert eine mittlere Position zwischen den reduzierten ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ) und oxidierten Schwefelspezies ( $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) einnimmt. Die oben beschriebenen Sulfate hingegen müssen im Hinblick auf die  $f_{O_2}$ -Werte im Bereich des  $SO_4^{2-}$  und/ oder  $HSO_4^-$  Stabilitätsfeldes entstanden sein. Desweiteren ist  $\alpha$ -Schwefel ein Mineral, welches nur in extrem sauren wässrigen Lösungen stabil ist. In Abb. 1  $pH < 4,55$ . Dies ist ein erster Hinweis, dass die Verwitterungslösungen im zersetzten Galeniterz sehr niedrige pH-Werte aufwiesen.

Entsprechend der Dominanz der Sulfate wurde Cerussit im zersetzten Galeniterz nicht aufgefunden. Es musste, um die weiteren Stabilitätsdiagramme berechnen zu können eine Carbonat-Aktivität ( $a_{H_2CO_3}$ ) abgeschätzt werden, bei welcher Cerussit nicht mehr stabil ist. Dies wurde mit der Berechnung des Gleichgewichts Cerussit – Hydrocerussit erreicht:



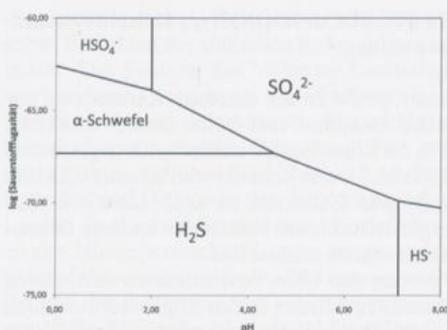


Abbildung 1. Sauerstofffugazität ( $f_{O_2}$ ) – pH-Diagramm für die thermodynamisch stabilen Schwefel-Spezies für 25 °C und 1 bar. Totale Schwefel-Aktivität  $10^{-3}$ .

Figure 1. Oxygen fugacity ( $f_{O_2}$ ) – pH diagram for thermodynamically stable sulfur species at 25 °C and 1 bar. Total sulfur activity  $10^{-3}$ .

Unterhalb eines  $\log a_{H_2CO_3}$  – Wertes von  $-4,88$  ist Cerussit im Vergleich zu Hydrocerussit nicht mehr stabil. Für alle weiteren Stabilitätsberechnungen wurde ein  $\log a_{H_2CO_3}$  – Wert von  $-5,0$  zu Grunde gelegt.

Covellin kann ein Begleitmineral von Anglesit und/oder Leadhillit sein (s. Mineralienbeschreibung).

Gemäß folgender Gleichung puffert Covellin die Cu-Aktivität in den Verwitterungslösungen:  $(2) CuS + 2 O_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ ;  $\log k = 109,56$

Nimmt man eine Sauerstofffugazität von  $10^{-65}$  an, die im Stabilitätsbereich von  $\alpha$ -Schwefel als auch von  $SO_4^{2-}$  liegt (Abb. 1), so läßt sich eine Cu-Aktivität der Verwitterungslösung von  $10^{-10,22}$  abschätzen. Da Covellin niemals mit Caledonit oder Linarit beobachtet wurde, scheint die oben abgeschätzte Cu-Aktivität eine Art Schwellenwert zu bilden, dergestalt dass Caledonit und Linarit hierbei keine Rolle mehr spielen. Insofern sind die Stabilitäten aller beteiligten Mineralien bei höheren Cu-Aktivitäten von besonderem Interesse, wenn sie nicht mehr von Covellin abgepuffert werden.

In Abb. 2 sind die Stabilitätsfelder der Mineralien Anglesit, Leadhillit, Caledonit, Linarit und Hydrocerussit für  $\log a_{H_2CO_3} = -5,0$  und  $\log a_{Cu^{2+}} = -8$  berechnet worden. Da alle diese Mineralien Blei enthalten, kann eine Vereinfachung in die Berechnungen eingeführt werden und zwar dergestalt, dass bei der Konversion von einem Mineral in das andere Blei als immobiles Element aufgefasst wird und somit nicht als Term in irgendeiner Gleichgewichtskonstanten auftritt. Die Stabilität von Anglesit und Leadhillit

beschränkt sich auf niedrige pH-Bereiche. Hierbei besitzt Leadhillit ein erstaunlich kleines Stabilitätsfeld, welches den schmalen pH-Bereich von  $\approx 3$  bis 5,8 umfasst und vergleichsweise niedrige Sulfat-Aktivitäten von  $< 10^{-7}$  benötigt. Bei einer Cu-Aktivität von  $10^{-10,22}$  (Schwellenwert s. o.) würde sich das Leadhillit Stabilitätsfeld um ca. 1 pH-Einheit ( $pH = 6,87$ ) und auf ein  $\log a_{SO_4^{2-}}$  von  $-4,96$  auf Kosten des Caledonits leicht vergrößern. Anglesit hingegen besitzt ein enorm großes Stabilitätsfeld in Bezug auf pH-Werte und Sulfat-Aktivitäten. Da Anglesit recht häufig mit Leadhillit vergesellschaftet ist, kann jedoch das geochemische Gleichgewicht nur auf der Gleichgewichtsgeraden Leadhillit – Anglesit in Abb. 2 liegen. Da es jedoch unwahrscheinlich ist, dass in der Natur exakt diese Bedingungen getroffen werden, ist es eher denkbar, dass das geochemische Gleichgewicht über diese Gerade hin und her pendelt. Damit wären strenggenommen nicht alle beobachteten Anglesit – Leadhillit Vergesellschaftungen im geochemischen Gleichgewicht. Die Anglesit – Leadhillit Gleichgewichtsgerade in Abb. 2 liegt im sauren Lösungsmilieu zwischen  $pH \approx 3-4,5$  (bis 5,58,  $a_{Cu} = 10^{-10,22}$ ) und ist damit durchaus, was den pH-Wert betrifft, mit  $\alpha$ -Schwefel vergleichbar. Wenn Anglesit allein in den Galenit-Verwitterungsdrusen vorkommt, können auf Grund der Größe des Stabilitätsfeldes keine eindeutigen Aussagen getroffen werden außer, dass ein pH-Wert von ca. 6 (Abb. 2) wohl nicht überschritten worden ist.

Das berechnete Stabilitätsfeld von Caledonit schiebt sich in Abb. 2 zwischen Leadhillit und Linarit und ist trotz der gewählten niedrigen Cu-Aktivität wesentlich größer als dasjenige von Leadhillit. Es überrascht daher, dass Caledonit ein seltenes Mineral ist, dessen Stabilität, bezogen auf den pH-Wert, vom sauren bis in den basischen Bereich reicht und bezogen auf  $SO_4^{2-}$  relativ zu Leadhillit und Linarit mittlere Werte annimmt. Dies könnte einen Anstieg der Sulfat-Aktivitäten und des pH-Wertes in den Verwitterungslösungen bedeuten um Caledonit relativ zu Leadhillit zu stabilisieren. Eine alternative Interpretation wird weiter unten gegeben. Linarit dürfte auf Grund der in Abb. 2 gegebenen geochemischen Bedingungen (extrem hohe Sulfat-Aktivitäten ( $a_{SO_4^{2-}}$ ) in Verbindung mit hohen pH-Werten) keine Chance zur Bildung haben. Mit großer Sicherheit sind daher die geochemischen Parameter wie pH,  $\log a_{SO_4^{2-}}$  auch bei einem  $\log a_{Cu^{2+}}$  wenig oberhalb des Schwellenwertes in Abb. 2 im Bereich des Anglesit – Leadhillit Gleichgewichts zu suchen.

Auf Grund obiger Ausführungen darf mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass, so-

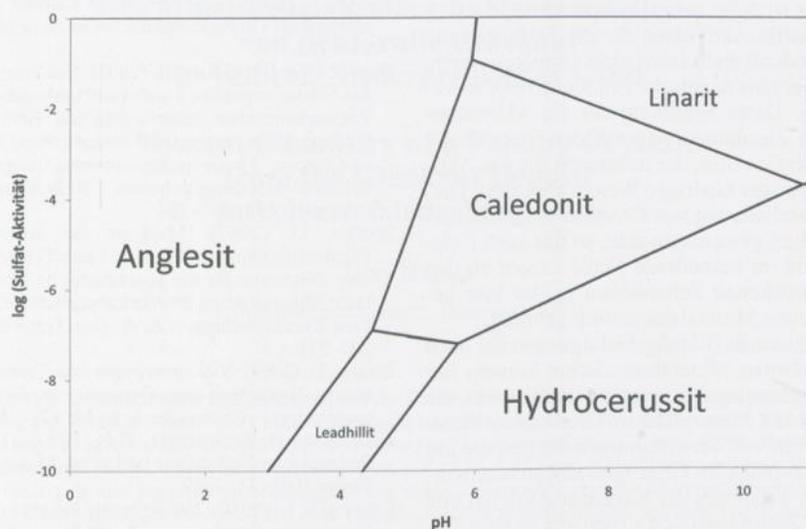


Abbildung 2. Stabilitätsfelder von Anglesit, Leadhillit, Caledonit, Linarit und Hydrocerussit für 25 °C und 1 bar.  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-5}$ ,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-8}$ .

Figure 2. Stability fields of anglesite, leadhillite, caledonite, linarite and hydrocerussite at 25 °C and 1 bar.  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-5}$ ,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-8}$ .

lange Covellin stabil ist, die Cu-Aktivität der Verwitterungslösungen zu sehr niedrigen Werten abgepuffert wird, die eine Stabilisierung von Caledonit und Linarit deutlich erschwert, was deren Seltenheit erklärt.

In Abb. 3 ist ein Szenario dargestellt, dass sich einstellt, wenn die Cu-Aktivität noch weiter ansteigt. Eine log Cu-Aktivität von -4 wurde für die Berechnungen gewählt. Das Leadhillit-Stabilitätsfeld wird zu unrealistisch niedrigen Sul-

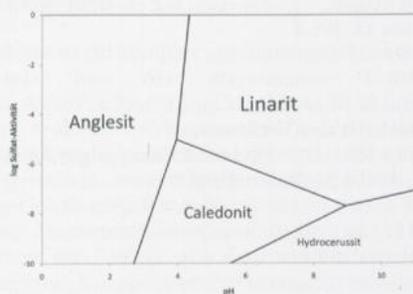


Abbildung 3. Stabilitätsfelder von Anglesit, Caledonit, Linarit und Hydrocerussit für 25 °C und 1 bar.  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-5}$ ,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4}$ .

Figure 3. Stability fields of anglesite, caledonite, linarite and hydrocerussite at 25 °C und 1 bar.  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-5}$ ,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4}$ .

fat-Aktivitäten verschoben und spielt somit keine Rolle mehr. Anglesit verbleibt immer noch mit einem dominierenden Stabilitätsfeld im extrem sauren Lösungsmilieu. Caledonit nimmt jetzt die Position ein, die in Abb. 2 noch das Leadhillit-Stabilitätsfeld innehatte. Also Verwitterungslösungen mit einem sehr niedrigen pH-Wert (pH bis ca. 4) und niedrigen Sulfat-Aktivitäten, die in etwa vergleichbar denjenigen sind, die in Abb. 2 für die Stabilisierung von Leadhillit vonnöten waren. Das Stabilitätsfeld von Linarit hat sich in Abb. 3 derart vergrößert, dass auch hier eine Stabilisierung aus sauren Lösungen (pH ca. 4) vonstatten gehen kann. Allerdings sind auch in diesem Fall immer noch erhöhte Sulfat-Aktivitäten notwendig, die jedoch längst nicht mehr die Dimensionen der Abb. 2 annehmen. Hydrocerussit wurde nicht beobachtet, so dass hohe pH-Werte (Abb. 2 und Abb. 3) nicht zu erwarten sind. Dies zeigt, dass eine drastische Erhöhung der Cu-Aktivität in den Verwitterungslösungen, wenn Covellin nicht mehr stabil ist, die einfachste und damit wahrscheinlichste Erklärung für die Bildung von Caledonit und Linarit darstellt (Abb. 3).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass in den Verwitterungsrinnen des zersetzten Galenits eine Mineralassoziation entstanden ist, die extrem saure Verwitterungslösungen und vergleichsweise niedrige Sulfat-Aktivitäten an-

zeigt. Es ist dabei sehr wahrscheinlich, dass erhöhte Sulfat-Aktivitäten für die Stabilisierung von Caledonit und Linarit nicht vonnöten waren, wohl aber eine drastische Erhöhung der Cu-Aktivitäten. Diese Erhöhung der Cu-Aktivitäten steht im Zusammenhang mit der Destabilisierung von Covellin, der ansonsten die Cu-Aktivitäten zu sehr niedrigen Werten abpuffert. Diese Destabilisierung von Covellin scheint insgesamt selten gewesen zu sein, so das auch Caledonit und im besonderen Maße Linarit zu den ausgesprochenen Seltenheiten in der hier beschriebenen Mineralassoziatioin gehören.

Die extremen Bildungsbedingungen der oben beschriebenen Mineralassoziatioin können nur aus Verwitterungslösungen entstanden sein, die nicht mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen. Zutritt von Verwitterungslösungen, die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen, würden eine Erhöhung der Karbonat-Aktivität und des pH-Wertes nach sich ziehen, die zu einer Destabilisierung aller vorkommenden Mineralien führen würde. Insofern wird diese ungewöhnliche Mineralassoziatioin vom umgebenden Anglesit geschützt und ist demzufolge als ein geschlossenes System anzusehen. Die Frage ob Haldenbildungen oder Bildung innerhalb der Oxidationszone vorliegt, ist immer schwierig zu beantworten, da es häufig an eindeutigen petrographischen Kriterien mangelt. Jedoch deutet die Gleichförmigkeit der in den zersetzten Galenit-Verwitterungsstücken anzutreffenden Mineralvergesellschaftungen darauf hin, dass hier keine Haldenbildungen, sondern spezielle geochemische Bedingungen innerhalb der Oxidationszone vorliegen. Bezüglich des Alters der aufgefundenen Mineralassoziatioin lassen sich keine Aussagen treffen.

### Literatur

- ABDUL-SAMAD, F., THOMAS, J.H., WILLIAMS, P.A., BIDEAUX, R.A. & SYMES, R.F. (1982): Mode of formation of some rare copper (II) and lead (II) minerals from aqueous solution, with particular reference to deposits at Tiger, Arizona. – *Transition Met. Chem.* 7: 32–37
- HARMS, U. (2000): Die Paragenese Kaolinit – Pyromorphit der Grube Josephine. – *Der Aufschluss* 51: 124–128
- HARMS, U. & HECKMANN, H. (2004): Die Vererzungen des Niederbergischen Landes am Nordwestrand des Rechtsrheinischen Schiefergebirges: Beiträge zu Bildungsbedingungen und Genese anhand Sphalerit-Chemie, Fluideinschlussuntersuchungen und Schwefel-Isotopengeochemie. – *N. Jb. Miner. Abh. (Stuttgart)* 180: 287–327
- HARMS, U. (2007): Markiert die sedimentäre Glaukonitbildung in Ratingen-Lintorf (Rheinland) eine Zeitmarke für die postvaristische hydrothermale Mineralisation im Niederbergischen Land? – Eine Kurzmitteilung. – *Z. dt. Ges. Geowiss.* 158: 207–211
- HARMS, U. (2009): Nickeloan pyrite from Prangenhäuser quarry, Niederberg area, Germany – A short communication. – *Chemie der Erde* 69: 279–285
- HECKMANN, H. & SCHERTEL, H.P. (1990): Der Niederbergische Erzbergbau und seine Mineralien. – *Emser Hefte* 11: 2–39
- LÜTSCH, R. U. (1980): Der Velberter Bergbau und das Bergrevier Werden. – Hrsg. Bergischer Geschichtsverein Velbert-Hardenberg e.V., 253 S.
- MERCY, M.A., ROCK, P.A., CASEY, W.H. & MOKARRAM M.M. (1998): Gibbs energies of formation for hydrocerussite  $[\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot (\text{PbCO}_3)_{2(s)}]$  and hydrozincite  $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot (\text{ZnCO}_3)_{2(s)}]$  at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurements. – *American Mineralogist* 83: 739–745
- RICHTER, D. (1996): Ruhrgebiet und Bergisches Land. Zwischen Ruhr und Wupper. Sammlung Geologischer Führer 55. Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart: 222 S.
- SCHNORRER-KÖHLER, G. (1988): Der Niederbergische Erzbezirk des Werdener Bergreviers in Nordrhein-Westfalen. – *Lapis* 13: 11–35
- WAGMANN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., SCHUMM, R.H., HALLOW, I., BAILEY, S.M., CHURNEY, K.L. & NUTTALL, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. – *J. of physical and chemical reference data* 11: 391 S.

### Anschrift des Verfassers:

Dipl.- Min. UDO HARMS, Luxemburger Allee 47, 45481 Mülheim/Ruhr

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Decheniana](#)

Jahr/Year: 2010

Band/Volume: [163](#)

Autor(en)/Author(s): Harms Udo

Artikel/Article: [Sekundärmineralisation von der Grube Josephine in Velbert \(Rheinland\) - Beschreibung und geochemische Bildungsbedingungen 179-184](#)