Mineralogisch-geologische

Beiträge zur Kenntniss der Minetten

von L. Blum, Chef-Chemiker in Esch a. A.

(Fortsetzung).

Das erwähnte Manganerz von Huelva enthält nach einer von mir ausgeführten Analyse:

Kieselsäure	18,77	Prozent
Eisenoxyd	3,27	„
Manganoxydul . . .	57,99	„
Thonerde	0,64	„
Phosphorsäure . . .	0,18	„
Kalk	0,92	„
Magnesia	0,39	„
Kohlensäure	12,76	„
Barumoxyd	0,08	„

Der ganze Mangangehalt wurde als Manganoxydul berechnet, obgleich beim Auflösen durch die auftretende Chlorentwickelung die Anwesenheit höherer Oxydationsstufen des Mangans, in diesem Falle besonders Mangansuperoxyd, nachgewiesen wurden.

Das feingepulverte Mineral löst sich unter allmählichem Aufbrausen in Salzsäure. Die Kieselsäure scheidet sich dabei als gallertartige Masse — gerade wie dies beim Auflösen von Hochofenschlacken in Salzsäure der Fall ist, — ab. Sie ist also chemisch gebunden.

Bei der Kohlensäurebestimmung fand ich, dass verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht einwirkte, wohl aber in der Wärme. Erst beim Erhitzen trat Kohlensäureentwickelung ein. Da Mangancarbonat schon in der Kälte durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wird, so spricht dieser Umstand ebenfalls für die Existenz des Mangansilicocarbonates. Bei dieser Verbinduug müssen ferner und hauptsächlich Kohlensäure und Kieselsäure in ihrem molekularen Verhältnisse zugegen sein. Also:

$$\frac{CO_2}{44} = \frac{SiO_2}{60}$$

Nehmen wir die durch die Analyse gefundene Kohlensäure als Grundlage der Berechnung an, so ergibt sich:

	Berechnet:	Gefunden:
CO_2	12,76	12,76
SiO_2	17,40	18,77

Das molekulare Verhältniss stimmt gut, besonders wenn man in Betracht zieht, dass ein kleiner Theil der Kieselsäure als Quarz vorhanden ist und mithin an der Silicocarbonatbildung nicht mitbetheiligt sein kann.

Aus den eben angeführten Fällen ist also zu ersehen, dass je nach ihrer Herkunft der fast vollständige Eisengehalt einer Minette als Oxyduloxyd, als Carbonat oder als Silicocarbonat zugegen sein kann. Der Vollständigkeit halber flechte ich hier einige weitere Eisenoxydulbestimmungen ein, welche ich im Laufe meiner Untersuchung ausgeführt habe; es ist daraus ersichtlich, dass mit zunehmender Tiefe der Lager der Eisenoxydulgehalt derselben im Allgemeinen zunimmt.

	Eisenoxydul:
Esch. Hangendes des rothen, sandigen Lagers	1,34 pCt.
„ Liegendes des rothen, sandigen Lagers	1,41 „
„ Höhl, rothes Lager	0,93 „
„ „ graues Lager	1,01 „
„ „ braunes Lager	8,06 „
„ „ schwarzes Lager	14,38 „

Uebrigens haben Berthier [1]) und Karsten [2]) bereits im Jahre 1827 in dem blauen Erze von Hayingen das kohlensaure Eisen erkannt. Auch Albrecht [3]) erwähnt das Vorkommen desselben, jedoch nur oberflächlich, ohne auf nähere analytische Daten einzugehen,

Will man aus der Farbe der Minetten einen Schluss auf deren mineralogische Zusammensetzung ziehen, so kann man im Allgemeinen annehmen, dass die rein roth bis gelb gefärbten Minetten das Eisen im Zustande von Oxyd und Hydroxyd enthalten. In dem braunen und schwarzen Lager treten schon grössere Mengen Oxydul auf. In den grünen und blauen Lagern hingegen ist das Eisen grösstentheils als Ferrocarbonat oder als Ferrosilicocarbonat vorhanden.

Ich bin etwas weitläufig auf das Vorhandensein dieser Verbindungen in den oolithischen Eisenerzen eingegangen, und zwar aus dem Grunde, weil das Vorkommen dieser Verbindungen im Widerspruch mit der bis heute gültigen Ansicht über die Entstehung der betreffenden Lager steht. Hiernach wird angenommen, dass dieselben durch Sedimentation, also durch allmähliche Ablagerung bei wahrscheinlich gleichzeitiger Mitwirkung mechanischer und metasomatischer Prozesse

1) „Annales de chimie et de physique“, Paris 1827, XXXV. S. 247.
2) „Annales des mines“, Paris 1828, (2) III. S. 253.
3) „Stahl und Eisen“, 1899. Nr. 7 und 8.

entstanden sind. Die Hauptbestandtheile unserer Lager, Eisen und Kalk, nimmt man darnach also als ursprünglich im Wasser gelöste Bicarbonate an. Diese Verbindungen wurden dem lothringisch-luxemburgischen Meerbusen durch Quellen und Flüsse zugeführt und in demselben ausgebreitet. Durch Abgabe eines Molecüls Kohlensäure wurde der kohlensaure Kalk abgeschieden, durch Sauerstoffaufnahme wurde das kohlensaure Eisenoxydul oxydirt und fiel als Hydroxyd nieder, wobei die freiwerdende Kohlensäure als Lösungsmittel der Alkalisilikate in Thätigkeit treten konnte. Zu Zeiten, wo Lösungen zugeführt wurden, die hauptsächlich kohlensauren Kalk enthielten, bildeten sich die Kalkablagerungen, herrschte dagegen das Eisen vor, so entstanden die reicheren Eisenerzlager.

Wie schon erwähnt, steht diese Erklärungsweise für die Entstehung der oolitischen Lager mit dem Vorhandensein von Ferrocarbonat in den Minetten in Widerspruch. Ist jene richtig, dann muss in den Minetten der ganze Eisengehalt als Eisenhydroxyd zugegen sein, denn aus kohlensauren Lösungen von Ferrocarbonat fällt unter dem Einflusse einer Oxydation nur Eisenhydroxyd aus. Die nachgewiesene Anwesenheit von Ferrocarbonat in den Minetten macht jene Anschauungsweise über deren Entstehung demnach hinfällig; es sei denn, dass nachgewiesen werde, dass dasselbe in späteren Perioden durch Reduction und Kohlensäureaufnahme aus dem Eisenhydroxyd entstanden sei.

An anderer Stelle*) veröffentlichte ich eine Mittheilung über das Vorkommen eines basischen Ferrisulfates, welches als Ausscheidung an den ausgemauerten Stollenwänden der Concession Rudolph bei Ars a. d. Mosel gefunden wurde. Die Probe stellte eine lehmartige Substanz dar von gelbbrauner Farbe und folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure und in Säuren unlöslicher Rückstand	16,65 pCt.
Eisenoxyd	25,35 „
Schwefelsäureanhydrit	23,75 „
Kalk	3,64 „
Thonerde	2,57 „
Phosphorsäureanhydrit	0,77 „

Rechnet man den in Säuren unlöslichen Rückstand ab, ferner Kalk und Thonerde als an die gleichfalls vorhandene Phosphorsäure und an Schwefelsäure gebunden, dann bleibt ein mit neutralem Ferrisulfat gemischtes basisches Sulfat mit

*) Verein luxemburger Naturfreunde „Fauna", Jahrg. 1897, N° 3.

64,74 % Eisenoxyd und 35,25 % Schwefelsäureanhydrit. Es kann auch ein Gemisch verschiedener basischer Ferrisalze sein. Das Mineral verdankt seine Entstehung den in den unteren oolithischen Eisenerzschichten häufiger auftretenden Pyriten, welche durch Verwitterung zu Ferrosulfat oxydirt werden nach der Gleichung:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$$

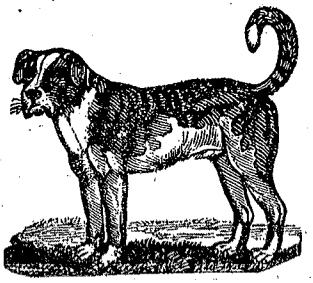
Die, die Stollenwände durchsickernden Grubenwässer, welche das Ferrosulfat gelöst enthalten, verdampfen an der Luft, wobei gleichzeitig durch Sauerstoffaufnahme das Ferrosulfat in die Ferriverbindung übergeführt wird und sich als unlöslicher Niederschlag abscheidet. Diese Beobachtung war es, welche mich zuerst auf den Gedanken brachte, die Frage nach der Herkunft des Eisengehaltes der oolitischen Lager auf den Verlauf eines ähnlichen Oxydationsprozesses zurückzuführen. Das Bett und das Ufergelände des lothringisch-luxemburgischen Meerbusens, auf welches sich diese Schichten ablagerten, bestand derzeit aus den bituminösen Schiefern der Posidonienschichten. Diese zeichen sich noch heute durch einen hohen Gehalt an Pyriten aus, welcher z. B. in der Umgegend von Aubange (Belgisch-Luxemburg) so gross ist, dass an eine industrielle Ausbeutung derselben geschritten werden könnte, wie aus Analysen erhält, die ich darüber ausgeführt habe. Unter dem Einflusse der Atmosphärilien verwitterten die Pyrite; ihr erstes Oxydationsproduct war Ferrosulfat. Diese Verbindung, sammt den Trümmern der in Zersetzung begriffenen Schichten, bestehend aus unzersetzten Pyriten, schon abgeschiedenen schlamigen Ferrisulfaten und Kalkverbindungen, wurden durch Quellen und Flüsse dem Meerbusen zugeführt und über das Bett desselben ausgebreitet, wo dann einestheils, durch den Wellenschlag in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft gebracht, die weitere Oxydation fortschritt, und anderntheils die Abscheidung des Eisengehaltes des noch vorhandenen Ferrosulfates durch Umsetzung mit im Wasser gelösten Carbonaten und Silicaten als Ferrocarbonat und Ferrosilikat erfolgte. Damit wäre eine befriedigende Erklärung für das Vorhandensein dieser Verbindungen in den oolithischen Erzen gegeben.

Als Ausgangspunkt für die Herkunft des Eisengehaltes desselben ist nach dem oben Dargelegten also der Pyritgehalt des Posidonienschiefers anzusehen, dessen erstes Oxydationsprodukt, Ferrosulfat, dem Meere in gelöstem Zustande zugeführt wurde. Die Sedimentation erfolgte dann auf zweierlei Weise: Durch Oxydation des Ferrosulfates, wodurch unlös-

liche Ferrisulfate sich abschieden, und durch doppelte Umsetzung des Erstgenannten mit gleichzeitig vorhandenen, gelösten Carbonaten und Silikaten, wobei die entsprechenden Ferro-Carbonate und -Silikate niedergeschlagen wurden.

Die derzeitigen Schichten müssen demnach fast ausschliesslich aus einem Gemenge von Ferrisulfat, Ferrocarbonat und -Silikat bestanden haben. Im Verlaufe weiterer Umsetzungen ging das Ferrisulfat unter Verlust seiner Schwefelsäure allmählich in Ferrihydroxyd über, das Ferrocarbonat desgleichen durch Oxydation unter Freiwerden der damit verbunden gewesenen Kohlensäure. Die Schichten, in welchen wir heute einen Gehalt an Eisen-Carbonat und -Silikat finden, waren nur unvollkommen jenen zersetzenden Agentien zugänglich. Auffallend ist ihr gleichzeitiger hoher Schwefelgehalt. Bei den rothen, gelben und grauen Minetten Luxemburgs beträgt derselbe kaum einige Hundertstel Prozente; bei manchen Eisencarbonat enthaltenden Minetten hingegen steigt er zuweilen bis auf 2 %. So erklärt sich auch der vorhin erwähnte, mit zunehmender Tiefe steigende Gehalt an Eisenoxydul der hierauf untersuchten Minettelager des Escher Bassins. In den obern Schichten ist der Zersetzungsprozess der Eisenverbindungen sozusagen beendigt, in den untern noch nicht, weil sie den zersetzenden Agentien schwerer zugänglich waren. Im grauen Lager von Rümelingen wurde eine compacte Pyritschicht von 10 bis 20 cm Mächtigkeit gefunden. Dieselbe ist als eine unzersetzt gebliebene Trümmermasse aufzufassen, welche diesem Lager aus dem Posidonienschiefer zugeführt wurde.

(Schluss folgt.)



Luxemburg. — Buchdruckerei F. Worré-Mertens.