Die Entstehung der Eisenerze unseres Landes.

von Prof. Alph. Willems.

Die Frage nach der Entstehung unserer Minette, die wieder in der letzten Zeit verschiedentlich erörtert wurde, (vergl. die Arbeiten von Ing. *Albert Knaff* und *P. Schiltz* in den Monatsber. der Ges. Lux. Naturfreunde 1928, n° 5--6, S. 33--47.) hat bis jetzt keine allgemein befriedigende Lösung gefunden. Und auch die nächste Zukunft wird uns kaum viel weiter bringen. Doch dürfte es nicht uninteressant sein, die Bildung der Minette im Zusammenhang mit der Entstehung der übrigen hier im Lande vorkommenden Eisenerze zu betrachten. Denn es ist nicht ausgeschlossen, daß ähnliche Vorgänge zur Bildung der verschiedenen Eisenerze geführt haben.

* * *

Weit verbreitet finden sich bei uns: *Sumpferz, Bohnerz, Minette* und *Schwefelkies*. Das Eisen selbst ist magmatischen Ursprungs und geht bei der Verwitterung der Eruptiv- oder Sedimentgesteine als eines der ersten Elemente in Lösung. Diese Lösungen sind *kolloïdaler* Natur und das Eisen kommt darin vor als Bikarbonat, seltener als Sulfat, sehr häufig ist es auch an Humussäure gebunden. Die Eisenerze werden aus diesen Lösungen niedergeschlagen, entstehen also durch *chemische* Sedimentation.

* * *

Das *Sumpferz* (fer des marais) kommt als gelbrote, schlammige Masse auf dem Grunde des Wassers mooriger Wiesen vor und besteht vorzugsweise aus Eisenhydrat. In dem Sumpfwasser sind humussaure Eisensalze oft in großer Menge enthalten. Die Humussäure entsteht durch die Zersetzung organischer Substanzen (Pflanzen). Kolloïdale Lösungen humussaurer Salze sind jedoch sehr beständig, da die Humussäure und die verwandten organischen Stoffe als Schutzkolloïde wirken und daher die Gelbildung verhindern. In diesem Wasser treten meistenteils auch Eisenbakterien — Ferro- und Ferribakterien — in großer Zahl auf und zwar Crenothrix polyspora (Cohn) und Chlamydothrix ferruginea (Miq.). Sie zerstören die Schutzkolloïde, die das Ausfallen der Eisensalze verhinderten. Die nun freigewordenen Eisenverbindungen schlagen sich an der Oberfläche der Mikroorganismen nieder und werden durch Oxydation in Eisenhydrat umgewandelt. So entsteht das Sumpferz. Auch in Wasserleitungswerken

und Brunnen, in die aus irgendwelchen Gründen organische Stoffe gelangen, tritt dieselbe Bildung oft in solchem Maße auf, daß die Röhren sich verstopfen und das Wasser ungenießbar wird.

* * *

Die *Bohnerze* (minerais de fer fort, minerais de fer en grains) kommen in den Diluvialablagerungen vor, die im S. W. unseres Landes die andern Schichten, besonders den Dogger, überdecken. Man findet sie in dem von der Alzette, der Eisch und der Südgrenze unseres Landes gebildeten Dreieck. Von hier aus greifen sie dann über Rœser nach Dalheim hinüber und im Norden stoßen sie vor über Mersch-Rost nach Cruchten und Colmarberg. Besonders mächtig ausgebildet finden sie sich auf dem Plateau zwischen Differdingen und Lasauvage sowie südlich von Rümelingen.

Die Bohnerze sind körner- oder knollenförmige Gebilde von braunroter Farbe, die in rot bis braun gefärbte Tone eingebettet sind. Diese dienen als Ausfüllungsmassen trichterartiger oder spaltenförmiger Vertiefungen. Der Hauptbestandteil der Bohnerze ist Eisenoxydhydrat und der Eisengehalt schwankt zwischen 35 und 54 %. Phosphor ist bloß in sehr geringer Menge darin enthalten.

Ihre Entstehung wird allgemein ins Tertiär verlegt, doch bestehen inbezug auf ihre Bildung verschiedene Ansichten. Am meisten Wahrscheinlichkeit besitzt jedoch folgende Theorie, welche auch den Anforderungen der Kolloïdchemie entspricht: Die Eisenverbindungen, die sich als Bikarbonate oder humussaure Salze in Lösung befinden, werden durch Koagulation oder Ausflockung gefällt und zwar, wie amerikanische Geologen berichten, durch die Tätigkeit von Bakterien oder Algen. Kolloïdale Niederschläge sind das Endergebnis dieser Umwandlung.

War das Eisen als *Bikarbonat* vorhanden, dann entsteht durch Oxydation (Zutritt von Luft) kolloïdales Hydroxyd. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Mangan, wird dieses auf dieselbe Weise umgewandelt. Da jedoch kolloïdales Eisenhydrat elektropositiv, Manganhydrat elektronegativ ist, entsteht beim Zusammentreffen der beiden Sole teilweise Neutralisation, d. h. Ausfällen.

Die *humussauren Eisensalze* sind, wie schon erwähnt, in Lösungen beständiger als Bikarbonate, wodurch ein Transport der gelösten Eisensalze auf relativ größere Entfernungen ermöglicht wird. Durch Oxydation werden auch diese Salze in kolloïdales Hydrat umgewandelt und ausgefällt. Sind die Lösungen stark konzentriert, dann verläuft der Vorgang verhältnismäßig schnell. Die Tatsache, daß in den Bohnerzen humussaure Salze enthalten

sind, deutet darauf hin, daß das Eisen an Humussäure gebunden vorhanden war.

In beiden Fällen entstehen Bohnerze durch Oxydation der in Lösung sich befindlichen Eisensalze. Die Bildung konnte demnach bloß an wenig tiefen Stellen des Meeres vor sich gehen, wo das Wasser noch gut durchlüftet war, d. h. in weniger als 5 m. Tiefe. Die so entstandenen Erze wurden von den Strömen des Diluviums wegtransportiert und abgelagert.

* * *

Das unter dem Namen *Minette* bei uns bekannte Eisenerz besteht aus Oolithen, die in eine kieselige oder kalkige Grundmasse eingebettet sind. Vorkommen und Zusammensetzung sind bekannt. Die Oolithe zeigen bei mikroskopischer Beobachtung einen konzentrisch schaligen Bau und die Untersuchungen von *van Werveke, Bleicher, Joly* u. a. ergaben, daß sie aus einem Kieselsäureskelett bestehen, in das Eisenoxydhydrat eingelagert ist. Der Kern wird gebildet aus Quarzkörnern oder Bruchstücken von organischen Resten, von Bryozoen, Foraminiferen und Muscheln. *Bleicher* erkannte bei starker Vergrößerung in den Oolithen Stäbchen von 10—12 μ Länge, die Bakterien ähnlich sind.

Die Frage, auf welche Weise die Minette entstanden ist, wird auch heute noch verschieden beantwortet. Und das betrifft besonders die Frage über die Einfuhr des Eisengehaltes. Ist der Eisengehalt der Minette ein ursprünglicher, d. h., wurden die Eisenverbindungen bei der Sedimentation gleichzeitig mit Kalk, Ton und den andern Gesteinselementen abgelagert oder wurden vorhandene Gesteinsschichten nachträglich von Eisenlösungen infiltriert und darin enthaltener Kalk verdrängt? Im ersten Falle spricht man von *primärer oder syngenetischer,* im andern Falle von *sekundärer oder epigenetischer Entstehung.*

Als Anhänger der *sekundären Bildung* sind besonders zu nennen *Haniel* und *Meunier.* Den besten Beweis für die Möglichkeit der nachträglichen Umwandlung liefern die aus Brauneisenstein bestehenden Petrefacten der Minetteformation. Denn es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die jetzt aus Eisenverbindungen bestehenden Schalen bei der Bildung der Schichten aus Kalkstein bestanden, d. h. aus demselben Material aus dem sie noch heute zusammengesetzt sind in den nicht eisenhaltigen Gesteinsschichten. Schwieriger ist aber die Erklärung des Herkommens und des Weges, den die Eisenlösungen genommen haben. Nach *Hoffmann* können die Eisensalze nur von oben, von unten oder von der Seite in die Schichten eingedrungen sein. Die Beschaffenheit der hangenden und liegenden Mergel, die nicht eisenhaltig sind, sowie die eisenärmeren Zwischenmittel sprechen gegen die

Annahme einer Durchtränkung der Schichten von oben oder von unten her. Ist die Lösung von der Seite eingedrungen, so kann das bloß, infolge der weiten Ausdehnung der Minettelager, durch eine große Anzahl von Spalten geschehen sein, von denen aus sich die Lösung dann in horizontaler Richtung verbreitet hat. In diesem Falle müßten wir heute die Spalten mit Eisenerzen ausgefüllt finden und in der Nähe der Spalten müßten die Minettelager eisenhaltiger sein als sonstwo. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall, und die Bergleute schließen von dem Abnehmen des Eisengehaltes einer Schicht auf die Nähe eines Sprunges. Als Haupteinwand gegen die sekundäre Entstehung führt *van Werveke* noch die Regelmäßigkeit der Minettelager an, die keine andere Deutung als primäre Entstehung zuläßt.

Primäre Entstehung der Minette wird angenommen von *Braconnier, Bleicher, Hoffmann, Benecke, Joly, van Werveke, Berg,* etc. Und es sind kolloïdchemische Prozesse, die zu ihrer Bildung geführt haben. Die Entstehung der Form der Oolithe und die Adsorptionserscheinungen sind von H. *Schiltz* in der eingangs erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben worden und es sei hiermit darauf zurückverwiesen.

Besonderes Interesse verdienen auch die verschiedenen Arbeiten des französischen Geologen *L. Cayeux.* (Etude des gîtes minéraux de la France, Paris, und Les minerais de fer oolithiques de la France, Paris 1924.) Da seine Untersuchungen sich ebenfalls auf die Minettevorkommen von Longwy-Briey beziehen, haben sie auch Wert für unsere Eisenerzformation, weshalb die wichtigsten Schlußfolgerungen, zu denen er gelangt, hier kurz angeführt seien:

1. Die Oolithe sind anfangs kalkig, dann werden sie nacheinander in Eisenkarbonat, Eisensilikat und schließlich in Eisenhydroxyd umgewandelt. Beweis: die progressive Mineralisierung der Petrefacten und Kalkoolithen, die Cayeux beobachten konnte.

2) Die mineralogische Entwicklung der Oolithe und der Grundmasse geschieht nicht gleichzeitig. Die Entwicklung der Oolithe ist vollständig vor der Einbettung in die Grundmasse, sie verläuft daher rasch.

3) Oolithe, die aus ihrem Bildungsmedium (milieu générateur) herausgenommen werden, können ihre Zusammensetzung nicht mehr ändern. Es tritt ein vollständiger Stillstand in ihrer Entwicklung ein, der auch dann noch andauert, wenn sie in ein anderes Milieu gebracht werden, das dieselben Elemente hervorbringt als das erste. Die anorganische Chemie kann diese Tatsache nicht erklären. Daraus schließt Cayeux, daß die Vorgänge bei der Oolithenbildung *biochemischen* Charakter haben. Die

mineralogische Entwicklung der Minette ist die Arbeit von Bakterien. Wird diese Arbeit durch irgend eine Ursache unterbrochen, dann kann sie nicht mehr von neuem einsetzen, selbst nicht in einem Milieu, wo andere Elemente, unter dem Einfluß derselben biochemischen Faktoren, eine vollständige Entwicklung kennen.

4) Oolithische Eisenerze bilden sich nur in Hebungsgebieten, wo Gleichgewichtsverschiebungen eingetreten sind. Wasserströmungen bewerkstelligen den Transport. Die Umwandlung der Eisensalze kann nur in der Nähe der Küste vor sich gehen. Da alle diese Bedingungen augenblicklich nirgends gegeben sind, kann zur Zeit Oolithenbildung nicht stattfinden.

Die Ansichten von Cayeux werden nicht allgemein anerkannt, besonders nicht was die mineralogische Entwicklung der Oolithe anbetrifft. Es ist nämlich nicht überall möglich, die verschiedenen Etappen dieser Entwicklung zu beobachten. Sollte man etwa das Ferrosilikokarbonat, auf dessen Vorhandensein in den Oolithen *Blum* aus seinen Analysenresultaten schließt, als einen Beweis für ihre mineralogische Entwicklung deuten können? Ferner kann man Cayeux entgegenhalten, daß die meisten Eisenoolithe viel weniger groß sind als Kalkoolithe und daß die Bakterien, die zur Bildung der Oolithe geführt haben sollen, bisher unbekannt sind.

Daß Entwicklung stattgefunden hat, wird auch noch von anderer Seite behauptet. *G. Berg* (Abhandl. d. Deutsch. Geol. Gesell.) ist der Ansicht, daß das Eisen als kolloïdales Eisensilikat vorhanden war und auch als solches sich abgesetzt hat. Bei Vorhandensein einer genügenden Menge von Sauerstoff entstand jedoch Gelbildung aus Eisenhydrat und Kieselsäure bestehend. In Amerika suchen verschiedene Geologen nachzuweisen, daß Oolithe, die aus Eisenhydroxyd zusammengesetzt sind, durch nachträgliche Oxydation aus kieselsauren Eisenoolithen entstehen können.

Aus den bis jetzt bekannten Befunden glauben wir schließen zu dürfen, daß die Oolithe unserer Minette in wenig tiefen Meeresbuchten aus kolloïdalen Eisensilikatlösungen entstanden sind. (Die ganze Fazies unserer Minettelager deutet darauf hin, daß wir es mit einer Küstenformation zu tun haben.) Ob die Koagulation der kolloïdalen Lösung durch Bakterien oder andere Organismen hervorgerufen wurde, wollen wir dahin gestellt lassen. Möglich ist es immerhin, denn eine Anzahl von Tatsachen lassen sich ohne diese Annahme kaum erklären. Direkt an der Küste fand die Bildung von Eisenhydrat-Oolithen statt, da genügend Sauerstoff vorhanden war. In weiterer Entfernung, mithin größerer Tiefe, bildeten sich besonders Eisensilikatoolithe. Einen Beweis dafür sehen wir in der Zusammensetzung der verschiedenen

Schichten unserer Minettevorkommen. Die oberen Schichten bestehen fast ausschließlich aus Eisenoxydhydrat, in einiger Tiefe herrschen die Oxydulsalze vor und das grüne Lager z. B. enthält Eisensilikat. Dort findet man nämlich im Durchschnitt auf 6% CaO 14% SiO_2. Nehmen wir den Kalk vollständig an Kieselsäure gebunden an, wozu 4% SiO_2 erfordert sind, $\left(\frac{Si.\ O2}{Ca\ O} = \frac{2}{3}\right)$ dann bleibt noch ein Überschuß von 10% SiO_2, die teilweise in Form von Eisenoxydulsilikat, teilweise in Form von Quarzkörnern vorhanden ist. Daß auch das Eisen für Kieselsäure eine starke Affinität besitzt, steht fest und läßt sich experimentell leicht nachweisen.

Die Herkunft des Eisens, das die Oolithe bildet, ist noch unbekannt. Die einen nehmen die Zufuhr des Eisens vom Lande an, die andern wollen unterseeische Quellen dafür verantwortlich machen. *Blum* sieht den Schwefelkies der Posidonienschiefer als Quelle des Eisens der Minette an.

* * *

Zum Schlusse sei noch der *Schwefelkies* (pyrite) kurz erwähnt. Dieser findet sich in Kristallen, Schnüren, Knollen oder feiner Verteilung in verschiedenen Gesteinsschichten unseres Landes in mehr oder weniger großer Menge eingelagert. Er ist enthalten in den Schiefern von Niederbeßlingen, im Liaskalk und Liaston: besonders im Posidonienschiefer. Auch kommt er in den unteren Lagen des Doggers stellenweise so massenhaft vor, daß er dort als wesentlicher Bestandteil anzusehen ist.

Schwefelkies entsteht, wenn organische Substanzen sich mit Eisensalzlösungen vermengen. Durch die Zersetzung der organischen Substanz bildet sich bei Luftabschluß Schwefelwasserstoff und dieser schlägt das Eisen aus seinen Lösungen als kolloïdales Eisensulfid nieder. Nach *Rodt* (Naturwissenschaften 1917) bildet sich zuerst das Hydrogel FeS $(H_2O)x$, das sich dann in Melnikowite FeS umwandelt. Dieses geht schließlich unter Bindung von Schwefel in die beständigere, kristallinisch-anisotrope Form FeS_2 (Schwefelkies) über.

* * *

Schlußfolgerung: Alle in unserm Lande vorkommenden Eisenerze sind durch kolloïdchemische Vorgänge entstanden. Die Gelbildung wurde in einzelnen Fällen durch Mikroorganismen, besonders Bakterien, hervorgerufen, und es ist wahrscheinlich, daß das auch geschah in denjenigen Fällen, wo wir es bis jetzt noch nicht direkt beweisen können. Der Entstehung der Eisenerze würden demnach *biochemische Reaktionen* zu Grunde liegen, genau wie dies für andere Mineralien (z. B. Kohlen) in letzter Zeit angenommen wird.