

# Mitteilungen

der

Geologischen Landesanstalt

von

Elsaß-Lothringen.

---

Herausgegeben

von der

Direktion der geologischen Landes-Untersuchung von Elsaß-Lothringen.

**Band V.**

Mit 12 Tafeln.

---

**STRASSBURG 1/E.**

**Straßburger Druckerei und Verlagsanstalt,  
vormals R. Schultz u. Comp.**

**1905.**

## Das Kieselsäuregerüst der Eisenhydroxydoolithe in den lothringisch-luxemburgischen Eisenerzlagern.

Von

Landesgeologe Dr. L. van WERVEKE.

---

Der Nachweis eines Kieselgerüsts in den aus Eisenhydroxyd bestehenden Oolithen eines Theiles der lothringisch-luxemburgischen Minetten, den ich im Jahre 1887 zuerst geführt, fand 5 Jahre später eine Bestätigung durch BLEICHER, der die Ergebnisse seiner Untersuchungen der Académie des sciences in Paris unterbreitete.<sup>1</sup>

Eine abweichende Ansicht vertrat, ebenfalls vor der Académie des sciences, im April d. J. STANISLAS MEUNIER. Seine Mittheilung erschien in den Comptes rendus<sup>2</sup> der Akademie und in erweiterter Form im Bulletin de la Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie.<sup>3</sup> Nach MEUNIER, der die Untersuchung von BLEICHER und mir nicht nennt, sollen nämlich die Oolithe der Minetten bei der Behandlung mit mässig starker Salzsäure in der Kälte ein Skelett hinterlassen, das aus Thonerdehydrat besteht. Für das Vorhandensein derselben Verbindung in den Oolithen der Erze sollen auch die Bauschanalysen sprechen, in denen Thonerde in einem Verhältniss zur Kieselsäure vorkommt, welches zu hoch ist, um durch Verunreinigung des Erzes durch Thon erklärt werden zu können. Der Verfasser bringt diese Angaben zur Stütze seiner Ansicht über die Entstehung der lothringischen und ähnlicher oolithischer Eisenerzablagerungen.

---

1. Vergl. Bericht über die 34. Versammlung des oberrheinischen geol. Vereins in Diedenhofen am 10. April 1901 S. 21. — Diese Mittheilungen S. 279.

2. T. CXXXII, No. 16, 22. April 1901, 1008—1010.

3. (2) V, —15— 1901.

MEUNIER weist ursprüngliche Entstehung der Eisenerzlager zurück und spricht sich für secundäre Entstehung aus.<sup>1</sup> Das oberliassische Meer (la mer toarcienne) schlug zunächst mehr oder weniger thonigen und sandigen Kalkschlamm nieder, welcher die Schalen und andere Reste mariner Thiere einschloss. In zweiter Linie entwickelte sich die Oolithstruktur infolge molekularer Bewegungen innerhalb der ganzen Masse durch Anordnung des Kalkes um Sandkörner oder andere Kerne, während die übrigen Bestandtheile zwischen die Oolithkörner zurückgedrängt wurden. Endlich, in einem dritten Stadium, wurde die Ablagerung von vielleicht sehr verdünnten Eisen- und Thonerdelösungen langsam durchtränkt, beide Verbindungen wurden durch den Kalk aus ihren Lösungen ausgeschieden; der zuerst gebildete Siderit ging später in Eisenoxydhydrat über.

Gegen die ursprüngliche Entstehung führt MEUNIER in's Feld, dass die Erzlager stellenweise reich an Versteinerungen seien (il ne faut pas oublier tout d'abord que, dans certains points, les couches de minerais oolithiques sont chargées de fossiles), und die Oolithe sich bis in die Hohlräume dieser erstrecken. Man könne sich nicht vorstellen, dass diese Thiere in einem Meer gelebt hätten, das durch Eisenschlamm getrübt und von genügend starken Strömungen durchwühlt wurde, um die Oolithe auf so grosse Entfernungen zu verfrachten, wie dies die Ansichten über die ursprüngliche Entstehung der Flötze fordern. Weiter weist

---

1. MEUNIER wendet sich gegen die früher (diese Mittheil. S. 287) besprochene Ansicht von VILLAIN und gegen eine neuere Mittheilung von G. ROLLAND, welche in No. 7. (18. 2. 1901) der Comptes rendus. S. 444—446 erschienen ist. In dieser Mittheilung weist ROLLAND die VILLAIN'sche Hypothese der Bildung der Erze aus Eisencarbonat, welches auf Spalten während des Absatzes der erzführenden Schichten aufdrang, zurück. Er stützt sich auf den Nachweis, dass keine Beziehungen zwischen der Mächtigkeit sowie dem Reichthum der Erzlager einer- und den Spalten andererseits bestehen, und führt diesen Nachweis an der Hand einer Karte, auf welcher die Lagerung des grauen Flötzes durch Niveaucurven angegeben, ausserdem die Spalten eingetragen sind und der Erzreichthum durch verschie en stark schraffierte Flächen eingezeichnet ist. Zur Jurazeit war nach ROLLAND die Topographie vollständig verschieden von der heutigen, die Spalten sind jedenfalls nachjurassischen, wahrscheinlich tertiären Alters. ROLLAND kommt zu dem Schluss, dass die oolithischen Erze sicher sedimentären Ursprungs sind, und ihr Eisengehalt vom Festland stammt, entweder aus zersetzten Eisenkiesen oder aus eissenschüssigen Kalken.

der Verfasser darauf hin, dass es sich nicht um eine lokale Erscheinung handle, sondern um Bildungen, die sich über grosse Flächen ausdehnen, sowohl im Süden des Centralplateaus und im Aveyron als im Norddepartement und in Lothringen. Sehr häufig lasse sich feststellen, dass die Schalen der Mollusken selbst aus Eisenoxyd bestehen. Dieser Punkt sei entscheidend für die Frage, denn ursprünglich muss die Zusammensetzung der Schalen sicher dieselbe gewesen sein, wie in den eisenfreien Schichten.

Zu Gunsten sekundärer Entstehung führt der Verfasser an, dass fossilführende oolithische Kalke, welche genügende Zeit mit verdünnter Eisensulfatlösung behandelt werden, im Dünnschliff unter dem Mikroskop die Anfänge und die Weiterentwicklung der Eisenausscheidungen erkennen lassen. Die Umwandlung in Eisenerze ist ähnlich der Verkieselung z. B. der Mühlsteine des Pariser Tertiärs, in denen trotz der Verdrängung des Kalkes alle Einzelheiten der Struktur erhalten bleiben. In ähnlicher Weise vermag Kalk Thonerde aus Lösungen niederzuschlagen, und dies erklärt das Gerüst von Thonerdehydrat in den Oolithen.

Die Form der Oolithe soll ferner deutlich auf erfolgte Umwandlungserscheinungen hinweisen, wie besonders ein Vergleich mit den Oolithen der Jurakalke zeige. Sie sind meist kleiner als diese und weniger kugelig, parallel der Schichtung abgeplattet. Es sei sicher, dass die Ersetzung von Kalk mit dem spec. Gew. von 2,7 durch Siderit oder Eisenoxydhydrat mit dem Gew. 3,8 nicht ohne wesentliche Zusammenziehung der Oolithe und Zusammendrückung (tassement) der Schichten geschehen konnte, welche letztere durch die abgeplattete Form der Oolithe wieder gespiegelt wird. Die Zusammenziehung beträgt ungefähr  $\frac{1}{3}$ .

Aus dem Nachweis des Kieselsäuregerüstes in den aus Eisenoxydhydrat bestehenden Oolithen leitete ich in meiner ersten Mittheilung<sup>1</sup> die Berechtigung der Annahme ab, dass das Eisenoxyd aus der Zersetzung eines Eisensilikates entstanden sei. Später<sup>2</sup> habe ich mich weniger bestimmt in diesem Sinne ausgesprochen,

---

1. Erläuterungen S. 7.

2. Bericht über die 34. Versammlung, S. 33. — Diese Mittheilung S. 295.

hauptsächlich wegen des geringen Gehaltes der Erze an dieser Modifikation der Kieselsäure. BLEICHER betonte die Häufigkeit der gleichzeitigen Ausscheidung von Kieselsäure und Eisen unter verschiedenen Bedingungen, zum Theil solchen, die wir noch heute beobachten können, wie der Bildung von Sumpferzen. Den Vorgang der Ausscheidung der Eisenoolithe stellte er sich anscheinend in ähnlicher Weise vor. MEUNIER erblickt in dem Nachweis von Thonerdehydrat neben dem lange bekannten Eisenoxydhydrat einen Anhaltspunkt, um die sekundäre Entstehung der Erzlager aus Kalkoolithen durch Einwirkung von Aluminium- und Eisenlösungen zu erklären.

Es war mir von Wichtigkeit festzustellen, ob bei meinen früheren Beobachtungen, ebenso bei denen von BLEICHER, vielleicht ein Irrthum unterlaufen sei. Ich wiederholte deshalb den Versuch an einem kalkreichen Erz aus dem unteren roth-kalkigen Lager der Grube METZ u. Cie. auf dem Lallinger Berg südlich von Schiffingen in Luxemburg. Absichtlich wählte ich eine kalkreiche Probe, weil in den kalkreichen Erzen die Oolithe in der Regel grösser sind als in den eisenreichen, und deshalb die Möglichkeit vorlag, die Oolithe ohne grössere Mühe verhältnissmässig rein abzutrennen. Die Entfernung des Kalkes geschah durch verdünnte Essigsäure in der Kälte; in die Lösung waren neben dem Kalk nur wenig Eisen und Spuren von Magnesia übergegangen, keine Phosphorsäure. Die zurückbleibenden Oolithe, die ich für diesen vorläufigen Versuch von den geringen fremden Beimengungen nicht vollständig befreite, wurden mit verdünnter warmer Salzsäure behandelt; der Rückstand bestand aus trüben, weichen, etwas bräunlichen Körnchen, welche deutlich die Form der Oolithe, mitunter auch den schaligen Aufbau erkennen liessen. Daneben waren einige Glimmerschüppchen und nicht sicher bestimmbare, vielleicht schieferartige Bröckchen vorhanden. Ihr Gewicht wurde zunächst nach dem Trocknen bei 120° bestimmt, dann nach dem Glühen, durch welches, unter Verschwinden der Bräunung, ein Gewichtsverlust von 3,7% eintrat. Aehnliche Beobachtungen mögen BLEICHER zur Annahme von 5% organischer Substanzen in den Oolithen veranlasst haben. Alsdann wurde die

Probe der Behandlung mit Flusssäure unterworfen, wobei sich eine Gewichtsabnahme von 91,1% einstellte. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Probe wesentlich aus Kieselsäure bestand, und somit auch, dass die Oolithgerüste, die neben geringen Verunreinigungen die Probe zusammensetzten, aus dieser Verbindung sich aufbauten. Meine früheren Versuche finden dadurch eine Bestätigung, und die Annahme, dass das Gerüst der Oolithe aus Thonerdehydrat besteht, ist jedenfalls für den untersuchten Fall ausgeschlossen.<sup>1</sup> MEUNIER gibt schlechtweg an, dass er die von ihm untersuchten Oolithe mit mässig concentrirter Salzsäure in der Kälte behandelt und dabei einen Rückstand von Thonerdehydrat erhalten hat; in welcher Weise die Thonerde als solche erkannt wurde, ist nicht mitgetheilt. Das natürliche Thonerdehydrat  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , der Hydrargillit, ist in der That in kalter Salzsäure schwer löslich, dagegen löslich beim Erwärmen. Diaspor,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , ist auch in warmer Salzsäure unlöslich. Der einfache Thatbestand der Unlöslichkeit des Skelettes in mässig concentrirter Salzsäure in der Kälte genügt zur Erkennung der Verbindung nicht. Hätte MEUNIER seine Versuche in der Wärme statt in der Kälte ausgeführt und hätte er den Rückstand weiter untersucht, so wäre er wohl zu dem gleichen Ergebniss gekommen wie BLEICHER und ich.

Im salzsauren Auszug der Oolithe wurde durch molybdän-saures Ammoniak Phosphorsäure nachgewiesen, was für die Ansicht<sup>2</sup>

1. In der Seite 277 dieser Mittheilungen angeführten Analyse reinen Oolithkörner gibt BRACONNIER 6,7%  $SiO_2$  und von 2,8% Thonerde an.

2. Erläuterungen zu Luxemburg, S. 7. — Die Analyse reiner Oolithe durch BRACONNIER gibt 1,6% Phosphorsäure an (irrhümlich in dem Bericht über die Versammlung des oberrhein. geol. Vereins als Schwefelsäure angeführt). Auch VILLAIN spricht sich dafür aus, dass der Phosphor an Eisen, nicht an Kalk gebunden ist und nicht, wie man angenommen hat, von thierischen Schalenresten herrührt. Im Becken von Landres kommt ein etwa 6 m mächtiges Eisenerzlager vor, dem Versteinerungen vollständig fehlen, das aber dennoch einen zwischen 0,70 und 0,90% schwankenden Phosphorgehalt aufweist, während der Gehalt an Phosphor in einem unmittelbar auf das Lager folgenden muschelreichen Kalk nur bis 0,24% steigt. (Gisement de mineral de fer de Meurthe-et-Moselle. — Comptes rendus mensuels des réunions de la Société de l'industrie minérale, juin 1901, 182—195.) Wie die Phosphorsäure so dürfte auch die Vanadinsäure an Eisen gebunden sein, welche L. Blum im luxemburgischen Roh-eisen nachgewiesen hat. Stahl und Eisen, 1900 No. 7.

spricht, dass diese Säure an ein Sesquioxyd, nicht an Kalk gebunden ist.

Möglich dass in anderen Vorkommen thatsächlich sich ein Thonerdehydrat als Gerüst der Oolithe nachweisen lässt, vorläufig kann ich den Nachweis nicht als sicher erbracht ansehen. Bestimmter muss man die Ansicht zurückweisen, die MEUNIER über die Entstehung der Erzlager entwickelt. Die Möglichkeit der Ersetzung von Kalk durch Siderit kann allerdings von vornherein nicht gelegnet werden, da wir Pseudomorphosen von Eisenspath nach Kalkspath kennen. Die Beobachtungen von BLEICHER haben ausserdem, wie ich in meinen Bemerkungen betonte, dargethan, dass die Umwandlung der Oolithe oolithischer Jurakalke in Eisenhydroxyd auf natürlichem Wege stattfinden kann. Eine Reihe früher bereits von anderer Seite<sup>1</sup> beigebrachter Gründe sprechen aber so entschieden dagegen, dass einer dieser Vorgänge sich bei der Bildung der oolithischen Erzlager abgespielt habe, dass ich hier nicht auf dieselben zurückzukommen brauche. Hätten sich die Eisenoolithe aus Kalkoolithen entwickelt, so wäre es sehr auffallend, dass bisher nirgends Spuren unveränderter Kalkoolithe gefunden wurden; der vorhandene Kalk füllt immer, wie die Dünnschliffe zeigen, die Zwischenräume zwischen den Eisenoolithen aus.

Wie die Mehrzahl der Forscher, die sich mit der Frage der Entstehung der Erzlager beschäftigt haben, sieht MEUNIER Eisenhydroxyd als wesentlichen Bestandtheil der Oolithe der Minetten an. Dass die Zusammensetzung der Erze keine so einfache ist, sondern dass auch ein Eisensilikat, Eisenspath<sup>2</sup>, Magnesium und Eisenkies in wesentlicher Menge am Aufbau einer Reihe von Lagern theilnehmen, habe ich in den genannten Bemerkungen hervorgehoben. Eine Hypothese, welche den Anspruch auf Richtig-

1. HOFFMANN, L. Die oolithischen Eisenerze in Deutsch-Lothringen in dem Gebiet zwischen Fentsch und St. Privat-la-Montagne. — Stahl und Eisen, 1896, No. 23—24.

2. Der Aufsatz von L. BLUM, auf den ich mich bei der Niederschrift meiner Bemerkungen für den Nachweis von Eisenspath hauptsächlich stützte, und der mir damals im Manuscript vorlag, ist inzwischen in «Stahl und Eisen» 1901, Nr. 23 unter dem Titel: «Zur Genesis der lothringisch-luxemburgischen Minetten» veröffentlicht worden.

keit erheben will, darf diese Thatsachen nicht ausser Acht lassen.

Gegen die Möglichkeit ursprünglicher Bildung der Erzlager führt MEUNIER den stellenweise vorhandenen Reichthum der Eisenerze an Versteinerungen an; es scheint ihm, wie schon bemerkt, unmöglich, dass Thiere in einem Schlamm gelebt haben könnten, der eisenreich genug war, um die Flötze bilden zu können. Der Einwand wäre nur dann zutreffend, wenn thatsächlich die Versteinerungen in den Lagern eine wesentliche Rolle spielen würden. Das ist aber nicht der Fall; in den Lagern selbst treten sie sehr zurück, stellen sich aber oft in grosser Menge unmittelbar über denselben ein; der Bengelick über dem grauen Lager ist hierfür das bekannteste Beispiel. Erschwert doch gerade dieser Umstand das Sammeln von Versteinerungen der Erzformation besonders in Lothringen in hohem Grade, wobei fast ausschliesslich am Stollenbau nur die Erze zu Tage gefördert werden, die fossilführenden Zwischenmittel aber in der Grube verbleiben und nur gelegentlich, z. B. bei Schachtanlagen gleichfalls zugänglich werden.

Die sekundäre Entstehung der lothringisch-luxemburgischen oolithischen Eisenerzlagerstätten durch epigenetische oder metasomatische Vorgänge halte ich auch nach diesem neuesten Versuch, den MEUNIER zu ihrer Vertheidigung unternommen hat, für ganz ausgeschlossen. Ebenso dürfte die BRACONNIER'sche, von VILLAIN wieder aufgenommene Ansicht, dass das Eisen auf Spalten während der Ablagerung der Schichten in diese eindrang, kaum noch Anhänger finden. Alles spricht dafür, dass wir die Herkunft des Eisens unserer Flötze auf dem Festland zu suchen haben, und dass dasselbe gleichzeitig mit den Schichten niedergeschlagen wurde. Auch wissen wir bestimmt, dass das Eisen sich in den unteren Flötzen als Eisensilikat — wobei der Vorgang dem der Glaukonitbildung ähnlich ist —, ferner als Eisencarbonat, als Magnetit und als Eisenkies abgesetzt hat; ob auch als Doppelsalz, als Silico-carbonat, wie L. BLUM<sup>1</sup> angibt, will ich bis nach Abschluss weiterer Untersuchungen dahingestellt sein lassen. Eine in erster Linie

1. Zur Genesis der lothringisch-luxemburgischen Minetten — «Stahl u. Eisen» 1901, Nr. 23.

noch zu lösende Frage ist, ob ursprünglich in den oberen rothen Lagern dieselben Verbindungen niedergeschlagen wurden, wie in den unteren, wir jetzt also in diesen Lagern nur Zersetzungsprodukte vor uns haben, oder ob eine andere Art der Ausscheidung, etwa ähnlich der des Sumpferzes vor sich ging. Den Nachweis des Kieselsäuregerüstes in den Eisenhydroxydoolithen hatte ich für ihre Entstehung aus einem Eisensilikat verwerthet, während BLEICHER in der Kieselsäure einen ursprünglichen, mit dem Eisenoxydhydrat erfolgten Niederschlag anzunehmen scheint. Die Lösung der Frage wird erst dann erfolgen, wenn es gelungen sein wird, die chemische Zusammensetzung des Eisensilikates der tieferen Lager genau festzustellen, und auch der Kieselsäuregehalt der Eisenhydroxydoolithe in einer grösseren Zahl von Proben quantitativ bestimmt sein wird. Die Untersuchung isolirter Oolithe wird also die nächste und wichtigste Aufgabe zur Lösung der Frage über die Entstehung der lothringisch-luxemburgischen Minetten sein; chemische Untersuchungen werden aber nicht allein zum Ziel führen, sie müssen unbedingt mit mikroskopischen Untersuchungen Hand in Hand gehen.

Strassburg i. Els., 12. Dezember 1901.

---