

Die Manganerz-Lager der Provinz Huelva.

Von Carl Doetsch (Huelva).

In den letzten Jahren hat der Manganerz-Bergbau in der Provinz Huelva einen neuerlichen, merkwürdigen Aufschwung zu verzeichnen, und die Huelva-Erze haben wieder einen hervorragenden Platz auf dem Erzmarkte eingenommen. Nichtsdestoweniger gibt es sehr wenig brauchbare Angaben über die charakteristischen Merkmale der Lager und die Beschaffenheit der Erze. Aus diesem Grunde fühle ich mich veranlasst, da ich in meinem Berufe Gelegenheit fand, die Entwicklung der Manganerz-Bergbau-Industrie genau zu verfolgen, einige Bemerkungen über diesen Gegenstand zu publiciren.

Die Provinz Huelva besteht größtentheils aus paläozoischen Schiefeln, durchbrochen von Eruptivgesteinen verschiedener Art. In der Nähe dieser Eruptivgesteine, aber in der Regel nicht in unmittelbarer Berührung mit denselben, kommen in den Schiefeln Manganerze als Massen oder linsenförmige Lager vor, deren Vorhandensein sich in langen und parallelen, manchmal unterbrochenen Zonen in der Richtung von Osten nach Westen, bis nach Portugal und den Atlantischen Ocean verfolgen lässt. In dieser Beziehung zeigen sie eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Vorkommen der Kiese in der Provinz. Die Form der Lager, welche gleichmäßig zwischen den Schiefeln eingebettet sind und mit den letzteren mehr oder weniger stark abfallen, ist unregelmäßig linsenförmig, und ihr Erzgehalt meistens nicht von besonderer Bedeutung. Vom technischen und wissenschaftlichen Standpunkte aus ist der wichtigste Punkt der, dass sie niemals in großen Tiefen auftreten; die größte Tiefe, in welcher bisher Erz gefunden wurde — nämlich im Bergwerke Santa Catalina, welches mehr als 100 000 t Manganerz lieferte — übersteigt 100 m nicht, während es in anderen Bergwerken in Tiefen von 60 bis 80 m und selbst von 20 bis 40 m angetroffen wurde.

Das Erz besteht in der Regel aus einem Gemenge von Mangancarbonat und Mangansilicat in wechselnden Verhältnissen und tritt in sehr verschiedenen Formen auf, oft an Jaspis gemahnend. Das Muttergestein (oft Jaspis) und die oberen Theile der Lagerstätten, soweit sie aus Erz bestehen, sind stets in compacten Braunstein, an Ort und Stelle als Superoxyd bezeichnet, umgewandelt. Die Zahl der einzelnen linsenförmigen Lager und Massen ist eine beträchtliche. In der That haben die Bergbau-Operationen das Vorhandensein von einigen hundert Lagern mit Gewissheit nachgewiesen, und zu dieser Gesamtsumme dürften noch künftige Entdeckungen kommen.

Was die Entstehung der Lager betrifft, ist man verschiedener Ansicht. Gonzola y Tarin, der mit der geologischen Untersuchung der Provinz betraute Fachmann, rechnet sie zu den „criaderos de relleño“¹⁾, d. h. Spaltenauffüllungen, deren Entstehung einem chemischen,

durch Vorhandensein von Wasser zustande gebrachten Niederschlage zu verdanken ist. Andererseits ist es zu meiner Kenntniss gekommen, dass gelegentlich eines Besuches der Provinz Huelva im Jahre 1895 der schwedische Mineraloge Professor H. Sjögren die Ansicht aussprach, sie seien rein mechanische Ablagerungen, während Professor Klockmann während eines Besuches im Jahre 1899 ebenfalls die Möglichkeit eines metasomatischen Ursprunges vermuthete. Da ich mich nicht für competent halte, zwischen diesen Ansichten die Entscheidung zu treffen, will ich mich auf meine eigenen Beobachtungen über die Ablagerungen und ihre Entstehung beschränken.

Don Joaquin Gonzalo Tarin schrieb das erwähnte Buch beiläufig im Jahre 1880 und bildete sich seine Ansicht über die Ablagerungen aus dem Charakter der Ausbisse und dem Vorkommen des Superoxyds, denn damals waren die Carbonate und Silicate, die man in größerer Tiefe findet und welche die eigentlichen Erzmassen bilden, und die Oxydationsproducte entstehen ließen, die früher zu Tage geschafft wurden, noch nicht bekannt. Offenbar wurden, als die Bergwerke damals bearbeitet wurden, Carbonate, vermengt mit Silicaten, hie und da gefunden, wurden jedoch für quarzhaltige Gesteine gehalten, welche das Liegende der Lager andeuteten. Aus den Analysen, die von den Erzen und den einschließenden Gesteinen, die ich sorgfältig untersuchte — Ysabel, Resucitada, Proserpina, Santo Domingo, Niña, Luisa, Posterera etc. — gemacht wurden, ergibt sich das Vorhandensein gewisser Uebergangsstadien zwischen Thonschiefer, manganbältigem Thonschiefer, Kieselerde und Thonerde enthaltenden Mangancarbonaten und reinen Carbonaten. Diese Erscheinungen dürften metasomatischen Ursprunges sein, und in diesem Falle müssen die fraglichen Erze als hydrochemische Veränderungsproducte betrachtet werden. Das allmähliche Reicherwerden der dortigen Gesteine gegen das Centrum des Erzes zu einerseits, und das allmähliche Aermmerwerden andererseits könnte jedoch auch durch Absonderung zustande gekommen sein und so auf eine frühere Entstehung der eigentlichen Erzlager hindeuten. Folgende Analysen wurden durch A. Amouroux durchgeführt:

Resucitada.

	Mangan	Kieselerde	Eisen	Thonerde
Schiefer Nr. 1	Spuren	68,40	2,44	12,52
" - 2	-	66,30	2,59	12,80
" grau Nr. 3	deutl. Spuren	54,95	6,95	10,83
Carbonat Nr. 4	28,26	4,95	6,58	2,11
" " 5	32,69	4,80	7,99	2,10
" " 6	41,15	14,10	0,77	1,41

Santo Domingo.

	Mangan	Kieselerde	Eisen	Thonerde
Schiefer blau Nr. 1	0,76	58,90	2,04	17,86
" grün " 2	1,92	63,10	10,50	10,01
" grau " 3	2,96	65,80	12,58	6,79
Peñon Nr. 4	1,93	75,30	11,32	5,84
Carbonat arm " 5	23,07	27,40	0,74	10,95
" Nr. 6	38,87	22,5	1,37	1,80

¹⁾ „Memorias de la Comision del Mapa Geologica de España, Provincia de Huelva“, Band II, SS. 184, 225.

Die Analyse einer Schiffsladung von Mangan-Carbonat durch Edward Riley gab folgende Resultate:

Kieselerde	10,85	Schwefel	0,60
Thonerde	0,35	Phosphorsäure	0,22
Ferri-Oxyd	1,95	Arsenige Säure	0,03
Ferro-Oxyd	1,35	Kupferoxyd	0,02
Manganoxyd	49,48	Zinkoxyd	. Spuren
Kalk	2,87	Kohlensäure	29,88
Magnesia	0,51	Gebundenes Wasser	1,54
Eisen	0,52	Gesammtmenge	100,17

Der Procentsatz an metallischem Mangan war 38,33; Röstverlust des rohen Erzes (im Laboratorium) 23,21 Procent; Procentsatz des metallischen Mangans im gerösteten Erze 49,60. In der Praxis schwankt der Röstverlust je nach dem Gehalte an Kohlensäure und Schwefel zwischen 20 und 30 Procent.

Außer den oben angeführten Erwägungen haben folgende Beobachtungen Bezug auf die Art und Weise der Entstehung der Lager: Analysen der Grubenwässer zeigen, dass sie neben großen Mengen von Mangan- und Eisensulfaten auch Schwefelsäure enthalten, und diese Thatsache scheint auf die Natur der Zersetzung des Thonschiefers hinzudeuten. Die im Thonschiefer enthaltene Kieselsäure hat sich größtentheils mit den Manganverbindungen, welche die Silicate (und Carbonate) bilden, verbunden und hat sich theilweise in Form von „Peñon“, einem Gemenge von Quarz, Jaspis etc. abgeschieden, welches stets beträchtliche Mengen von Eisenkies enthält. Die Thonerde muss durch das Wasser fortgespült worden sein.

Die Lösungen, welche die Veränderungen verursachen, müssen ohne Zweifel von Oben gekommen sein. Die ganze Provinz wimmelt an der Oberfläche von Mangan, Manganhäutchen, schwarzen Färbungen, Dendriten, sogar Geschiebe aus reinem Manganerz kommen überall im Gesteine vor, natürlich in größter Menge in der Nähe der eigentlichen Erzlager. Mangan wurde auch in den die Pyritlager bedeckenden Gesteinen gefunden. Die Häutchen und Färbungen sind, soweit meine Beobachtungen reichen, in größeren Tiefen beträchtlich geringer als an der Oberfläche. Stufen von braungefärbten Schiefen begleiten die Manganlager und bilden bis zu einem gewissen Grade die Verbindungsglieder zwischen den einzelnen Vorkommen in den Reihen. Ueberall lässt sich in den dortigen Gesteinen der Einfluss der Lösungen verfolgen, und nicht selten begleiten kleine, parallele Schichten die Hauptlager, und diese setzen sich in der Regel nicht so weit in die Tiefe fort wie die Hauptmassen. Ja, in einigen Bergwerken fand ich in einer Tiefe von 30m ganz dünne Lager zwischen halbveränderten Schiefen. Sie hatten genau dasselbe Aussehen wie die rothen und licht gefärbten Silicate, ließen sich aber leicht zwischen den Fingern zerbröckeln. Nach meiner Ansicht sind dies neue Carbonate und Silicate im Zustande der Entstehung.

In verhältnissmäßig geringer Tiefe, die in den verschiedenen Bergbauen eine verschiedene ist, werden die Erze plötzlich oder allmählich arm: im Hangenden oder im Liegenden tritt das bisher compacte Erz in Bändern

oder Streifen auf; einige Meter tiefer treten Bänder von Schiefer an Stelle der Manganerz-Bänder, und noch um einige Meter tiefer nimmt werthloser Schiefer den Platz des Erzes ein.

Was in kleinem Maßstabe in einem kleinen Theile der linsenförmigen Massen vorkommt, gilt oft als Regel für das ganze Vorkommen. Erze, welche kurz vorher eine compacte Masse bildeten, zeigen plötzlich große Einschlüsse von Schiefer, welche ihrerseits wieder manchmal Klumpen und Flecken reinen Erzes enthalten. Die Verarmung nimmt jedoch manchmal eine Form an, in welcher ein „Peñon“-Block das keilförmige Ende im Liegenden des Lagers bildet. Unter diesem kommt reiner, oft mehr oder weniger metamorphosirter Thonschiefer vor, der etwas manganhaltig und oft mit Manganlösungen in Gestalt eines weißlichen, seifigen Pulvers bedeckt ist.

Das keilförmige Auslaufen der Lager findet in der Richtung des Streichens sowohl, als in der des Fallens beinahe unabänderlich in synkliner Form statt, und in allen Lagern, die ich untersuchte, fand ich stets die linsenförmige Structur klar und deutlich.

Die aus den Beobachtungen und Analysen in den erwähnten Bergwerken gezogenen Folgerungen gelten auch für alle anderen Mangan-Vorkommen in der Provinz, da die Verhältnisse ähnliche sind.

Zum Schlusse dürfte ein kurzer Abriss der Geschichte der Mangan-Industrie der Provinz Huelva, der sich zum Theile auf Tariu's Werk stützt, am Platze sein.

M. V. Sevoz war der erste Ingenieur, der die Aufmerksamkeit auf die Manganlager der Provinz Huelva lenkte, und unter seiner Leitung wurden verschiedene Bergwerke im Jahre 1853 in Villanueva de los Castillejos eröffnet, um die Pyrolusit- und Psilomelan-Erze, welche an der Oberfläche zutage traten, zu gewinnen. Bald darauf begann Baron de Bache Bergwerke in demselben District, in der Nähe von Alosno anzulegen. Die Qualität erwies sich als eine ausgezeichnete, da die Analysen eines sehr armen Pyrolusits folgende Resultate lieferten:

Feuchtigkeit	1,00
Manganoxyd	97,90
Eisen	0,50
Verlust	0,60
Gesammtmenge	100,00

Der Procentgehalt an metallischem Mangan war daher 61,899 und der von Sauerstoff 36,009. Analysen von mehreren Proben von Psilomelan lieferten folgende Resultate:

Feuchtigkeit	3,00	Baryterde	8,60
Manganoxyd	72,90	Verlust	2,50
Eisenoxyd	4,00	Gesammtmenge	100,00
Kieselerde	9,00		

Infolge der ausgezeichneten Beschaffenheit der Erze machten ausländische Capitalisten den Versuch, die Bergbau zu erwerben und Rieken, Sundheim, Doetsch und Andere wurden zu diesem Zwecke aus Deutschland abgeschickt. Im Jahre 1861 kam es zu einer Ueberproduction, welche im Jahre 1862 zu vermehrter Nachfrage seitens der Consumenten führte. Nichtsdestoweniger nahm der Verbrauch im nächsten Jahre beträchtlich zu, und

mit ihm die Ausfuhr. Das Jahr 1864 zeigte infolge des nordamerikanischen Krieges und der Flaueit des Handels weniger Lebhaftigkeit, bis im Jahre 1865 die Ausfuhr wieder zunahm und im Jahre 1867 eine jährliche Gesamtmenge von 41 050 t Manganerz erreichte. Im Jahre 1868 sanken die Preise, und bis 1871 nahm die Production ab. Zu Ende 1871 hob sich der Preis wieder und Hand in Hand mit demselben die Ausbeute, bis im Jahre 1874 trotz der Thatsache, dass einige der Bergwerke kein Dioxyd mehr lieferten. Im Jahre 1874 wurde der Weldon-Process erfunden, durch welchen das gebrauchte Mangan in großer Menge wiedergewonnen wurde. Nachfragen und Preise sanken plötzlich, und gleichzeitig rentirten sich viele der Bergwerke nicht mehr, da in vielen Fällen Tagbau den kostspieligeren Methoden des Bergbaues unter der Erde weichen musste, man in einigen der Bergwerke in einer Tiefe von 20 bis 30 m mit Wasser zu kämpfen hatte, und in anderen die Erze erschöpft waren. Aus diesen Gründen glaubte man damals, dass es mit der Mangan-Industrie der Provinz Huelva vorüber sei. Der Aufschwung im Jahre 1878 kam daher ganz unerwartet mit der Verwendung des Mangans bei der Stahlfabrication in großem Maßstabe. Es entstand eine sehr lebhaft Nachfrage nach den Erzen, und die Thatsache, dass es nunmehr das Metall war, dessen man hauptsächlich benötigte, und nicht der Sauerstoffgehalt, wie dies früher der Fall war, führte zur Eröffnung mehrerer Bergwerke, die man wegen des geringen Procentsatzes von Dioxyd in den Erzen, die jedoch große Mengen metallischen Mangans enthielten, aufgelassen worden waren. So begann eine zweite Aera. Leider bildete der hohe Procentgehalt an Kieselerde und das Vorhandensein von Phosphor noch immer ein Hinderniss für die allgemeine Verwendung der metallreichen Erze, und mit dem Jahre 1881 begann der Niedergang der zweiten Epoche. Portugal hatte begonnen, reiche Erze aus jungfräulichem Boden zu exportiren, und der Kaukasus, jener Riese unter den Mangan-Producenten, trat ebenfalls seine Herrschaft an. Kleine Partien reichen Erzes (55 Procent Mangan) wurden noch immer exportirt, und in der Provinz selbst fand sich ein Markt bis zu Beginn des Jahres 1890 für oxydische Erze (in Rio Tinto). Der Handel als solcher lag jedoch für nahezu 10 Jahre darnieder.

Dann begann die dritte Epoche. Im Sommer 1893 erfuhr die Firma Sundheim und Doetsch von der bergmännischen Gewinnung von Mangan-Carbonat in dem Bergwerke Las Cabesses in den französischen Pyrenäen und erhielt fast gleichzeitig von dem Chemiker der Compagnie Tharsis, Johnson, Proben von Mangan-Carbonat aus der Provinz, und Offerten von Bergwerken in dessen Besitz.

Ruhig und mit Umsicht wurden alle Bergbaue, welche Carbonate auf den Halden zeigten oder gewinn-

bringend schienen, durch Pacht oder Kauf erworben. Der Röstprocess wurde in Las Cabesses studirt, und Proben wurden nach England und Frankreich geschickt. Man fand, dass dieselben reich an Mangan, aber sehr kieselerdehaltig waren, wobei man mehr als 15% Kieselerde für unzulässig hielt.

Wie nicht anders zu erwarten war, entging die Thätigkeit der Firma Sundheim & Doetsch der Aufmerksamkeit ihrer spanischen Nachbarn nicht, und zwei derselben, Tejero & Guijarro, beeilten sich, sobald sie erfuhren, was vor sich ging, große Mengen von Manganerz in Belgien anzubieten. Dieses Vorgehen hatte zwei Resultate, ein schlechtes und ein gutes. An erster Stelle fand ein Zurückgehen des Preises statt, aber an zweiter der Verbrauch der Silicate auf dem belgischen Markte. Die ersten Schiffsloadungen, welche in Antwerpen ankamen, enthielten hauptsächlich Silicate anstatt der Carbonate, und da die Stahlwerke trotz dem übergroßen Verhältnisse von Kieselerde (25 bis 30%) auf Anregung Alfred Eyben's, des Präsidenten der Antwerpener Société Maritime et Commerciale, des Käufers der Erze, die Erze annahmen und ausschmolzen, wurde zu deren Verwerthung im belgisch-luxemburgischen Becken der Anstoß gegeben.

Der günstige Wechselkurs entschädigte theilweise für den niedrigen Preis, und da von nun an ein Markt für alle geförderten Erze bis herab zu einem Minimum von 26% Mangan gefunden war, stieg die Production rapid, und im Jahre 1899 erreichte die Ausfuhr ein Maximum von 138 419 t.

Folgende statistische Tabelle zeigt die Production von Manganerzen in Huelva vom Jahre 1859 bis zum gegenwärtigen Jahre:

Production von Manganerzen in Huelva.

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1859	27 398	1879	4 750
1860		1880	27 572
1861	1 102	1881	4 832
1862	6 400	1882	—
1863	18 266	1883	4 020
1864	20 690	1890	4 720
1865	24 292	1891	3 884
1866	31 371	1892	10 410
1867	41 050	1893	6 394
1868	35 306	1894	7 321
1869	20 646	1895	33 353
1870	17 102	1896	90 821
1871	24 297	1897	103 267
1872	27 055	1898	138 062
1873	15 510	1899	138 419
1874	25 588	1900	129 915
1875	13 350	Gesamtmenge . 1 107 897	
1876	6 973	1901 bis 31. October . 72 832	
1877	7 295	Gesamtmenge 1 180 729	
1878	36 475		

W.