

Einige Bemerkungen über die Entstehung von Magnesit- und Sideritlagerstätten.

Von H. Leitmeier, Wien.

In seiner Monographie des steirischen Erzberges schreibt K. A. Redlich¹⁾ auf Seite 43:

„Die Lagerstättenkunde arbeitet noch tastend an ihrem Fortschritte, denn es müssen nicht allein geologische, sondern auch chemische Fragen gelöst werden. Selten sind Fähigkeiten, das Problem nach beiden Richtungen zu erklären, dem einzelnen gegeben; es sieht mancher durch die eigene Brille, ohne Argumente des anderen genügend zu berücksichtigen. Von so zwiefachem Standpunkt sieht jedes Ding anders aus, doch glaube ich, daß sich die Theorie vor allem der Naturbeobachtung anschließen muß und nicht ergebnislosen Laboratoriumsversuchen. Diese leiden an dem grundsätzlichen Mangel, in Tagen oder Wochen das schaffen zu wollen, wozu die Natur unermessbare Zeiträume gebraucht hat. Und selbst wenn es dem Mineralsynthetiker gelungen wäre, die hier in Frage kommenden Produkte sicher — nicht als Zufallsbildungen — darzustellen, bleibt es noch immer zweifelhaft, ob seine Methode die einzig mögliche ist und schablonenhaft auf alle natürlichen Vorkommen anwendbar ist. Ich werde auf die Arbeit H. Leitmeiers: ‚Zur Kenntnis der Karbonate‘ an anderer Stelle zurückkommen. (L. V. Nr. 103 a.)²⁾

In der in Frage kommenden Arbeit³⁾ wies ich nach, daß die sämtlichen Versuche zur Dolomitbildung, die Klement,⁴⁾ Linck,⁵⁾ K. Schmidt,⁶⁾ Spangenberg⁷⁾ und der Ver-

¹⁾ K. A. Redlich, Der Steirische Erzberg, Separatabdruck aus Mitteil. d. Geol. Ges., Wien 1916, Bd. 9.

²⁾ Das Literaturverzeichnis stimmt leider sehr oft mit den Nummern im Texte nicht überein.

³⁾ H. Leitmeier, N. Jahrb. f. Min. etc. 1916, 40. Beilagebd. 655.

⁴⁾ C. Klement, Bull. d. l. Soc. Belg. d. Géol. 1899, 8, 219 und Tschermak, Min. petrogr. Mitteil. 1895.

⁵⁾ G. Linck, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1909, 61. Monatsber. 250.

⁶⁾ K. Schmidt, Inauguraldiss. Über Mischsalze von Kalzium-Magnesiumkarbonat, Jena 1918.

⁷⁾ K. Spangenberg, Zeitschr. f. Kryst. etc. 1913, 52, 529.

fasser dieser Zeilen ausgeführt haben, nur zu dem Schlusse führen können, daß keine der Synthesen mit positiven oder negativen Resultaten klar den Weg gezeigt hat, wie sich Dolomit gebildet hat, oder daß durch sie das Rätsel der Dolomitbildung gelöst sei. Ich kam zu dem Schlusse, daß bis jetzt die Deutung der Klement'schen Versuche die richtigste sein dürfte: Im Meerwasser haben sich dolomitartige Produkte gebildet, die dem Dolomit in der chemischen Zusammensetzung ähnlich sind — selbst aber nicht Dolomit sind^a — die sich später durch Umkristallisieren, über welchen Prozeß wir noch im unklaren sind, in den kristallisierten Dolomit umwandeln. Die Bildungsbedingungen für derartige Mischsalze, wie sie Klement, Linck, Schmidt und Spangenberg dargestellt und untersucht haben, sind im Meerwasser gegeben. Diese Salze bilden sich durch Einwirkung von Magnesiumsalzlösungen auf vorgebildetes Kalziumkarbonat, also durch einen Umwandlungsvorgang, der, dank den sorgfältigen Untersuchungen der vier genannten Forscher, auch in bezug auf seinen Chemismus ziemlich klar erscheint.

Auf die Möglichkeit der Dolomitbildung durch Umwandlung von Mischsalzen im Sinne Klements hatte auch W. Meigen^b) in einem Referat hingewiesen.

Bei der Zusammenfassung der Ansichten über die Bildung des kristallisierten Magnesites habe ich auch die von Redlich zu wiederholten Malen dargelegte Ansicht besprochen, Magnesit habe sich aus Kalzit durch Einwirkung von Magnesiumkarbonat enthaltenden Wässern so gebildet, daß als Zwischenstufe Dolomit entstand. Ich wies nun in der in Frage kommenden Arbeit darauf hin, daß mir vom Standpunkte des Chemikers eine direkte Bildung des Magnesites aus Kalzit — ohne Dolomit als Zwischenstufe — wahrscheinlicher scheine und sagte dann in bezug auf Redlich's Hypothese:

„Die hier angestellten Überlegungen sollen aber in keiner Weise Redlich's Theorie als solche unwahrscheinlich hinstellen, sie sollen nur zeigen, daß auch ein anderer Weg zur Erklärung der Magnesitbildung möglich ist.“ (l. c., S. 675.)

Ich wies dann weiter darauf hin, daß bei einer Reihe von Experimentaluntersuchungen mir die Anwendbarkeit des

^a) W. Meigen, Geol. Rundsch. 1910, 1, 126.

Nernstschen Prinzipes,⁹⁾ die ja auch den Redlichschen Vorstellungen zugrunde liegen muß — denn um Reaktionsgleichungen, wie sie Redlich gibt, handelt es sich ja bei seiner schematischen Darstellung des Prozesses der Bildung des Magnesits aus Kalzit nicht — noch nicht sicher erscheinend. Überhaupt dürfte das Nernstsche Prinzip für zwei Salze, die ein Doppelsalz bilden, unanwendbar sein.

Ich wies dann weiter darauf hin, daß eine marine Magnesitbildung — gleich der Dolomitbildung — durchaus nicht unmöglich sei und kam zu folgendem Schlusse (S. 677):

„Ob man sich diesen Vorgang (der Magnesitbildung überhaupt), gleich wie es viele für den Dolomit annehmen, durch Einwirkung von wasserlöslichen Magnesiasalzen auf vorgebildetes Kalziumkarbonat und allmähliches Ersetzen des Kalziums durch das Magnesium und nachträgliche Umkristallisierung dieser Bildungen vorstellt, oder ob eine direkte Entstehung des Magnesiumkarbonats, das dann seinerseits zu Magnesit (diese Umwandlung wäre analog der Umkristallisierung der dolomitähnlichen Mischsalze zu Dolomit, wie sie oben erwähnt ist) umkristallisiert wird, wahrscheinlicher ist, ist eine Frage, die heute noch nicht beantwortet werden kann. Wahrscheinlicher scheint mir das letztere und das chemisch-genetische Verhalten des Magnesiumkarbonats spricht dafür.“

An einer anderen Stelle¹⁰⁾ sagte ich über Redlichs Magnesitheorie:

„Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß an der Richtigkeit der Naturbeobachtungen Redlichs nicht im mindesten gezweifelt wird. Es liegt hier eben ein Fall vor, bei dem Naturbeobachtungen auf Verhältnisse schließen lassen, die durch die Chemie nicht erklärt werden. Dieser Widerspruch ist sicher nur ein scheinbarer, aber wir sind heute nicht imstande, ihn in befriedigender Weise zu lösen.“

⁹⁾ Das Nernstsche Prinzip besagt: Wenn die konzentrierte Lösung eines Salzes auf ein festes Salz mit gemeinschaftlichem Ion (in unserem Falle die Kohlensäure) einwirkt, das leichter löslich ist, als das dermalen in Lösung befindliche Salz, so wird sich das schwerer lösliche Salz ausscheiden und leichter lösliches Salz aufgelöst werden. Dieses Gesetz hat Gültigkeit, wenn zwischen den Löslichkeiten der beiden Salze keine allzu großen Differenzen bestehen.

¹⁰⁾ H. Leitmeier, Tschermaks Min. petogr. Mitteil. 1916, 33, 101.

Gegen diese meine Ausführungen glaubte nun K. A. Redlich durch die oben angeführten Worte Stellung nehmen zu sollen.

Im einleitenden Satze betont Redlich, daß zum Fortschritte der Lagerstättenkunde auch chemische Fragen gelöst werden müssen. Darin wird ihm gewiß jedermann gerne beipflichten. Aber wie stellt sich Redlich die Lösung chemischer Fragen vor, wenn die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen gar nicht oder nur ganz untergeordnet zur Aufstellung einer Theorie herangezogen werden dürfen, wie er weiter unten anführt? Chemische Fragen können doch nicht durch geologische Beobachtungen gelöst werden. Und wenn geologische Beobachtung und das Ergebnis von Laboratoriumsversuchen nicht übereinstimmen, dann muß ebensowohl in der Natur, wie im Laboratorium weiter gearbeitet werden, denn wenn man weiß, auf welcher Seite der Fehler liegt, dann ist ja die Unstimmigkeit sehr oft schon behoben.

Daß auf dem Gebiete der Lagerstättenlehre noch verhältnismäßig selten zur Klärung der Fragen experimentelle Untersuchungen herangezogen worden sind, ist leider Tatsache. Die Ursachen liegen wohl zumeist in den großen Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind. Dann ist aber in der Lagerstättenlehre viel mit Begriffen gearbeitet worden, die unerklärte Vorgänge einfach mit einem Worte bezeichnen statt zu erklären. Ein Musterbeispiel ist das oft und oft gebrauchte Wort *Metasomatose*. Manche, die sich mit dem Studium von Erzlagern beschäftigen, glauben dadurch, daß sie den Beweis erbracht zu haben meinen, eine Lagerstätte sei metasomatisch, die Genesis erklärt zu haben. Über den Vorgang dieser sogenannten Metasomatose haben wir aber fast niemals einen klaren Begriff. Bevor hier nicht chemisch-genetische Versuche in eingehendster Weise gemacht sein werden, wird kaum durch Naturbeobachtungen größere Klarheit in die Verhältnisse gebracht werden können.

Es ist deshalb freudig zu begrüßen, daß in neuerer Zeit der Lagerstättenlehre auch Chemiker ihre Aufmerksamkeit schenken und experimentelle Untersuchungen anstellen, denn mit Analysen allein ist es hier nicht getan.

Ich muß mich dann aber dagegen verwahren, daß meine Laboratoriumsversuche über die Dolomit- und Magnesitbildung

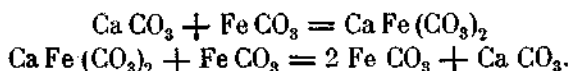
ergebnislos genannt werden, ergebnislos für die Verhältnisse in der Natur, wie dies Redlich getan hat. Dies gilt selbstverständlich, und wohl noch in erhöhtem Maße, für die Versuche von Klement, Linck, Schmidt und Spangenberg, auf die sich meine Untersuchungen ja teilweise stützen und die mit meinen eigenen Versuchen, die unabhängig von ihnen ausgeführt worden sind, vollständig übereinstimmen, wenn auch ihre Ergebnisse manchmal von anderen nicht ganz richtig gedeutet worden sind. Diese Versuche sind ganz und gar nicht ergebnislos gewesen für die Vorgänge bei der Dolomitbildung und Magnesitbildung in der Natur, wenn auch das den meisten von ihnen vorgeschwebte Ziel, Dolomit auf einem in der Natur möglichen Wege darzustellen, nicht erreicht worden ist. Es ist eine in der Entwicklung der physikalisch-chemischen Mineralogie und überhaupt in allen Wissenszweigen, denen Experimentalforschung wesentliche Stütze ist, oft und oft beobachtete Tatsache, daß gerade der negative Erfolg eines Experimentes für die Lösung der betreffenden Frage von großer Wichtigkeit war — eigentlich eine Tatsache, die bei logischem Gedankengang als selbstverständlich erkannt werden muß.

Ich muß mich nun auch gegen den Vorwurf, bei den Schlüssen aus meinen und anderer Experimentalergebnissen einseitig vorgegangen zu sein, die Naturbeobachtung außer acht gelassen zu haben, verwahren. So habe ich doch zum Beispiel die Schlüsse, die aus der Darstellung des Dolomits nach dem Vorgehen Spangenbergs gezogen worden sind, deshalb als unwahrscheinlich hingestellt, weil die Versuchsanordnung Spangenbergs — die hohe Temperatur, die er bei seinen Versuchen anwandte — in der Natur niemals verwirklicht erscheint und sich bei niederen Temperaturen andere Produkte (eben das Mischsalz, aus dem nach Klement, Meigen und mir dann Dolomit werden kann) bilden. Ich habe mich im Gegenteil bemüht, den Naturbeobachtungen soweit als nur möglich Rechnung zu tragen.

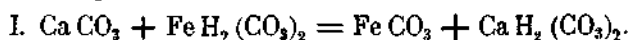
Weit eher liegt die Sache umgekehrt. Redlich arbeitet mit chemischen Vorgängen, die oft unwahrscheinlich sind. Zum Beweise führe ich seine Theorie über die Sideritbildungen, die er des öfteren, und auch in seiner Monographie des Erzberges (S. 36 ff.), in der er mir den oben zitierten Einwurf von der

eigenen Brille und den ergebnislosen Laboratoriumsversuchen macht, an.

Redlich stellt sich die Bildung des Siderits zunächst (1905) nach folgender schematischer Gleichung dar:



Später spricht sich Redlich für die in der Aufeinanderfolge der Bildungen gerade umgekehrte Reihenfolge aus. Er ist der Ansicht, daß in reinem, fast ganz eisen- und magnesiafreiem Kalk eisenreiche, magnesiaarme Lösungen eindringen und daß nun der Umbildungsprozeß nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



So bildet sich der Siderit; ein Teil der vorhandenen Magnesiumsalze (wieso sind nun die auf einmal vorhanden, nachdem ausdrücklich der Kalk und die eindringende Lösung als magnesiaarm angenommen wurden?) wird von ihm aufgenommen. Dann geht unter Zugrundelegung des Vorganges:

II. $\text{Ca H}_2 (\text{CO}_3)_2 + \text{Fe H}_2 (\text{CO}_3)_2 = \text{Ca Fe (CO}_3)_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$, die Bildung des Doppelsalzes $\text{CaFe(CO}_3)_2$, das Redlich Ankerit nennt, vor sich.

Diese Reaktionsgleichungen sind unmöglich. Wenn Eisenkarbonat (ob Bikarbonat oder Karbonat, sei hier nicht weiter erläutert, da wir über Konzentrationsbedingungen von Karbonat und Bikarbonat der betreffenden Ca-, Mg-, Fe-Salze wenig wissen) in kohlensäurereicher Lösung auf CaCO_3 eindringt, so wird sich ja vielleicht das entsprechende Doppelsalz bilden können. Doch wissen wir über dessen Bildungsbedingungen so wenig, daß eine derartige Frage kaum heute schon verhandelt werden kann, zumal ja dieses Doppelsalz in der Natur in reinem Zustande niemals vorkommt.

W. Diesel¹¹⁾ hat gezeigt, daß man sphärolithische Mischsalze auch von Eisenkarbonat und Kalziumkarbonat erhalten kann, die sich den Kalzium-Magnesiumkarbonat-Mischsalzen K. Schmidts (l. c.) vergleichen lassen. Schlüsse auf Vorgänge in der Natur können dermalen aus diesen interessanten Versuchen aber nicht gezogen werden.

Im übrigen sind Erklärungen der Sideritbildung im großen.

¹¹⁾ W. Diesel, Zeitschr. f. Kryst. etc. 1911, 49, 250.

wie sie Redlich annimmt, durchaus nichts Neues. So kann man in G. Bischofs¹²⁾ Lehrbuch der Geologie, Band II, auf S. 154 lesen:

„Haben Gewässer in einer Spalte oder in einem Drusenraum Kalkspat abgesetzt und kommen in dieselben später Gewässer, die kohlensaures Eisenoxydul enthalten: so wird jener fortgeführt und dieses abgesetzt. Diese Gewässer können gleichwohl neben dem kohlensauren Eisenoxydul kohlensauren Kalk enthalten, und doch wird der Austausch erfolgen; denn die halbgebundene Kohlensäure im Eisenoxydulbikarbonat ergreift den Kalkspat und löst ihn auf, während sich jenes als einfach kohlensaures Eisenoxydul abscheidet. Die Verdrängung des kohlensauren Kalkes durch kohlensaures Eisenoxydul scheint eine große geologische Bedeutung zu haben, indem manche Lager des letzteren auf diese Weise entstanden sein mögen.“

Für die Sideritbildung des Erzberges erscheint die Umwandlung des Kalkes in Siderit auf Grund zahlreicher Beobachtungen immerhin wahrscheinlich. Auf sie hat ja auch H. Höfer aufmerksam gemacht.

Ob und wie diese Umbildung in der von Bischof angegebenen Weise vor sich geht oder nicht, das ist eine offene Frage.

Zusammenfassend bemerke ich zum Schlusse:

Dolomit kann sich dadurch, daß zuerst ein Mischsalz, wie es Klement, Linck, Spangenberg und Schmidt dargestellt haben, entsteht, das später zu Dolomit umkristallisiert, bilden.

Darauf habe ich K. A. Redlich bereits einmal aufmerksam gemacht¹³⁾, und er hat diese meine Ansicht auch angenommen.

Magnesit in seiner kristallisierten Form kann sich durch Umwandlung aus Kalkspat bilden; dafür spricht die häufige Umwandlung von Crinoideenresten zu Magnesit, die Redlich beschrieb. Gegen diese Bildung spricht aber das chemische

¹²⁾ G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. physik. Geol. Bonn 1864.

¹³⁾ K. A. Redlich und O. Großpietsch. Die Genesis der kristallinen Magnesite und Siderite. Zeitschr. f. prakt. Geol. 21. 90 (1913). Siehe auch: Der Carbonzug der Veitsch und die in ihm enthaltenen Magnesite; Festgabe, überreicht von der Wiener mineralog. Gesellsch. (1913) (anlässlich des Naturforschertages).

Verhalten des Magnesiumkarbonates. Hier herrschen also Gegensätze, die erst aufgeklärt werden müssen. Die Bildung des Magnesites aus Kalkspat über Dolomit als Zwischenstufe ist unwahrscheinlich, zumindest vom Standpunkt des Chemikers.

Direkte Bildung von Magnesit, Magnesitbildung aus dem Meerwasser, indem sich zuerst eine wasserhaltige Form des Magnesiumkarbonates bildet (ähnlich wie ich es für die Dolomitbildung annehme), liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit.

So stellen sich heute unsere Ansichten über die Bildung dieser Karbonate dar. Das Fortschreiten der Wissenschaft wird auch hier neues Licht bringen, und ob nun die Zukunft die Schlüsse, die ich aus den bis heute bekannten Tatsachen gezogen habe, als richtig oder als falsch erweist, ist für das endgültige Resultat gleichgültig, und nur um dieses handelt es sich. Der Wissenschaft ist daher wenig gedient, etwas als erwiesen anzunehmen, was noch verhältnismäßig so wenig geklärt ist wie die Bildungsweise von Magnesit, Siderit und Dolomit.

Während des Druckes dieser Notiz erschien ein zweiter Angriff Redlichs¹⁴⁾ gegen meine Arbeit zur Kenntnis der Karbonate, auf den ich in der betreffenden Zeitschrift eingehen werde.

Ich habe inzwischen eine Anzahl der oben erwähnten Magnesit-Crinoiden aus der Veitsch analysiert und gefunden, daß sie alle ausnahmslos Dolomit sind. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Verwechslung des Analysenmaterials, eine Ansicht, die nach eingezogenen Erkundigungen auch Herr Professor Redlich teilt.

Es scheint somit eine derartige Umwandlung bis heute nicht erwiesen, da von einem anderen Vorkommen, wo Magnesit-Crinoiden als größte Seltenheit vorkommen sollen, leider kein Kontrollmaterial erhalten werden konnte.

Damit verliert die Redlichsche Theorie ihre beste Stütze. Daraus ergibt sich aber auch, daß die Laboratoriumsversuche bis jetzt zu den Naturbeobachtungen doch nicht so sehr im Gegensatz stehen, wie Redlich und ich angenommen haben.

¹⁴⁾ A. K. Redlich: Zu H. Leitmeiers Artikel: Zur Kenntnis der Carbonate II. Centralbl. f. Min. etc. 1917, 52.