

Schillernde Verwitterung

Untersuchungen zur Sekundärmineralisation auf der Halde des ehemaligen Nickelbergwerks in Sohland/Spree (Sachsen)

Ziel meiner Arbeit war es, die Verwitterungsprozesse näher zu untersuchen, die auf der Halde eines ehemaligen Nickelbergwerks ablaufen. Dies geschah durch die Bestimmung des sekundären Mineralbestandes und den anschließenden Vergleich mit dem primären. In der Arbeit konnte ich außerdem sechs Minerale für die Lokalität Sohland/Spree neu beschreiben: Devillin, Morenosit, Nimit, Retgersit, Nickelbloedit und Natrojarosit.

1 Einleitung und Zielstellung

Über die Verwitterung verschiedener Typen von Minerallagerstätten und Gesteinen existiert bereits eine Fülle von Arbeiten. Die Untersuchungen auf Halden beschränken sich jedoch derzeit weitgehend auf geochemische Vorgänge. Mineralbildende Prozesse und die entstehende Sekundärmineralisation selbst spielen eine untergeordnete Rolle.

Die Zielstellung dieser Arbeit ist, anhand eines konkreten Fallbeispiels die Frage beantworten zu können, inwiefern sich die Prozesse, die bei

der Verwitterung einer Lagerstätte ablaufen, und die, die bei der Verwitterung der entsprechenden Halden stattfinden, unterscheiden. Für die Untersuchungen wurde die Halde des ehemaligen Nickelbergwerks in Sohland an der Spree (Sachsen) ausgewählt. Die primär vorhandene Lagerstätte befindet sich innerhalb einer basischen Intrusion. Nach Prescher handelt es sich um einen „liquidmagmatisch mit hydrothermalen Umlagerungen“ [11] gebildeten Sulfidkörper. Der Bergbau begann dort 1902 und dauerte in Phasen unterschiedlicher Intensität bis 1924 an [15], [8].

Für die Verwitterung von Lagerstätten dieses Typs ist besonders der im Regenwasser gelöste atmosphärische Sauerstoff verantwortlich. Der Prozess wird durch ebenfalls im Regenwasser gelöstes Kohlenstoffdioxid unterstützt. Die kohlensaurigen Wässer sickern langsam in der Lagerstätte nach unten und oxidieren besonders im oberen Bereich die primär vorhandenen Sulfide zu wasserlöslichen Sulfaten. Eisen(II)-sulfid würde dabei zu Eisen(III)-sulfat oxidiert. Dieses ist aber in wässriger Lösung nicht stabil und hydrolysiert zu Schwefelsäure und einem Gemenge verschiedener Eisen(III)-oxide und -hydroxide (Limonit). Aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit verbleibt dieses vorerst an Ort und Stelle und bildet den so genannten Eisernen Hut oder Gossan.

Mit zunehmender Tiefe nimmt das Oxidationspotenzial der Lösungen ab, da sich zum einen die Konzentration der gelösten Salze erhöht, zum anderen der Sauerstoffgehalt der Lösungen abnimmt und der pH-Wert durch Reaktionen mit dem Primärmaterial ansteigt. Als Ergebnis dieser Vorgänge scheiden die Lösungen verschiedene Minerale, wie Malachit oder Chrysokoll, ab. Die Zone, in der dies geschieht, wird als Laugungszone bezeichnet.

Unterhalb des Grundwasserspiegels befindet sich normalerweise die so genannte Zementationszone. Dort herrschen reduzierende Bedingungen, unter denen sich die gelösten

Autor

Max Frenzel,*1988
Bautzen

Schule:
Sächsisches Landesgymnasium
St. Afra zu Meissen

Eingang der Arbeit:
Januar 2008

Zur Veröffentlichung angenommen:
April 2008



edleren Metalle an den Sulfiden der unedleren Metalle abscheiden. Dabei entstehen Minerale wie Covellin, Chalkosin, Kupfer, Argentit, Silber etc. [4].

In einer Halde liegen zwar zunächst die gleichen primären Minerale vor wie in der entsprechenden Lagerstätte, aber es gibt auch Unterschiede. Zum Beispiel ist die Konzentration der Erzminerale auf der Halde viel geringer. Das Material weist auch nicht mehr die entsprechende Ordnung auf, die es in der Lagerstätte hatte, in der bestimmte Minerale auf Grund ihrer Genese nur in bestimmten Bereichen auftreten können. Außerdem erlaubt es das Gefüge einer Halde der Luft, durch viele miteinander verbundene Hohlräume bis in große Tiefe vorzudringen. Das müsste dafür sorgen, dass sich das Oxidationspotenzial der herabsickernden Lösungen mit zunehmender Tiefe anders verhält, als in einer kompakten Lagerstätte.

Die genannten Unterschiede lassen erwarten, dass auch die Sekundärmineralisation entsprechende Unterschiede gegenüber der einer Lagerstätte aufweist. Eine Untersuchung derselben sollte daher zunächst in Gestalt einer Bestandsaufnahme erfolgen. Durch einen Vergleich zur zu erwartenden Mineralisation in der Lagerstätte, wie sie oben beschrieben wurde, können dann Unterschiede festgestellt werden.

2 Material und Methoden

2.1 Die Halde

Die Gemeinde Sohland an der Spree befindet sich im Osten Sachsens südlich von Bautzen an der deutsch-tschechischen Grenze. Die genaue Lage der Halde in Sohland selbst kann Abb. 1 entnommen werden.

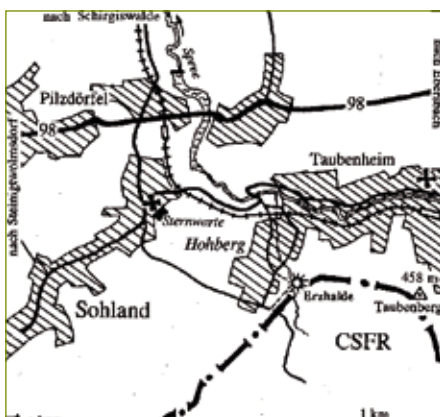


Abb. 1: Genaue Lage der Erzhalde in Sohland/Spree. (aus [16])



Abb. 2: Blick über die Halde nach Südosten. Im Vordergrund der durch die Abtragung entstandene Anriss.

Sie befindet sich ca. 0,5 km nordöstlich des alten Hohberger Grenzübergangs zur Tschechischen Republik direkt an der Grenze.

Der größte Teil ist mit Birken und vereinzelt mit Kiefern bewachsen, zwischen denen noch Haldenmaterial sichtbar ist. Im Südwesten der Halde, auf tschechischer Seite, wurde durch bauliche Aktivitäten in jüngerer Zeit Abraum abgetragen, sodass auf einer Fläche von ca. 1000 m² das Haldeninnere aufgeschlossen und gute Möglichkeiten zur Entnahme von Mineralproben geschaffen wurden (s. Abb. 2). Wegen der günstigen Aufschlussbedingungen wurden dort auch alle Proben entnommen.

Bei der Probennahme waren in Bezug auf die Sekundärmineralisation mehrere Dinge auffällig: Man kann nach optischen Merkmalen zunächst grob in zwei Typen von Mineralparagenesen unterscheiden: Da ist einmal der an Stellen besonders großer Konzentration von Erzmineralen zu beobachtende Typ (Typ I).

Dieser fällt besonders durch den großen Eisengehalt und seine kompakte Ausbildung auf – das Haldenmaterial ist hier durch die eisenhaltigen Minerale zu einer kompakten Masse verkittet. Auf der anderen Seite steht der hauptsächlich an nicht oder nur in sehr geringem Maße erhaltene Material (Nebengestein/Gangart) gebundene Typ (Typ II), der besonders durch glasige, seltener auch kristalline, blaue bis grüne Beläge hervorsteht, wobei an allen Proben Calcit primär vorhanden war. (Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Mineralphasen findet sich zusammen mit den Ergebnissen der Analysen in Tab. 2).

Es fiel zudem auf, dass die Mineralisation vom Typ II erst ab einer Tiefe von 1 bis 2 Metern innerhalb der Halde auftritt, wohingegen Typ I oft unmittelbar an der Oberfläche der Halde beginnt und sich dann nach unten erstreckt. Dabei ist aber aufgrund der Aufschlussbedingungen nicht klar, wie weit: in jedem Fall mindestens bis zu einer Tiefe von 2 Metern.

Die Proben wurden je nach Typ-Zugehörigkeit I-1, I-2, ... bzw. II-1, II-2, ... durchnummeriert. Probennahmen fanden im August und Oktober 2006 statt. Außerdem wurden auch aus dem Bergwerk stammende Proben der Mineralogischen Sammlung des Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden (MMG) (Teil der Staatlichen Naturhistorischen Sammlungen Dresden) zu den Untersuchungen herangezogen. In ihrer Mineralisation ähneln sie eher Typ I.

2.2 Methoden zur Untersuchung der Sekundärmineralisation

Die bereits in 2.1. und Tab. 2 (S. 32) gegebene Beschreibung der unterschiedlichen Mineralphasen und Proben wurde mit Hilfe eines Stereomikroskops bei 6,5- bis 50-facher Vergrößerung vorgenommen. Zur Bestimmung der auf diese Weise unterscheidbaren einzelnen Minerale erfolgten kristallographische Untersuchungen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) und Elementanalysen mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX → Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Bei der XRD wurde ein Siemens Diffraktometer D 5000 verwendet. Die Umsetzung der aufgenommenen Daten in ein $2-\theta/I$ -Diagramm geschah mit dem Programm DIFFRAC Plus der Firma Bruker AXS. Zur Auswertung wurde das aufgenommene Diffraktogramm mit bereits vorhandenen verglichen. Dies geschah durch das Programm EVA unter Verwendung der ICDD-Datenbank (PDF-2 Version 2005; ICDD – International Centre for Diffraction Data).

Zur Analyse mittels EDX wurden ein Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ EVO 50 der Firma Zeiss und ein Detektor der Firma Bruker AXS verwendet. Die Auswertung der aufgenommenen Daten geschah mit der Software Quantax 400 von Bruker AXS. Außerdem wurden Sekundärelektronenbilder der untersuchten Stellen aufgenommen, um die Morphologie der entsprechenden Minerale besser erfassen zu können.

Es wurden darüber hinaus mittels pH-Teststreifen (Firma: Macherey-Nagel; Messbereich: 1 – 14; Genauigkeit: $\pm 0,5$) Messungen des pH-Wertes an den Stellen der Probenahme vorgenommen und einzelne Proben vor XRD und EDX qualitativen nasschemischen Voruntersu-

chungen auf Eisen(III)-, Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Sulfat- und Carbonationen unterzogen.

3 Ergebnisse

Die Auswertung der gewonnenen Daten erfolgte für jedes Mineral bzw. jede abgrenzbare Phase einzeln. Eine Darstellung dessen würde jedoch den Rahmen dieses Artikels sprengen. Um die Vorgehensweise dennoch zu verdeutlichen, soll sie anhand eines repräsentativen

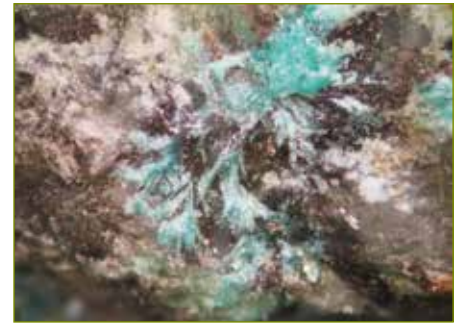


Abb. 3: Blaue, radialstrahlige Kristallaggregate auf Mikrobrommatrix (Probe II-3; Ausschnittbreite: 2,5 mm)

Element	Serie	[Gew.-%]	[norm. Gew.-%]	[norm. At.-%]	Oxid	[Gew.-%]
Magnesium	K-Serie	1,5	1,5	1,5	MgO	3,0
Aluminium	K-Serie	3,4	3,5	3,0	Al ₂ O ₃	7,6
Silizium	K-Serie	10,0	10,0	8,7	SiO ₂	26,0
Schwefel	K-Serie	6,9	7,0	5,2	SO ₃	20,0
Kalzium	K-Serie	3,2	3,0	1,9	CaO	5,4
Eisen	K-Serie	0,4	0,5	0,2	Fe ₂ O ₃	0,8
Nickel	K-Serie	3,9	4,0	1,6	NiO	5,8
Kupfer	K-Serie	21,0	22,0	8,0	CuO	31,0
Sauerstoff	K-Serie	47,0	48,0	70,0		15,0
	Summe:	97,0	100,0	100,0		

Tab. 1: Ergebnisse der EDX der strahligen Kristallaggregate auf Probe II-3.

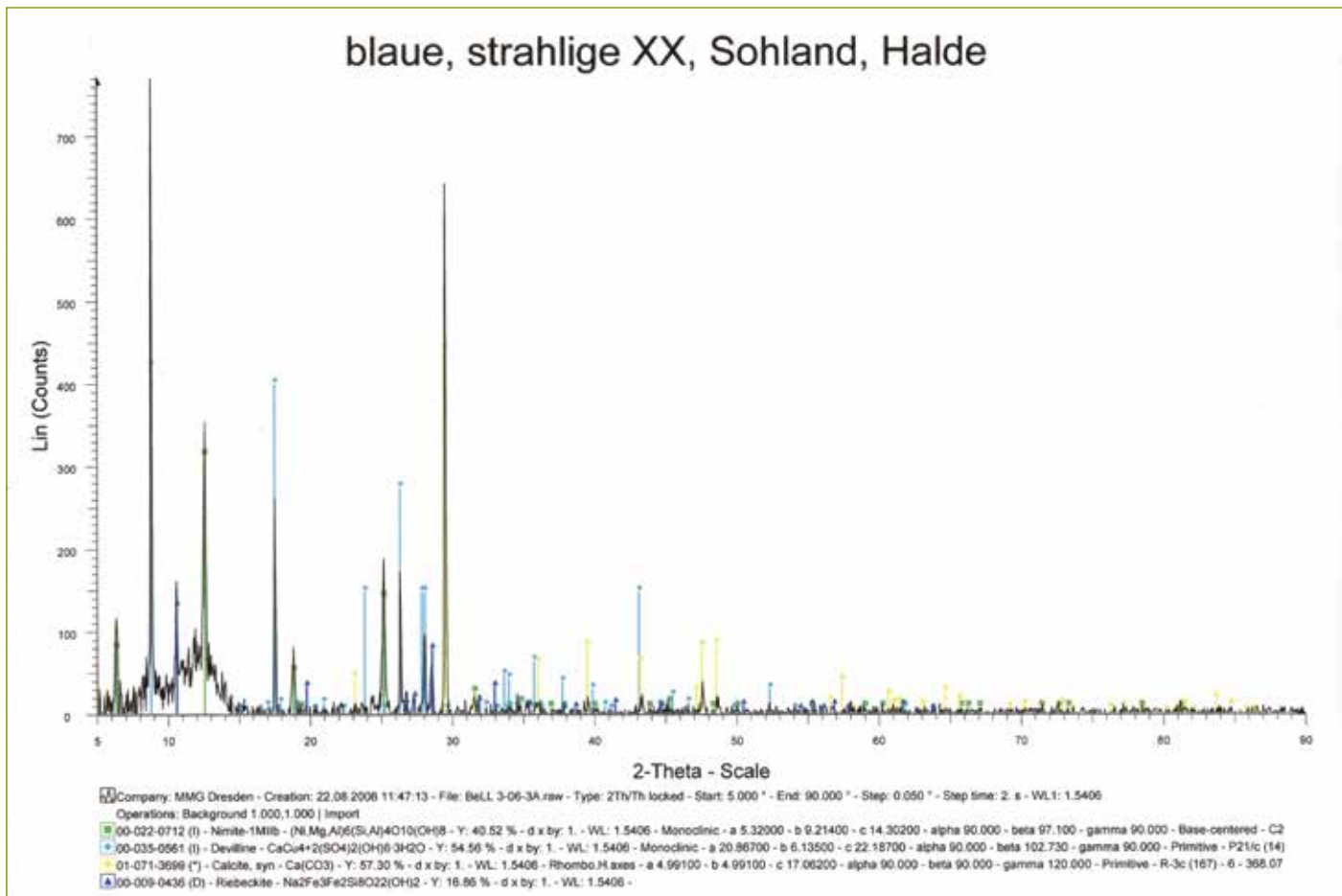


Abb. 4: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der blauen, strahligen Kristalle (Probe II-3). Eingetragen sind ideale Peaks von Devillin: hellblau, Nimit: grün, Calcit: gelb; Riebeckit: dunkelblau

Beispiels erläutert werden: den blauen, strahligen Kristallaggregaten auf Probe II-3 (s. Abb. 3).

Die Messung des pH-Werts ergab $8,0 \pm 0,5$. Nasschemische Analysen konnten nicht vorgenommen werden, da zu wenig Probenmaterial vorlag.

Bei der XRD ergab sich ein Diagramm mit Peaks von (nach abnehmender Intensität des höchsten Peaks): Devillin, Calcit, Nimit und Riebeckit (s. Abb. 4). Calcit und Riebeckit sind Primärminerale. Nimit tauchte oft bei den Analysen des Typs II mit XRD auf. Von den physikalischen Eigenschaften und der Morphologie her [3], [5], müsste es sich bei

dem untersuchten Mineral jedoch um Devillin handeln. Das Vorhandensein der anderen Minerale in der Probe ist vermutlich auf Probleme bei der Präparation zurückzuführen: aufgrund der geringen vorhandenen Mengen von Devillin gelangten auch Bruchstücke des umliegenden Materials in die Probe.

Um die entsprechende Mineralphase unter dem REM wieder zu finden, wurde von dem vorbereiteten Probenstück zunächst eine Skizze angefertigt. Das Ergebnis der EDX für das vermeintliche Devillinaggregat ist Tab. 1 zu entnehmen. Für eine genaue und exakte Analyse wären perfekt ebene Proben notwendig gewesen. Da es sich jedoch bei allen Proben um sog. „raue“ Proben handelte, sind die Ergebnisse eher Schätzungen. Die Auswertungssoftware rechnet die Unebenheiten jedoch nicht mit ein und gibt daher Werte mit bis zu 7 geltenden Ziffern aus. Diese wurden hier gerundet. Vergleichsmessungen an Gipskristallen ergaben eine Genauigkeit von ca. 2 geltenden Ziffern, die den vorgenommenen Rundungen zugrunde gelegt wurde. Für Werte kleiner 1 wurde 1 als geltende Ziffer angenommen.

Vergleicht man die mit EDX erhaltenen Werte mit der idealen Zusammensetzung von

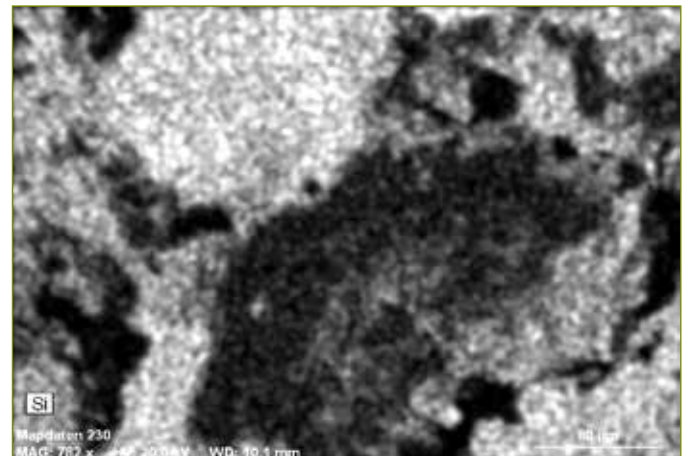
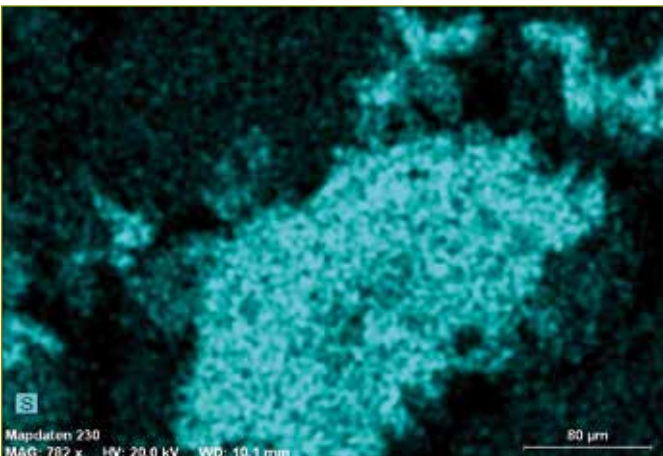
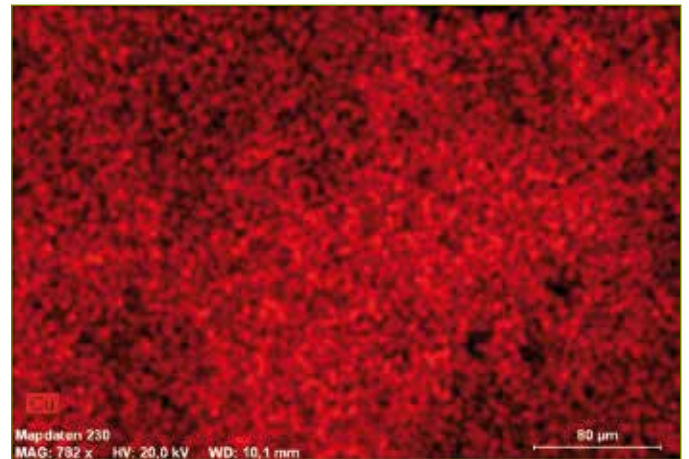
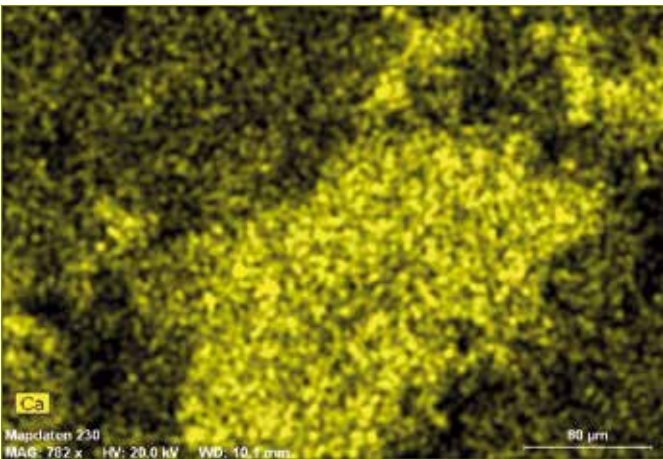
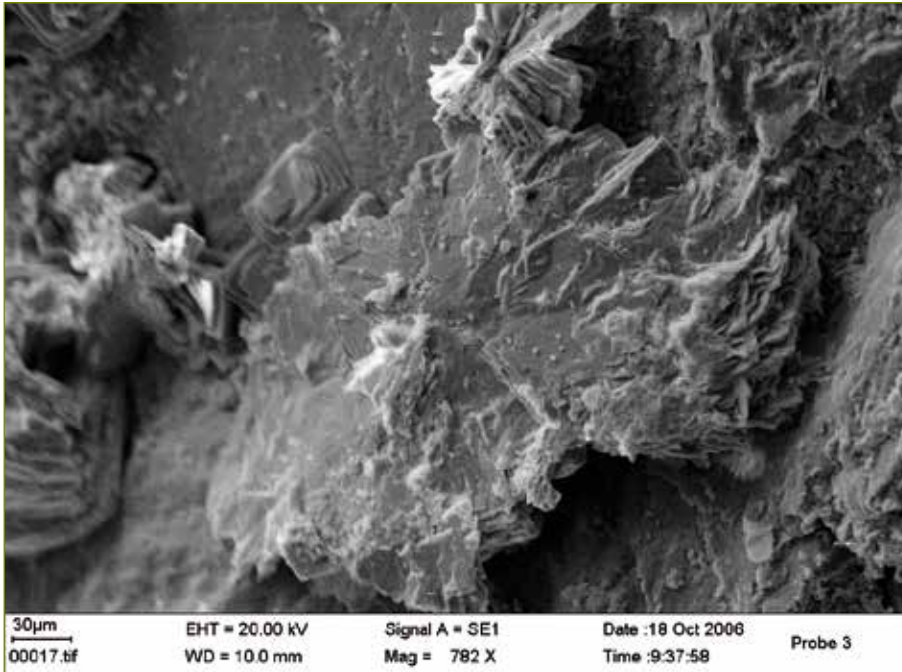


Abb. 5: Sekundärelektronenbild der blauen, strahligen Kristallaggregate (Probe II-3) und Elementmappings. (Gelb – Ca, Rot – Cu, Hellblau – S, Grau – Si).

Devillin – $\text{CaCu}_4[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (die Schreibweise der Mineralformeln in dieser Arbeit folgt [13]) – so fällt zunächst auf, dass das Verhältnis von Kupfer- zu Calciumionen mit dem in dieser Formel ungefähr übereinstimmt. Auch der Schwefelgehalt stimmt ungefähr, ist sogar etwas höher als der Erwartungswert. Es sind jedoch auch bedeutende Beimengungen anderer Elemente vorhanden – besonders von Silizium, Aluminium Magnesium und Nickel, darüber hinaus etwas Eisen. Das Gerät besitzt ein Auflösungsvermögen von ca. 1 – 2 μm [14]. Das Aggregat ist jedoch sehr viel größer als der Anregungsbereich des Elektronenstrahls (s. Abb. 5). Es muss daher angenommen werden, dass das untersuchte Aggregat nicht vollständig aus Devillin besteht, sondern auch Beimengungen von hauptsächlich Nimit enthält.

Um genauer zu untersuchen, an welche Phase welche Elemente gebunden sind, wurden Mappings für die Elemente Al, Ca, Cu, Fe, Ni, O, S und Si aufgenommen. Diese ergaben, dass besonders die Elemente Calcium und Schwefel an das Aggregat gebunden und in der Umgebung kaum vorhanden sind. Auch Kupfer zeigte eine leichte Gebundenheit an das Aggregat. Silizium dagegen war in der Umgebung sehr viel höher konzentriert als im Bereich des Aggregats (s. Abb. 5a – 5d).

Von der Morphologie her handelte es sich bei den Aggregaten zunächst um wirrstrahlige Verwachsungen von tafeligen Kristallen, die, wenn extrem dünn, oft auch leicht gebogen waren. Dieses Erscheinungsbild passt ebenfalls sehr gut zu Devillin. [7]

Es kann also mit großer Sicherheit gesagt werden, dass es sich bei den beobachteten blauen, strahligen Aggregaten auf Probe II-3 um Devillin handelt und dass auf anderen Proben beobachtete, analoge Phasen mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls so zu identifizieren sind.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller Analysen kann Tab. 2 entnommen werden. Minerale, deren Nachweis mit XRD unsicher war, sind entsprechend eingeklammert. Die Untersuchung der bis maximal 50 μm großen, schwarzen Aggregate, die sowohl bei zu Typ I, als auch zu Typ II gehörenden Proben auftauchten, erfolgte aufgrund von Materialmangel nur an Probe II-3 mittels EDX. Sie sind deshalb unter Typ I nicht aufgeführt.

4 Diskussion

4.1 Typ I

Die Analysen haben gezeigt, dass es sich bei der Mineralisation vom Typ I vorrangig um Eisen(III)-oxide und -hydroxide handelt. Daneben kommen leicht und schwer lösliche Sulfate in Form von Gips und Morenosit vor.

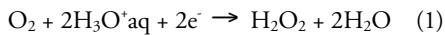
Die wichtigsten primär vorhandenen Erzminerale sind Pyrrhotin, Pentlandit und Chalkopyrit. Andere Minerale, die dieselben Elemente enthalten, sind vorhanden [8], sollen aber hier nicht näher beleuchtet werden. Erzminerale, die andere Metalle als Fe, Ni und Cu enthalten, kommen ebenfalls vor (Gold, Sperryolith usw.), aber in so geringen Mengen [6], [10], dass zugehörige Sekundärbildungen in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnten.

Andere in bedeutenden Mengen vorliegende Primärminerale sind Calcit, Albit, Biotit und andere, größtenteils silikatische, Minerale [8]. In diesem Mineralbestand finden sich keine Sulfate. Die einzigen schwefelhaltigen Minerale sind die Erze: Eisen-, Nickel- und Kupfersulfide. Sulfate können aus ihnen nur durch Oxidation entstehen. Es ist anzunehmen, dass der im Regenwasser gelöste atmosphärische Sauerstoff hier als Oxidationsmittel fungiert. Wie Sato [12] gezeigt hat, ist die entscheidende und den Eh-Wert (= Redoxpotential in der Mineralogie) der Lösungen bestimmende Reduk-

Typ	Phase	Mineral(e)
Typ I Ø-pH-Wert: 6,0 ± 0,5	hellblaue bis hellgrüne, mikrokristalline, wasserlösliche Krusten	Morenosit – $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	farblose Kristalle	Gips – $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	weiße bis gelbe mikrokristalline Krusten	Gips – $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	rotbraune bis braunschwarze, teilweise glasige Beläge	(Goethit – FeOOH)
Typ II Ø-pH-Wert: 7,5 ± 0,5	Radialstrahlige, grünblaue Kristallaggregate	Devillin – $\text{CaCu}_4[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	dunkelgrüner, glasiger Belag auf Calcit	Chrysokoll – $\text{Cu}_{4-x}\text{Al}_x\text{H}_{4-x}[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (enth. Nickel*- und Chalcoalumit*)
	hellgrüne, grüne bis blaue, glasige Beläge	Chrysokoll – $\text{Cu}_{4-x}\text{Al}_x\text{H}_{4-x}[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (enth. Nimit – $(\text{Ni},\text{Mg})_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{Ni},\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$)
	grüne, kugelige Kristallaggregate bis maximal 0,3 mm Durchmesser	Malachit – $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$
	bis maximal 50 μm große, schwarze Aggregate	(Manganoxide und -hydroxide)
Proben des MMG	Weißlichgrüne Beläge	Retgersit – $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Nickelhexahydrat – $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
	Gelbgrüne, dunkel- bis blaugrüne Kristallaggregate	Retgersit – $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nickelbloedit – $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Hellblaue, traubige Aggregate	Nickelbloedit – $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Bräunliche bis gelbliche, erdige Beläge	Natrojarosit – $\text{NaFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$
	Smaragdgrüne Beläge und strahlige Kristallaggregate eines Minerals	Malachit – $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$
	Hellblaue Beläge (auf Malachit)	Brochantit – $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6\text{SO}_4]$, Antlerit – $\text{Cu}_3[(\text{OH})_4\text{SO}_4]$

Tab. 2: Zusammenfassung der Ergebnisse aller durchgeführten Analysen. (*Minerale, die nicht als einzelne Phasen abgrenzbar sind.)

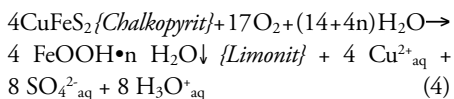
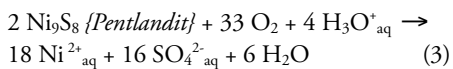
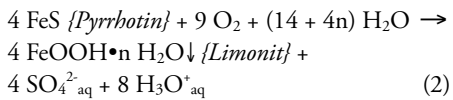
tion bei diesen Reaktionen stets:



Wie aus der Reaktionsgleichung leicht zu ersehen ist, findet diese Reaktion bevorzugt im Sauren statt. Die Lösungen sollten tatsächlich leicht sauer sein, da in ihnen atmosphärisches Kohlenstoffdioxid gelöst ist.

Das entstandene Wasserstoffperoxid zerfällt wieder in Wasser und Sauerstoff. Dieser Prozess wird von Eisen(III)-Ionen katalysiert, was auch der Grund dafür ist, dass (1) hier die bestimmende Reduktionsreaktion ist.

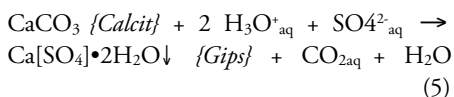
Bei der Oxidation der Sulfide laufen also vereinfacht folgende Gesamtreaktionen ab:



Die Messungen des pH-Wertes können als Bestätigung für diese Reaktionen dienen. An den Proben vom Typ I konnten pH-Werte um 6,0 gemessen werden.

Limonit ist ein Gemenge verschiedener Eisen(III)-oxide und -hydroxide, für das eigentlich keine exakte chemische Formel geschrieben werden kann. Hauptbestandteil ist in der Regel Goethit (FeOOH), der mit XRD und EDX gefunden werden konnte.

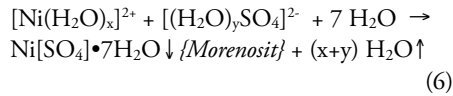
Bereits in dem Bereich, in welchem diese Reaktionen ablaufen, treffen die entstandenen Lösungen mit anderen Primärmineralen, z. B. Calcit, zusammen und reagieren weiter. Dabei entsteht u. a. Gips als Sekundärbildung und der pH-Wert der Lösungen steigt an:



In besonderen Fällen kann es auch zur Ausfällung der leicht löslichen Sulfate kommen. Dies ist besonders an Stellen der Fall, an denen das durch Limonit und Gips verkittete Material der Mineralisation vom Typ I leichte Überhänge bildet, die wahrscheinlich beim Anschnitt der Halde in jüngerer Zeit entstanden sind. Dort steigt die Konzentration der Lösungen

durch Verdunstung so stark an, dass die entsprechenden Minerale auskristallisieren.

Der Effekt wird durch die Kapillarwirkung des unterlagernden Materials unterstützt. Unter solchen Überhängen wurden alle Proben entnommen, an denen Morenosit nachgewiesen werden konnte:



Mit den oben aufgeführten Reaktionen kann die Genese der Mineralisation vom Typ I befriedigend erklärt werden. Das Auftreten von Manganoxiden und -hydroxiden, die ebenfalls, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, nachgewiesen werden konnten, dafür aber omnipräsent waren, lässt sich wahrscheinlich auf geringe Mangangehalte der Erze und Gesteine zurückführen, wie sie Pasava et. al. [10] für die zu Sohland in ihrer Genese und Mineralisation analogen Lagerstätten Rozany und Kunratice beschrieben haben.

Insgesamt haben die Prozesse, die zur Bildung der Mineralisation vom Typ I führen, sehr große Ähnlichkeit mit denen, die zur Bildung des Gossans bei einer Sulfidzlaggestätte führen. Es bildet sich ein analoger sekundärer Mineralbestand aus.

4.2 Typ II

Die Mineralisation vom Typ II besteht im Gegensatz zu der vom Typ I hauptsächlich aus Kupfer- und Nickelsilikaten (Nimit, Chrysokoll). Außerdem treten Devillin, Malachit und untergeordnet Dwornikit, Nickel- und Chalcolumit auf.

Nimit wurde bisher nur für die Kontaktzone einer ultramafischen Intrusion und eines Quarzits beschrieben [2], [5]. Das wirft die Frage auf, ob es sich bei dem auf der Halde vorkommenden Nimit tatsächlich um eine sekundäre Bildung handelt, oder ob er vielleicht primär bereits vorhanden war. Es lassen sich Argumente für beide Hypothesen finden: Bei dem vorhandenen Grundgestein handelt es sich um einen basischen Intrusivgang, der teilweise hydrothermal überprägt wurde. Die Möglichkeit einer metamorphen Genese wäre also gegeben. Dagegen spricht aber, dass der vorhandene Nimit immer in Vergesellschaftung mit Calcit und amorphen Kupfersilikaten auftrat, was eine genetische Gebundenheit an diese Phasen impliziert – und damit eine sekundäre Genese.

Das unter dem REM als Nimit identifizierte Aggregat wies darüber hinaus eine zellige Struktur auf (s. Abb. 6), wie sie typischerweise bei der Bildung eines Minerals aus einer Gelpphase entsteht. Nun kann sowohl bei der metamorphen als auch bei der sekundären

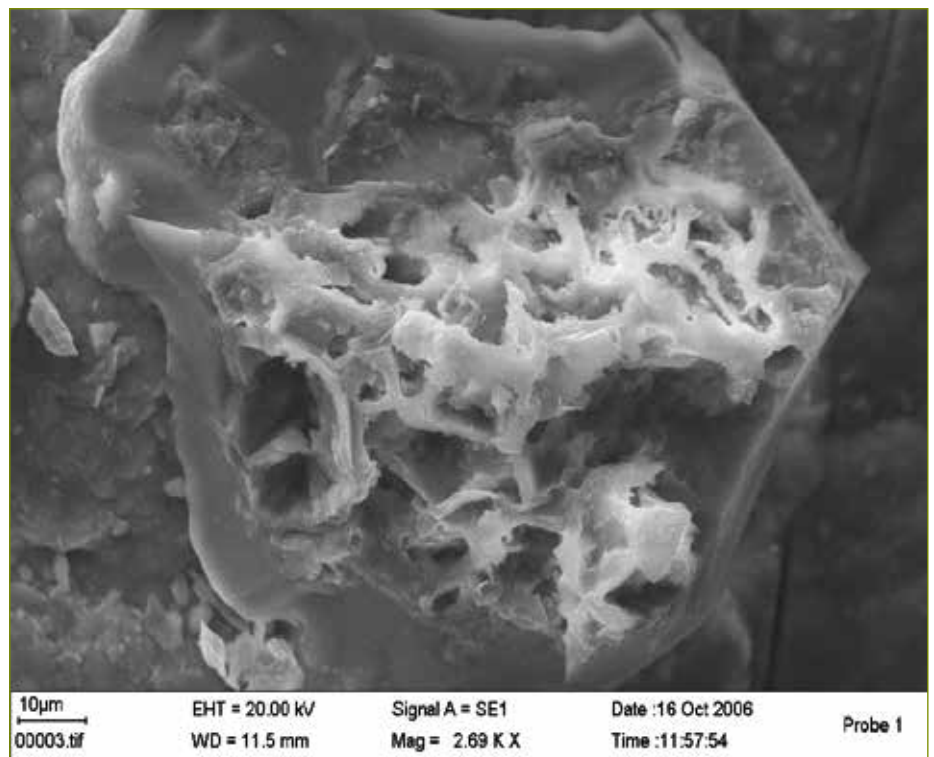
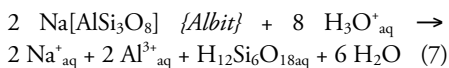


Abb. 6: Sekundärelektronenbild eines Nimitaggregats auf Chrysokoll (Probe II-1). Auffällig ist die zellige Struktur, wie sie typischerweise bei der Bildung eines Minerals aus einer Gelpphase entsteht.

Genese eine solche als Zwischenstufe vorhanden gewesen sein. Entweder als Bestandteil einer hydrothermalen Lösung oder als Produkt der Hydrolyse anderer Silikate, z. B. der Feldspäte (näheres dazu s. u.). Diese Beobachtung spricht also weder für die eine noch die andere Hypothese. Fraglich ist, ob Nimit auch unter den vorhandenen Bedingungen entstehen kann. Es soll dies in den folgenden Betrachtungen angenommen werden, und damit auch, dass es sich, genau wie bei Chrysokoll, um eine Sekundärbildung handelt.

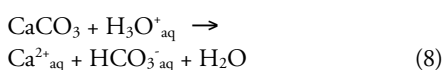
Insgesamt ist anzunehmen, dass wie Typ I auch die Mineralisation vom Typ II durch Reaktionen mit wässrigen Lösungen entstanden ist. Da es sich bei den vorkommenden Mineralen um basische Silikate, Sulfate und Carbonate handelt, ist eine Abscheidung aus basischen silikat-, sulfat- und carbonathaltigen Lösungen anzunehmen. Die Entstehung dieser Lösungen lässt sich ebenfalls auf die Verwitterung der Erzminerale zurückführen: die dort entstehenden schwefel- und kohlen-sauren Lösungen sickern in der Halde nach unten und reagieren entsprechend mit dem Nebengestein.

Dabei muss u. a. angenommen werden, dass die primär vorhandenen Silikatminerale mit den sauren Lösungen Reaktionen eingehen, bei denen sie im Austausch mit anderen Ionen Wasserstoffionen aufnehmen und kolloid (als Kieselsäure) in Lösung gehen (\rightarrow hydrolytische Verwitterung [1]). Die Bildung der silikatischen Sekundärminerale könnte sonst nicht erklärt werden. Als Beispiel soll hier die Reaktion mit Albit dienen:



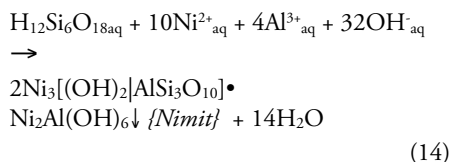
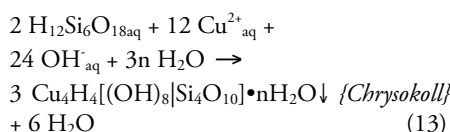
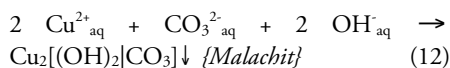
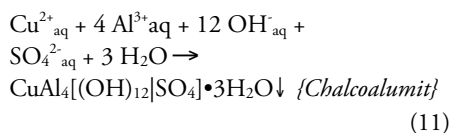
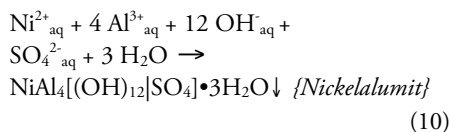
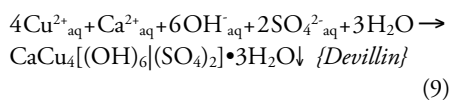
In dieser Reaktion dient $\text{H}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ nur als Platzhalter für ein beliebiges (in der Regel größeres) Kieselsäurekolloid und soll auch im Weiteren als solches behandelt werden. Während die Lösungen tiefer in die Halde sickern, steigt langsam ihr pH-Wert. Auch die Sulfatkonzentration nimmt durch die Reaktionen mit Calcit ab (siehe Gleichung (5)). Unterschreitet sie einen bestimmten Wert, so scheidet sich aus den Lösungen kein Gips mehr ab.

Calcit geht dann noch in Form des gut löslichen Calciumhydrogencarbonats in Lösung:



Wahrscheinlich werden erst ab einem bestimmten pH-Wert begünstigt die beobachteten Sekundärminerale abgeschieden. Dies wird durch ihr Auftreten erst ab einer Tiefe von 1 bis 2 m in der Halde, ihre überwiegende Gebundenheit an Calcitäderchen im Gestein und die pH-Messungen an den Proben impliziert: Dringt die Lösung in die Äderchen ein, so steigt der pH-Wert innerhalb des Äderchens in ausreichendem Maße an, um eine Ausfällung von Chrysokoll, Malachit etc. zu bewirken.

Die Lösung muss auch immer noch sulfathaltig sei. Andernfalls könnte das Auftreten von Devillin, Dwornikit, Nickel- und Chalcoalumit nicht erklärt werden. Außerdem sollte die Lösung, neben Kupfer(II)- und Nickel(II)-, auch noch Calcium- (aus Calcit), Natrium- und Aluminiumionen (aus Albit und anderen primären Silikaten) enthalten. Für die Ausfällung der verschiedenen Minerale lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Die Reaktionsgleichungen (13) und (14) stellen Vereinfachungen dar, da die Ausfällung der Silikate stufenweise erfolgt. Die kolloid gelösten Kieselsäuremoleküle kondensieren dabei unter Wasserabspaltung aneinander: Es bildet sich eine Gelphase, die ebenfalls unter Wasserabspaltung langsam in eine feste Phase übergeht, wobei Ionen (Cu^{2+} , Al^{3+} etc.) eingelagert werden. Während dieser Vorgänge bildet sich nur selten eine regelmäßige Kristallstruktur aus

[9], was erklärt, weshalb der größte Teil der Silikate amorph ist und mit XRD nicht erfasst werden konnte.

Zusammenfassend lässt sich die Mineralisation vom Typ II mit der in der Laugungszone einer sulfidischen Erzlagerstätte vergleichen (s. Einleitung). Die Reaktionen, die zu ihrer Entstehung führen, sind analog.

4.3 Proben aus dem Bergwerk

Die Proben aus dem Bergwerk wurden vom Museum für Mineralogie und Geologie in Dresden zur Verfügung gestellt. Sie sind für diese Arbeit nur mittelbar interessant.

Alle an den Proben MMG 6106 Sa und MMG 9200 Sa nachgewiesenen Sekundärminerale waren Sulfate. Außerdem handelte es sich um Stufen dieser Minerale auf Erz. Es ist also wahrscheinlich, dass sie aus dem Gossan stammen. Im Mineralbestand traten Retgersit, Nickelhexahydrat, Nickelbloedit und einige andere (siehe Tab. 2) auf. Interessant daran ist, dass Retgersit sich beim Verdunsten wässriger Nickelsulfatlösungen zwischen 31,5 °C und 53,5 °C bildet, Nickelhexahydrat – laut Literatur – unter 31,5 °C [3], [5].

Morenosit ist bei noch niedrigeren Temperaturen stabil und das einzige Nickelsulfat, das auf der Halde nachgewiesen werden konnte. Das lässt darauf schließen, dass im Bergwerk bzw. in der Lagerstätte, zumindest punktuell, signifikant höhere Temperaturen herrschen, als auf der Halde. Dieses Phänomen kann tatsächlich in massiven Sulfidzerkörpern beobachtet werden und lässt sich damit erklären, dass große Mengen Erz die exothermen Oxidationsreaktionen (siehe Gleichung (2) bis (4)) eingehen. Dabei können Temperaturen von bis zu 70 °C erreicht werden. Außerdem scheint Natrium hier in ausreichender Menge mobilisiert worden zu sein, um Nickelbloedit und Natrojarosit bilden zu können, was auf der Halde scheinbar nicht der Fall ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie gezeigt werden konnte, sind die Prozesse, die auf der Halde ablaufen, denen, welche in einer entsprechenden Lagerstätte ablaufen, sehr ähnlich. Nicht nur die Bildung einer dem eiseren Hut analogen Mineralisation liegt in Form des Typs I vor, auch ein entsprechendes Analogon zur so genannten Laugungszone, welche sich unterhalb des Gossans befindet, ist mit Typ II vorhanden.

Den größten Unterschied gegenüber der Lagerstätte bilden die verhältnismäßig chaotischen Zustände auf der Halde, die zu einer entsprechend chaotischen Verteilung der Mineralisationen vom Typ I und II führen. So ist die Mineralisation vom Typ II nicht direkt an die vom Typ I gebunden, sondern kommt auch losgelöst von dieser an Stellen vor, über denen die Erzkonzentration in der Halde zu gering ist, um die Bildung von Typ I gewährleisten zu können. Die typische Schichtung, wie sie in der Lagerstätte vorgefunden werden kann, fehlt.

Es konnten außerdem mehrere für die Lokalität Sohland/Spree bisher noch nicht bekannte Minerale in dieser Arbeit neu beschrieben werden: Devillin, Morenosit, Nimit, Retgersit, Nickelbloedit und Natrojarosit. Die ersten drei fanden sich auf der Halde, die anderen konnten an älteren Proben des Museums für Mineralogie und Geologie Dresden neu bestimmt werden. Das Auftreten der bereits beschriebenen Minerale Goethit, Gips, Chrysokoll, Malachit und Nickelhexahydrat konnte bestätigt werden.

Das entwickelte Erklärungsmodell bedarf jedoch noch einiger Verfeinerungen: Weitere Untersuchungen könnten zum Gegenstand haben, inwiefern die Löslichkeit der auftretenden Primär- und Sekundärminerale vom pH-Wert und anderen Faktoren abhängt. Dies könnte nützlich sein, um ein exakteres Modell

entwickeln und Vorhersagen über die Reihenfolge ihrer Auflösung bzw. Abscheidung aus den Lösungen treffen zu können. Interessant wäre auch, ob Nimit bei den auf der Halde gegebenen thermodynamischen Bedingungen entstehen kann bzw. stabil ist. Diese Daten könnten bei der Aufklärung der Herkunft des aufgefundenen Nimit nützlich sein.

Literatur

- [1] Anonym: Die Entwicklungsgeschichte der Erde. Mit einem ABC der Geologie. Brockhaus Taschenbuch der Geologie. VEB Brockhaus Verlag. Leipzig. 1961
- [2] Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C.: Handbook of Mineralogy. Volume II, Part 2. Silica, Silicates. Tucson, Arizona. Mineral Data Publishing. 2003.
- [3] Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C.: Handbook of Mineralogy. Volume V. Borates, Carbonates, Sulfates. Tucson, Arizona. Mineral Data Publishing. 2003.
- [4] Evans, Anthony M.: Erzlagerstättenkunde. Übersetzt von Udo Neumann und Gerburg Larsen. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart. 1992. S. 137 – 156; S. 276 – 279
- [5] Foord, Eugene E.; Gaines, Richard V.; Mason, Brian; Rosenzweig, Abraham; Skinner, H. Catherine: Dana's New Mineralogy. 8. Auflage. Erschienen bei John Wiley & Sons, Inc. New York. 1997.
- [6] Kindermann, Andreas; Fiedler, Fine; Seifert, Thomas; Uhlig, Stephan: „Platinmetall-Führung der Ni-Cu-Sulfidmineralisationen im Bereich der Lausitzer Antiklinalzone“. In: Zeitschrift für angewandte Geologie: Stuttgart 49 (2003) 2, S. 43 – 47
- [7] Krause, W.; Täuber, H.: „Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin.“ In: Aufschluss: Heidelberg 43 (1992) 1, S. 1 – 25
- [8] Lange, W.; Tischendorf, G.; Krause, U.: Die Minerale der Oberlausitz. Verlag Guenter Oettel. Görlitz. 2004.
- [9] Mortimer, Charles E.: Chemie. Das Basiswissen der Chemie. Mit Übungsaufgaben und Lösungen. 8. Auflage. Thieme Verlag. Stuttgart. 2003
- [10] Pasava, J.; Vavrin, I.; Jelinek, E.: „Distribution of PGE in rocks and Ni-Cu ores of the Rozany Kunratice deposits (Lusatian Massif, Bohemian Massif.“ In: Piestrzynski, A. et al.: Mineral Deposits at the beginning of the 21st century. Proceedings of the Joint Sixth Biennial SGA-SEG Meeting, Krakow, Poland. Swets & Zeitlinger Publishing. 2001. S. 627 – 630
- [11] Prescher, Hans: Zeugnisse der Erdgeschichte Sachsens. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1987. S. 214
- [12] Sato, Mataoki: „Oxidation of Sulfide Ore Bodies. 1. Chemical Environments in terms of Eh and pH.“ In: Econom. Geol. 55 (1960), S. 928 – 962
- [13] Strunz, Hugo; Nickel, Ernest H.: Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System. 9. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 2001.
- [14] Thalheim, Klaus: „Mineralogische Untersuchungsverfahren. 5. Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse.“ <http://www.tu-dresden.de/biw/geotechnik/geologie/studium/download/minanalyse/abschnitt5.pdf>, 20.11.2006
- [15] Uhlig, Karl: „Das Nickelbergwerk an der Grenze zu Rosenhain“. In: Das große Dorf mit fuffzn Zippln – Sohland an der Spree. Hg. Anlässlich der 775-Jahr-Feier im Lusatia Verlag. Bautzen. 1997. S. 20 – 21
- [16] Vollstädt, H.; Siemroth, J.; Weiß, St.: Mineralfundstellen Ostharz und Lausitz. Christian Weise Verlag. München. 1991

Dank

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Klaus Thalheim, Kustos für Mineralogie an den Staatlichen Naturhistorischen Sammlungen Dresden, für die freundliche Erlaubnis, die technische Ausstattung (Lichtmikroskope, XRD und REM) seines Instituts nutzen zu dürfen, was diese Arbeit erst möglich machte. Darüber hinaus danke ich ihm für die ausführliche Einweisung in die Benutzung der Geräte und Programme, zahlreiche gute Tipps, sowohl in Bezug auf wissenschaftliche Arbeitsweise im Labor als auch in der Theorie, eine große Menge an Literaturhinweisen und besonders die viele Zeit, die er für all das geopfert hat.

Ich möchte außerdem Dr. Jens Viehweg vom Sächsischen Landesgymnasium St. Afra, meinem betreuenden Lehrer, für seine Unterstützung und Anregungen, seine Hilfsbereitschaft sowie seine Korrekturen danken.