

Aufschluss	38	#149-156	4 Abb.	Heidelberg Mai 1987
------------	----	----------	--------	------------------------

Sekundärmineralbildung aus Grubenwässern im Kupferbergwerk Niedermarsberg

Von Heinz-Peter EMMERICH und Annerose HEYDEMANN

Einleitung

Ober die Kupfererzlagerstätte bei Marsberg im Sauerland, ihre Bergbaugeschichte und das Schaubergwerk haben kürzlich SCHAEFFER und HEIN (1985) in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet. Sie erwähnen dabei u. a. Sekundärmineralbildungen in den Zementations- und Oxidationszonen sowie Anflüge auf erzführenden Gesteinsschichten. Man findet jedoch keinen Hinweis auf das Phänomen der „rezenten Sekundärmineralbildung“, das in einigen Stollen des stillgelegten Bergwerkes in Form von Sinter und schlammartigen Ablagerungen zu beobachten ist. Kurz beschrieben wurden solche Ablagerungen schon von PAECKELMANN (1930), jedoch blieben ihre genaue Zusammensetzung und Genese bis heute weitgehend unbekannt. Deshalb soll im Folgenden etwas näher auf die Mineralogie und Genese dieser Sekundärmineralbildungen eingegangen werden.

Geologie

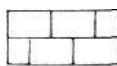
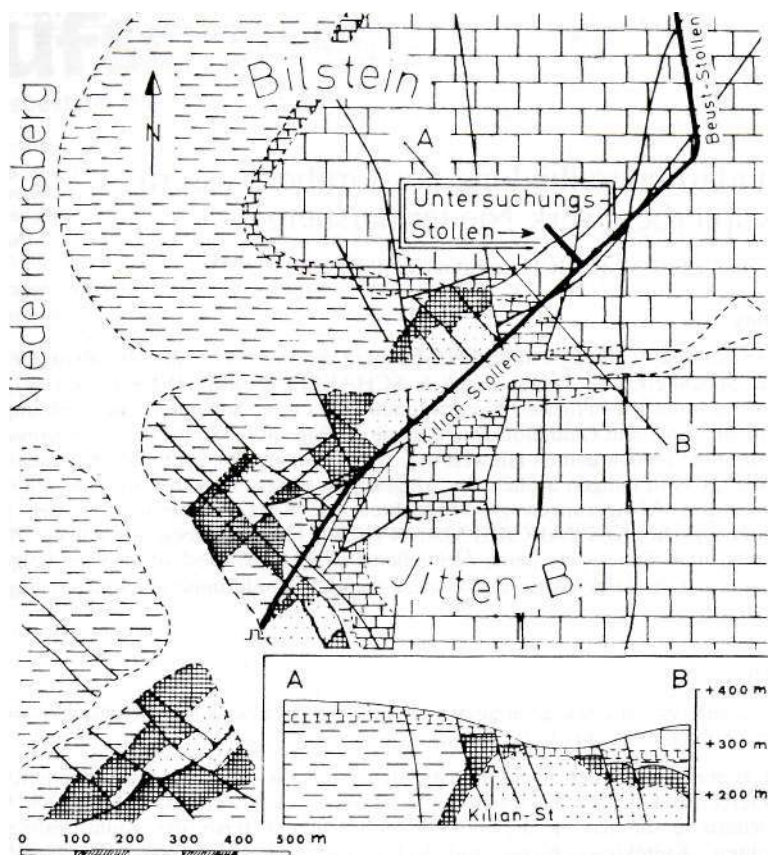
Zunächst soll kurz die geologische Situation im Grubengebiet beschrieben werden. Sie ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Im Bereich des Kilian- und Beuststollens sind Gesteine des oberen Oberdevons (Tonschiefer) und des Unterkarbons aufgeschlossen. Letztere lassen sich noch weiter untergliedern in die Kiesel- und Alaunschiefer an der Basis des Kulm, gefolgt von Kulmlyditen. Kulmkiesel-schiefer und Kulmlydite sind Hauptträger der Marsberger Kupfererze. Diese Gesteine sind durch eine starke Zerklüftung ausgezeichnet, was eine gute Zirkulation von Wässern begünstigt. Den Lyditen folgen Kulmkieselkalke, Kulmposidonienschiefer und schließlich die mächtigen Kulmtonschiefer.

Das Unterkarbon wird größtenteils diskordant von Zechstein überlagert (Abb. 1). Unter Zechstein ist zwar nur lokal vertreten, er ist aber von Bedeutung, da in den Stinkalken an seiner Basis kupfererzführende Mergellagen, die sogenannten Kupferletten, eingelagert sind. Mittlerer und Oberer Zechstein sind überwiegend durch Schaumkalke bzw. Dolomite und Kalke vertreten. In Letten des Oberen Zechsteins treten lokal auch Gipslager auf.

Anschrift der Autoren: Heinz-Peter EMMERICH und Dr. Annerose HEYDEMANN Sedimentpetrographisches Institut, Universität Göttingen, Goldschmidtstr. 1 3400 Göttingen

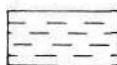
Abb. 1: Geologische Karte des Untersuchungsgebietes und Profil mit Lage des Kilianstollens (nach GRUPE & PARCKELMANN, 1936).



Oberer u. Mittl.
Zechstein



Unterer
Zechstein



Tonsch., Posidoniensch. u.
Kieselkalke d. Kulms



Lydit, Kulmkiesel- u.
lieg. Alaunschiefer



Schiefer der
Dasbergsschichten



Talböden



Verwerfungen



Abb. 2: Blick in den Untersuchungsstollen mit Sinterbildungen an der Wand und Schlammablagerungen am Boden (Bildbreite ca. 1,70 m).

Lokalität

In einem Untersuchungsstollen im Kieselschiefer des Niedermarsberger Kupferbergwerkes sind rezente Mineralneubildungen besonders gut zu beobachten. Man erreicht den Stollen durch den Eingang zum Besucherbergwerk am Fuße des Jittenberges. Nach einer Strecke von ca. 890 m zweigt er von der Verbindungsstrecke zwischen Kilian- und Beuststollen nach NW ab.

In einer Erstreckung von ca. 65 m sind hier Schlammablagerungen von weißlicher, blauer und grüner bis brauner Farbe, meist wechsellagernd, aufgeschlossen. Gegen Stollenende trifft man auf ähnlich gefärbte, vor allem aber auch braune bis schwarze, wenig verfestigte Sinter an der Wand (Abb. 2—4).

Aus den Beobachtungen in diesem Stollen muß man schließen, daß die Sinter- und Schlammablagerungen Fällungsprodukte aus Grubenwässern sind, die vielerorts aus den Wänden sickern und vom First tropfen. Somit ist die Genese der Ablagerungen von der chemischen Zusammensetzung der Grubenwässer abhängig. Für die Untersuchungen wurden deshalb neben verschiedenen Schlammproben auch mehrere Grubenwasserproben genommen.

Grubenwässer

Die chemische Analyse der verschiedenen Grubenwasserproben zeigte, daß Wässer sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung aus Spalten und Klüften austreten. Hier soll jedoch nur auf 2 Typen (Typ I und II, Tab. 1) eingegangen werden. Sie lassen sich

bereits vor Ort anhand der pH-Werte unterscheiden (der pH-Wert ist ein Maß für den Säuregrad einer Lösung: pH 0 := stark sauer, pH 7 = neutral, pH 14 = stark basisch).

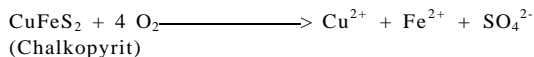
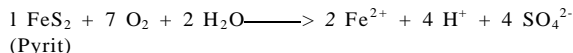
Die Wässer vom Typ I zeichnen sich durch fast neutralen pH und geringe Ionenkonzentration aus. Sie sind in ihrer chemischen Zusammensetzung Grundwässern aus Kalkgesteinen vergleichbar; lediglich der Sulfatgehalt liegt etwas höher. Sie entstehen durch Reaktion einsickernder Oberflächenwässer mit den dolomitischen Gesteinen und dem Gips des Zechsteins. Durch Kluft- und Spaltensysteme gelangen sie dann ohne weitere chemische Veränderung in größere Tiefen.

Tab.1: Charakteristische Komponenten der Grubenwässer vom Typ I und II.
(Konzentrationsangaben in mg/l)

	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ^{ges}	Al ³⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Typ I	7.8	80	20	—	—	—	—	260	45
Typ II	<3.9	270	60	70	55	10	180	n. b.	1900

n. b. = nicht bestimmt

Die Grubenwässer vom Typ II mit ihren hohen Gehalten an Kupfer-, Zink-, Aluminium-, Eisen- und Sulfationen sowie niedrigem pH müssen als Lösungen aus erzführenden Horizonten angesprochen werden. Ihre Genese läßt sich wie folgt erklären: Sauerstoff- und kohlenstoffhaltige Oberflächenwässer reagieren mit den Kalken und Dolomiten des Zechsteins und beladen sich mit Ca²⁺-, Mg²⁺- und HCO₃⁻-Ionen. Diese Wässer gelangen dann über andere Spalten- und Kluftsysteme in erzführende Horizonte, wo durch Oxidation sulfidischer Minerale vor allem Zink-, Kupfer-, Eisen- und Sulfationen sowie Schwefelsäure freigesetzt werden. Die Umwandlung der Sulfide kann z. B. nach folgendem Reaktionsschema ablaufen:



Die durch solche Reaktionen entstehenden sauren Wässer können ihrerseits nicht nur weitere Sulfide lösen, sondern auch Minerale des Nebengesteins (z. B. aus Alaun- und Tonschiefern). Auf diese Weise reichern sich die Wässer noch mit Aluminium und Kieselsäure an.

Es ist klar, daß nur diese sauren Wässer mit den relativ hohen Ionenkonzentrationen als Hauptstofflieferanten für die Ausfällungsprodukte dienen können. Wodurch wird aber nun die Ausfällung ausgelöst, welche Reaktionsprozesse laufen ab? Um diese Frage zu beantworten, muß zunächst der Stoffbestand der Präzipitate (= Fällungsprodukte) bekannt sein. Hierbei beschränkt sich die Untersuchung auf die chemische und mineralogische Analyse der Schlammablagerungen.

Mineralogie und Chemie der Schlammablagerungen

Schon bei der ersten Begehung des Untersuchungsstollens überraschte das sehr unterschiedliche Aussehen der Schlammablagerungen. Abb. 2 zeigt Niederschläge von brauner bis ockergelber Farbe, daneben blaue und weiße. In Abb. 4 erkennt man Wechsellagerungen von blauen, grünen, weislichen und braunen Präzipitaten. Allein dieses sehr unterschiedliche Erscheinungsbild der Ablagerungen ließ eine entsprechende Vielfalt in der mineralogischen Zusammensetzung erwarten.



Abb. 3: Bildung verschieden gefärbter Schlammablagerungen aus Tropfwasser von First und Wand.



Abb. 4: Wechsellagerungen verschieden gefärbter Präzipitate am Boden des Stollens; Höhe des Anschnitts ca. 6 cm.

Bei der Probenahme für die Schlammuntersuchungen wurden nun nicht nur die verschiedenen Farbtöne berücksichtigt und die z. T. recht unterschiedliche Konsistenz der Niederschläge, auch die pH-Messungen im Schlamm selbst und in den umgebenden Wässern wurden zur Charakterisierung herangezogen, was sich dann für die Interpretation als sehr wichtig erwies.

Fünf Proben (A—E) sollen hier vorgestellt werden. Ihre chemischen und mineralogischen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bereits die makroskopische Ansprache zeigte, daß die einzelnen Proben aus mehreren Phasen bestehen; das farbliche Erscheinungsbild ist in der Rubrik „Farbe“ beschrieben. In der Zeile „pH im Schlamm“ sind die bei der Probenahme in den gelartigen Schlammablagerungen gemessenen pH-Werte aufgeführt. Für die chemische Analyse wurden die Proben zunächst kurz mit Wasser gewaschen, denn alle Proben enthielten erhebliche Anteile an Porenwasser mit wechselnden Elektrolytgehalten; dies mußte zuerst entfernt werden. Anschließend wurde das Probenmaterial bei 110° C getrocknet. In der Rubrik „Mineralogie“ sind die Ergebnisse

Tab. 2: Chemische und mineralogische Zusammensetzung von 5 ausgewählten Schlammproben (Erläuterung siehe Text).

Probenbezeichnung	A	B	C	D	E
Farbe	ockerfarben mit weißlichen Partikeln	weiße und ockerfarb. Zonen	grau, mit blauen u. weißen Partikeln	türkisfarbene und grüne Lagen	türkisfarbene und braungrüne Lagen
pH im Schlamm	4.1	4.2	6.3	7.6	8.0
Chemische Analyse Probenmaterial (110° C getrock.)					
Fe	21.4%	4.7%	0.8%	1.2%	2.0%
Al	12.6	21.0	23.4	27.0	23.0
Cu	4.8	1.3	3.6	10.0	8.5
Zn	0.1	0.1	1.8	2.2	2.9
SO ₄	18.4	20.0	9.5	n. b.	1.9
CO ₃	0.5	0.5	1.0	5.8	4.8
n. b. = nicht bestimmt					
Mineralogie					
Gibbsit	(+)	'	'	++	++
Metabasaluminit		+	+		
Karbonat*)				Ma	Ma + Py
gediegen Kupfer					
röntgenamorphe	in allen				
Phasen	Proben				

*) Ma = Malachit, Py = Mineral der Pyroauritgruppe
 +++ sehr viel, ++ viel, + wenig, (+) Spuren

aufgeführt, die sich aus den röntgenografischen, infrarotspektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen sowie aus fraktionierten Auflösungsversuchen ergaben.

In allen Proben gehört Aluminium zu den Hauptkationen. In den „sauren“ Proben (A, B) tritt außerdem Eisen verstärkt auf, während sich in den „neutral bis schwach basischen“ (C, D, E) die Übergangsmetalle Kupfer und Zink angereichert haben. Auch bei den Anionen ist ein Trend zu erkennen: hohe Sulfatgehalte in den „sauren“, Karbonat bevorzugt in den „schwach basischen“ Proben.

Diese Elementverteilung spiegelt sich auch im Mineralbestand wider. Gibbsit (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) ist in allen Proben nachweisbar. Als gut kristalline Phase bildet er in Probe C die Hauptkomponente, sehr schlecht kristallin tritt er in Probe A auf. In den Proben B und C findet man als kristalline Phase noch ein basisches Aluminiumsulfat, das dem Metabasaluminit sehr ähnlich ist ($\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot n \text{H}_2\text{O}$). In den Proben D und E treten dagegen Karbonatminerale auf: Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ und ein Mineral des Pyroauritgruppe mit etwa folgender Zusammensetzung: $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al})_8(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Das gediegene Kupfer in Probe B bildet kleine Körner bis cm^2 -große Bleche.

Neben diesen kristallinen Komponenten sind noch wechselnde Anteile röntgenamorpher Phasen (sie geben bei der Röntgenuntersuchung keine Reflexe) vorhanden mit sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung.

Wie läßt sich nun die Bildung so unterschiedlicher Minerale und Komponenten nebeneinander erklären, welche Reaktionsmechanismen spielen eine Rolle?

Zur Genese

Wie schon eingangs erwähnt, sind die Sinter und die Schlammablagerungen Fällungsprodukte aus Grubenwässern. Nur Grubenwässer vom Typ II liefern so wichtige Komponenten wie das Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink und auch Sulfat. Versuchen wir, den Ausfällungsprozeß zu rekonstruieren:

Die Bildung eisenreicher Niederschläge, meist unmittelbar an der Austrittsstelle der sauren Grubenwässer, ist sicher weitgehend auf die Oxidation (bedingt durch Sauerstoffzufuhr an der Austrittsstelle der Lösungen) von zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem und anschließender Ausfällung von Eisenhydroxiden (Ferrihydrit) zurückzuführen.

Für den weiteren Reaktionsablauf ist jedoch noch die Beobachtung wichtig, daß im Stollen saure Grubenwässer (Typ II) häufig in unmittelbarer Nachbarschaft von neutralen bis schwach alkalischen Grubenwässern (Typ I) austreten. Sie mischen sich, es kommt zu Veränderungen im Chemismus, der pH-Wert erhöht sich. Das kann für bestimmte Substanzen zur Übersättigung und damit zur Ausfällung führen. Die Ausfällung des Gibbsits und des basischen Aluminiumsulfats aus den primär sauren Grubenwässern ist vor allem auf pH-Erhöhungen über pH 4 zurückzuführen. Für die Bildung des Malachits und des Pyroaurit-Minerals muß der pH in den Lösungen noch weiter durch Zumischung schwach basischer, bikarbonatführender Grubenwässer vom Typ I auf pH-Werte $> 5,5$ erhöht werden.

Die Bildung des gediegenen Kupfers in der Schlammprobe B muß auf Reaktionen zwischen zweiwertigem Eisen (Fe^{2+}) und Cu^{2+} -Ionen zurückgeführt werden. Durch Oxidation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem wird das Cu-Ion zu elementarem Kupfer reduziert. Diese Reaktion darf nicht verwechselt werden mit ähnlichen Prozessen, wie sie ebenfalls im Stollen zu beobachten sind. Hier wird an Eisenschienen elementares Eisen (Fe^0) in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen zu Fe^{2+} oxidiert bei gleichzeitiger Reduktion des Cu^{2+} -Ions zu elementarem Kupfer.

Die verschiedenen schlammartigen Ablagerungen im Untersuchungsstollen lassen sich also weitgehend durch fraktionierte Ausfällung aus einem primär sauren Grubenwasser, etwa vom Typ II, durch Zumischung eines neutralen, bikarbonathaltigen Grubenwassers vom Typ I erklären. Ähnliche Prozesse führen auch in den Oxidationszonen sulfidischer Lagerstätten zur Sekundärmineralbildung, sie lassen sich hier quasi im „Status nascendi“ (also während ihrer Entstehung) studieren.

Aber auch noch unter einem anderen Aspekt sind die Ergebnisse interessant. Sie zeigen, daß neben Industrieabwässern auch natürliche Wässer z. T. recht hohe Gehalte an umweltgefährdenden Elementen enthalten können. Durch fraktionierte Ausfällung werden aber diese Wässer im Untersuchungsstollen auf ebenso natürliche Weise wieder entgiftet, indem die gelöst toxisch wirkenden Substanzen in schwerlösliche Minerale (und amorphe Phasen) überführt und abgelagert werden.

Dank

Die Probenahme für diese Untersuchungen erfolgte mit der freundlichen Unterstützung von Herrn F. BIEKER (Bauhof Niedermarsberg). Ihm sei herzlich gedankt.

Literatur

- EMMERICH, H.-P. (1985): Sekundärmineralbildung aus Grubenwässern im Kupferbergwerk Niedermarsberg. -Diplomarbeit (unveröff.); Göttingen.
- GRUPE, O. & PAECKELMANN, W. (1936): Erläuterungen zur geologischen Kte. v. Preußen und benachbarten dt. Ländern, Blatt **4519** Marsberg. - 61 S., 2 Taf.; Berlin.
- PAECKELMANN, E. (1930): Das Kupfererzvorkommen von Stadtberge in Westfalen. - Glückauf, 66: 1057-1064 und 1096-1105, 9 Abb., 1 Taf.; Essen.
- SCHAEFFER, R. & HEIN, P. (1985): Der Kupfererzbergbau bei Marsberg im Sauerland. - Aufschluss 36, 105-116.