

## Untersuchung von “Schwefelkiesknollen“ aus den Tonschichten des Kies-Abbaues bei Barleben (Sachsen-Anhalt)

Peter LORENZ, Monika SCHULZ und Henning MÄRTENS

8 Abbildungen und 2 Tabellen

### Abstract

LORENZ, P., SCHULZ, M., MÄRTENS, H.: Investigation of “iron disulfide nodules“ from clay sediments of the gravel mining area near Barleben (Saxony-Anhalt, Germany). - *Hercynia N. F.* 45 (2012): 33 – 49.

Iron sulfide concretions are occasionally found in clay sediments of the northern plains, e.g. in the ancient glacial river bed near Magdeburg (Saxony-Anhalt, Germany). Gravel mining by use of an off-shore bucket chain excavator yields occasionally iron sulfide concretions. The found objects exhibit a rough surface, a grey or black colour and a knobby-, kidney- or stalactite-like shape. Sometimes the concretions are covered with rusty limonite (iron oxide hydroxides,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ). The average density ( $4.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) was determined by use of a pycnometer. Breaking the concretions exhibits a metallic brass-like glossy on the fracture surface. Investigations of the elementary composition by X-ray fluorescence analysis (RFA) have shown that the concretions consist of 75 – 81.5 % iron(II) disulfide ( $\text{FeS}_2$ ). Beside magnesium, aluminium, silicon, potassium, calcium - the concentration of these elements staggering between 0,5 – 6,4 % - other trace metals have been analysed, e.g. titanium, chromium, nickel, copper, zinc, tin and barium etc. Conspicuously, a high arsenic content between 48 – 338 ppm was detected by atomic absorption spectrometry (AAS) in the investigated samples. A sedimentary formation of the iron sulfide concretions by a bacteria supported mineralization of organic matter, e.g. wood, under strongly anaerobic conditions is discussed.

*Key words:* iron sulfide concretions, marcasite, pyrite,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , pyritization, microbial iron / sulphur reduction

## 1 Einleitung

Die im Stadtgebiet von Magdeburg befindlichen Ablagerungen glazialer und alluvialer Sande und Kiese werden für Bauzwecke seit ca. 60 Jahren abgebaut (BALZER 2005). Der weitreichende Abbau hat zur Entstehung von zahlreichen Kiesgruben – des Barleber- und Neustädter Sees, der Baroseen und des Salbker Sees geführt. Kiesabbau im Bereich der Gemeinde von Barleben wird hingegen erst seit Ende der Neunziger Jahre betrieben, beginnend mit der Errichtung des Kieswerkes Barleber See 1997 / 1998. Bei der abgebauten Lagerstätte handelt es sich um Sande und Kiessande, die als fluviatile Bildungen – Flusskiese und Schotter der Niederterrassen – sowie als glazifluviatile Bildungen – Schmelzwassersande der Eiszeit – sedimentierten. Die pleistozänen Flusskiese lagerten sich während der jüngsten Vereisung (Weichsel-Eiszeit) am Rande des Magdeburger Urstromtales ab – Schmelzwässer wuschen die Geschiebemergel der Grundmoränen aus und bildeten so die Schmelzwassersande. Die Sandschichten sind im Gebiet von Magdeburg zwischen 7 und 14 m mächtig, bei einem Kiesgehalt (Korngröße  $< 2 \text{ mm}$ ) von durchschnittlich 30 – 35 % (BALZER 2005). Die Kiesgewinnung erfolgt aufgrund des niedrigen Grundwasserstandes im Unterwasser-Abbau, mit Hilfe eines Eimerketten-Schwimmbaggers (siehe Abb. 1A). Lockersediment wird hierbei aus ca. 10 – 15 m Tiefe gefördert und auf ein schnellbewegliches abschüssiges Rüttelsieb (Rutsche) aufgebracht (Abb. 1B), wobei größere Steine und anderes Grobmaterial abgetrennt werden, die dann zurück in das Gewässer fallen. Der durchgesiebte Kies bzw. Sand fällt auf ein Förderband, welches das Material zu einem Silo kontinuierlich abtransportiert. Das abgetrennte Grobmaterial (Überkorn) enthält neben mineralischen Bestandteilen, wie Kalk- und Sandstein, Feuerstein, magmatische Gesteine glazialer Geschiebe auch fossilisierte Knochen eiszeitlicher Tiere, Holz, sowie gelegentlich Reste

anthropogener Tätigkeit, wie z.B. Tonscherben und steinzeitliche Werkzeuge etc. (LANGE & WEBER 1991, WEBER 2004). Beim Abbau werden immer wieder Ton- bzw. Mergelschichten, die sich unter den Sanden befinden, angeschnitten (LANGE & WEBER 1991) – deren genaue stratigrafische Abfolge allerdings unbekannt ist. In diesen tiefer gelegenen Tonschichten finden sich oftmals "Schwefelkiesknollen", die durch ihre charakteristische Farbe bzw. hohes spezifisches Gewicht bei der Aussiebung des Grobmaterials auffallen. Da Schwefelkies in Lockersedimenten ein eher unbeständiges Mineral ist und die gefundenen Objekte eine ungewöhnliche Gestalt aufwiesen – letztere ergab Hinweise auf Fossilisierungen – erschien es den Autoren interessant, diese einer näheren chemisch-physikalischen Untersuchung zu unterziehen.



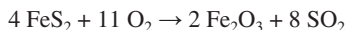
Abb. 1 (A) Eimerketten-Schwimmbagger auf dem künstlich geschaffenen See östlich von Barleben (im Hintergrund Barlebener Dorfkirche). (B) Einer der Autoren am Rüttelsieb beim Aufsammeln von Schwefelkiesknollen.

Fig. 1 (A) Offshore bucket chain excavator on the quarry pond located east of Barleben (in the back the rural church of Barleben). (B) One of the authors is collecting iron sulfide nodules from the riddle screen.

Schwefelkies (Eisen(II)-disulfid, chem. Formel:  $\text{FeS}_2$ ) ist ein polymorphes Mineral welches in den zwei Modifikationen Pyrit und Markasit vorkommt. Es ist das verbreitetste Metallsulfid in der Lithosphäre und findet sich praktisch in fast allen Gesteinen und Erzen aber auch in zahlreichen Sedimenten, so z.B. in der Kreide von Rügen (NESTLER 2002, REINICKE 2007). Auch in der Braunkohle ist das Mineral häufig enthalten (RÖSLER 1979, RÖCKMANN 2001).

Als **Pyrit** war das Mineral schon im alten Griechenland bekannt, weshalb sich sein Name vom griechischen Wort  $\piυροζ$  (pyros) = Feuer ableitet, wahrscheinlich weil das Mineral beim Anschlagen Funken erzeugt. Reiner Pyrit enthält 46,6 % Eisen (Fe) und 53,4 % Schwefel (S). Im natürlichen Zustand ist Pyrit oftmals vergesellschaftet mit anderen Elementen, insbesondere Nebengruppen-Metallen wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold und Zink aber auch Hauptgruppen-Metallen wie Arsen, Antimon, Zinn und Thallium. Pyrit zeigt einen lichtmessing-gelben Metallglanz, ist spröde und besitzt einen muscheligen Bruch (MEDENBACH & WILK 1988). Das Mineral bildet kubische Kristalle mit eigenständigem Pyritgitter, welches geometrisch große Ähnlichkeit mit dem Kochsalz(NaCl)-Gitter hat. Neben dem Vorkommen von Pyrit in hydrothermalen Lagerstätten tritt er in vielen Sedimentgesteinen als Imprägnation oder in Konkretionen auf (RÖSLER 1979, MARKL 2004). Für diese sedimentäre Mineralbildung sind schwefelreduzierende Bakterien verantwortlich, die bei der Fossilisierung kleinste Kristalle von  $\text{FeS}_2$  einlagern. Auf diese Weise können Muschelschalen, Ammoniten, Knochen oder andere fossile Reste vollständig "pyritisiert" werden. Ein Beispiel hierfür sind z.B. die als "Goldschneckli" bezeichneten Jura-Ammoniten der Schwäbischen oder Fränkischen Alb (WEISE 1996).

**Markasit** ( $\text{FeS}_2$ ) ist ein dem Pyrit ähnliches Mineral, welches allerdings orthorhombisch kristallisiert. Markasit ist wie Pyrit sehr verbreitet und findet sich auf Erzgängen aber auch als Knollen in ehemals schlammigen Sedimenten, z.B. Tonen und Mergeln bzw. anderen sauerstofffreien Grundwasserleitern, wo es unter anoxischen (sauerstofffreien) Bedingungen stabil ist. Markasit bildet, wie hier im vorliegenden Fall, in Sedimenten kugelige und unförmige, oft radialstrahlig aufgebaute, Konkretionen (RÖSLER 1979, SEIM 1974). Der Mineralname ist arabischen Ursprungs (markaschatsa = Feuerstein) und darauf zurückzuführen, dass auch Markasit beim Anschlagen z.B. mit einem Feuerstein oder Eisenhammer Funken sprüht, wobei es partiell oxidiert:



Diese Eigenschaft wurde bereits in der Steinzeit genutzt um Feuer zu entfachen.

Die Farbe von Markasit ist hell- bzw. messinggelb, mit Stich ins Grüne. Aggregatformen von Markasit können faserig, krustenförmig, stengelig, radialstrahlig, knollig oder nierig ausgeprägt sein. Markasit besitzt Metallglanz, ist undurchsichtig und zeigt auf einer weißen, unglasierten Porzellan-Tafel einen grünlichschwarzen oder grüngrauen Strich. Die Härte nach Mohs beträgt 6 bis 6,5, die Dichte 4,8 – 4,9  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (MEDENBACH & WILK 1988). Spaltbarkeit und Bruch sind undeutlich-muschelig bzw. spröde. Neben hydrothermalen, metasomatischer Bildungsweise entsteht Markasit, wie auch im vorliegenden Fall, oft sedimentär und wird manchmal als "Tiefemperaturmodifikation" des Pyrits diskutiert (OKRUSCH & MATTHES 2005; SCHOONEN & BARNES 1991). Oberhalb von 400 °C verwandelt sich Markasit in den stabileren Pyrit (MEDENBACH & WILK 1988). Sowohl Pyrit wie auch Markasit werden heute zur Mineralklasse der „Sulfide und Sulfosalze“ gezählt (Mineralsystematik nach Strunz, vgl. STRUNZ & NICKEL 2001). Beide Minerale sind in feuchter Luft relativ unbeständig und zerfallen unter Freisetzung von Schwefelsäure (SÄRCHINGER 1958). Hierbei ist Markasit gegenüber Pyrit wesentlich oxidationsempfindlicher (WIRSMAN & RIMSTIDT 1984, GARCIA et al. 2007). Bei einer solchen oxidativen Phasenumwandlung vollzieht Eisen einen Oxidationsstufen-Wechsel von +II nach +III (s. Reaktionsgleichungen 1-2, vgl. CHINCHÓN-PAYA et al. 2012). Das gebildete  $\text{Fe}^{3+}$  vermag dann weiteres  $\text{FeS}_2$  zu oxidieren (Gleichung 3, vgl. WIERSMA & RIMSTIDT 1984):



Die bei dieser Reaktion entstehende Schwefelsäure führt zu weiteren Zersetzungsreaktionen, wobei das gebildete Eisen(II)-Sulfat in löslicher Form abwandert und unter geeigneten Bedingungen bei Sauerstoff-Gegenwart als Brauneisen (Limonit,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) gefällt wird – erkennbar an rostfarbenen oder schwarz-grauen Oberflächen bzw. Überzügen (RÖCKMANN 2001). Als Zeichen einer beginnenden Phasenumwandlung sind insbesondere an Markasiten, die an der Luft aufbewahrt werden, manchmal bereits nach kurzer



Abb. 2 Eisensulfid-Konkretionen aus dem Baggersee von Magdeburg-Barleben, klassifiziert nach verschiedenen Formen: länglich, stalaktitisch (A-B); knollig bzw. nierig (C-F).

Fig. 2 Iron sulfide concretions collected from the quarry pond at Magdeburg-Barleben. The objects are classified by shape: oblong, stalactite-like (A-B), nodular- or kidney-like shape (C-F).

Zeit "Ausblühungen" von komplexen Eisensulfat-Hydraten, wie z.B. Melantherit, Rozenit, Szomolnokit oder Halotrichit (WIESE et al. 1987) zu sehen – zum Ärger vieler Mineraliensammler. Dieser spontan ablaufende Zersetzungsprozess wird durch S-oxidierende Bakterien, z.B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, oftmals noch katalysiert (WANG et al. 2007).

Die bei der oxidativen Zersetzung von  $\text{FeS}_2$  gebildete Schwefelsäure hat in der Umwelt zur starken pH-Wert-Absenkung von wassergefüllten Restlöchern bzw. Baggerseen geführt, wenn im Untergrund Schichten sulfidischer Erze oder schwefelhaltige Braunkohle angefordert wurden (RÖCKMANN 2001, WENDT-POTTHOFF & KOSCHORRECK 2003, FRIESE 2005).

Obleich sich Pyrit und Markasit aufgrund ihrer Kristallformen unterscheiden, ist eine eindeutige Zuordnung bei sedimentären Konkretionen oder Imprägnationen aufgrund sehr kleiner Kristalle kaum möglich. Nur durch mikroskopische Analyse oder Untersuchung eines Röntgenbeugungs-Musters (bzw. Röntgendiffraktometrie) lassen sich beide Minerale eindeutig unterscheiden (WANG et al. 2007, GARCIA et al. 2007), zwei Methoden die allerdings für die vorliegende Untersuchung nicht zur Verfügung standen.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Fördermethode

Die hier untersuchten Eisensulfid-Konkrete wurden mit Hilfe eines Keschers vom Rüttelsieb der Schwimmbagger-Anlage (s. Abb. 1B), östlich der Ortschaft Barleben, im Zeitraum 2010 – 2011 aufgesammelt. Eine Reinigung der Proben erfolgte unter fließendem Leitungswasser und anschließender Trocknung an der Luft. Obleich, wie vorstehend beschrieben, Eisensulfide wie insbesondere Markasit an feuchter Luft einer langsamen Oxidation bzw. Phasenumwandlung unterworfen sind, wurde im Hinblick auf eine spätere chemische Analyse keine Konservierung bzw. Präparation der Fundstücke vorgenommen.

### 2.2 Probenvorbereitung

Zur physikalisch-chemischen Untersuchung (Dichtebestimmung, RFA-Analyse bzw. AES) wurden von den Proben jeweils kirsch- bzw. erbsengroße Stücke mit einem Hammer abgeschlagen, was relativ leicht durch die Sprödigkeit des Materials gelingt (Mohshärte ca. 6.0 – 6.5). Mit Hilfe eines Achatmörser (Mohshärte ca. 7,0) wurden die Stücke zu einem grau-grünen bis schwarzgrauen Pulver zerrieben und bis zur Durchführung der Untersuchungen in fest verschließbaren Schraubgläsern aufbewahrt. Trotz Feuchtigkeitsausschluss wiesen die Pulverproben nach kurzer Zeit einen stechenden Geruch nach Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) auf, was auf eine beginnende Mineral-Zersetzung bzw. Phasenumwandlung durch Atmosphären, insbesondere Wasserdampf, hindeutet.

### 2.3 Dichtebestimmung

Die Dichte der Eisensulfid-Konkrete wurde mit Hilfe der Pyknometer-Methode bestimmt. Ein Pyknometer ist ein kleines mit einem durchbohrten Stopfen verschließbares Glasgefäß, welches zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten und Feststoffen verwendet wird. Das Volumen des verwendeten Pyknometers ( $V_p$ ) war auf die dritte Kommastelle genau kalibriert und betrug laut Herstellerangabe (Häberle Labortechnik, Lonsee-Ettlenschieß):  $51,818 \text{ cm}^3$ . Vier Wägungen sind zur Bestimmung der Dichte eines Minerals notwendig:

1. Masse des Pyknometers (leer) =  $m_0$
2. Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers =  $m_1$
3. Masse des Pyknometers, in dem sich das pulverisierte Mineral befindet und das mit Wasser gefüllt ist =  $m_3$
4. Masse des Pyknometers, in dem sich nur das pulverisierte Mineral befindet =  $m_2$

Die Dichte der Mineralproben ( $\rho_M$ ) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_M = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \times V_p$$

#### 2.4 Bestimmung der Elementarzusammensetzung durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine spektroskopische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen. Mit der RFA können flüssige, feste und pulverisierte Proben zerstörungsfrei vermessen werden, d.h. es ist kein chemischer Aufschluss notwendig. Die Methode arbeitet unabhängig vom Bindungszustand der Elemente und die Messzeit ist relativ kurz (pro Probe ca. 1 min). In einer Röntgenröhre (mit Palladium-Quelle) wird primäre Röntgenstrahlung erzeugt, die auf die zu analysierende Probe trifft. Dabei emittiert die Probe eine sekundäre Röntgenfluoreszenzstrahlung (Eigenstrahlung), die im RFA detektiert wird. Grundlage der qualitativen Elementaranalyse ist dabei das Moseley'sche Gesetz, nachdem die Wellenlängen der Eigenstrahlung elementspezifisch sind. Mit der RFA können alle Elemente mit Ordnungszahlen  $> 9$  (Fluor) bestimmt werden (HAHN-WEINHEIMER et al. 1984). Die Proben wurden mittels Pulvermethode untersucht – daneben gibt es noch eine sogenannte Schmelztabletten-Methode, wobei die zu untersuchenden Proben zuvor in eine Wachsmatrix eingebettet und dann zu Tabletten verpresst werden. Zur Durchführung der RFA wurden von den Pulverproben je 4,0 g in eine PE-Messküvette (Fluxana sample cells, 32 mm Ø; Fluxana GmbH, Bedburg-Ham) eingewogen, die unten im Kontaktbereich zur Messzelle des RFA, mit einer dünnen inerten Folie (Polypropylen-Mylarfolie, TF-240, 4 µm, Fluxana GmbH, Bedburg-Ham) abgeschlossen ist. Die befüllte PE-Messküvette wurde im Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (RFA SPECTRO XEPOS, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve) in einer Messzelle positioniert und die Messung durchgeführt (Element-Screeningmethode über Einpunkt-Kalibrierung).

#### 2.5 Arsen-Gehaltsbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Arsen-Gehaltsbestimmung erfolgte mit Hilfe der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS = Graphite-Furnance-AAS). Hierzu wird eine Messlösung (siehe unten) und ein Modifizier, welcher der Erhöhung der Pyrolyse- und Atomisierungstemperatur und somit der Steigerung der Empfindlichkeit dient, in ein elektrisch beheizbares Graphitrohr injiziert. Anschließend wird die Probe im Graphitrohr thermisch in mehreren Schritten pyrolysiert und dann bei hoher Temperatur (2270 °C) atomisiert. Durch Einstrahlen mit einer Element-Hohlkathodenlampe wird ein elementspezifisches Licht erzeugt, das nur vom Analyt (Arsen) in der Atomwolke der Probe absorbiert wird. Die Menge des absorbierten Lichtes korreliert hierbei mit der Konzentration des Analyten in der Probe. Die zeitintegrierte Extinktion (Peakfläche) der entstehenden Atomwolke wird absorptionsspektrometrisch jeweils bei einer spezifischen Wellenlänge des jeweiligen Elementes gemessen (WELZ & SPERLING 1999). Die Messwellenlänge für Arsen beträgt 197,3 nm, bei einer Spaltgröße von 0,5 nm. Zur Arsen-Gehaltsbestimmung wurden die Pulverproben zuvor einem sauren Mikrowellen-Aufschluss unterworfen. Hierzu wurden 0,25 g Probe in einem Teflon-Aufschlussgefäß genau eingewogen. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3 ml Wasser und 5 ml 69%iger Salpetersäure. Nach beendeter nitroser Gasentwicklung blieb das Aufschlussgefäß ca. 30 Minuten offen stehen, wurde dann verschlossen und anschließend bei 150 °C in einem Mikrowellen-Ofen (Mars-X-Press, CEM Corporation, Matthews, North Carolina) aufgeschlossen. Nach dem Aufschluss wurden die Proben mit destilliertem Wasser zunächst auf 100 ml und dann nochmals 1 : 10 verdünnt. Von dieser Messlösung wurden 20 µl + 10 µl Mg / Pd-Modifizier (30 µl Gesamtvolumen) in das AAS (AA240Z, Varian, Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) injiziert. Der Arsen-Gehalt wurde über eine externe 5-Punkt-Kalibrierung bestimmt (Korrelationskoeffizient,  $r = 0,9999$ ).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Beschreibung der Fundstücke, Untersuchung der Dichte

Die von der Fundstätte aufgesammelten Eisensulfid-Konkretionen waren sehr vielgestaltig. Es lassen sich jedoch bestimmte immer wieder auftretende Formengruppen feststellen:

- 1) längliche bzw. stalaktitische Formen mit rundlichem Durchmesser, manche mit Holzeinschlüssen im Kern – Oberfläche glatt oder rissig (Abb. 2 A-B, Abb. 7A),
- 2) knollige bzw. nieriige Formen (mit knoten- oder beulenartigen Verdickungen) – Oberfläche glatt, manchmal metallisch-glänzend (Abb. 2 C-F, Abb. 7B),
- 3) unförmige, krustenartige Stücke mit rauer bzw. poröser Oberfläche (Abb. 3 A, B).

Die Fundstücke sind meist grau-schwarz oder grünlichgrau gefärbt, gelegentlich mit durchscheinendem Messing- bzw. Pyrit-Metallglanz. Teilweise wurden auch graubraune bzw. rostfarbene Stücke gefunden, die mit limonitischen oder stellenweise schwarzkristallinen Eisen(III)-hydroxiden (z.B. Goethit,  $\alpha$ -FeOH(OH)) bzw. "Ausblühungen" überzogen waren. Eine Bildung von dreiwertigen Eisenhydroxiden deutet auf oberflächliche oxidative Zersetzung des Eisensulfids hin, so dass diese Objekte offenbar längere Zeit Luftsauerstoff bzw. aeroben Bedingungen ausgesetzt waren. Sofern die Fundstücke nicht mit rostfarbenem Limonit überzogen waren, zeigten alle Objekte auf einer rauen weißen Porzellan-Oberfläche graugrüne bzw. grauschwarze Strichfarbe. Beim Zerschlagen der Eisensulfid-Konkretionen wurden die für Pyrit-Mineralien typischen Funkengarben beobachtet. Die Bruchflächen erschienen häufig metallisch-kristallin und messingfarben, was im Anschliff noch deutlicher wird (s. Abb. 3C). Das Innere einiger Stücke war jedoch nur aschgrau bzw. amorph und erschien nur an der Randzone metallisch.

Auch wiesen alle Objekte einen stechenden Geruch nach Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) auf, der bei Aufbewahrung pulverisierter Proben noch stärker hervortrat. Eine Auflösung des Minerals in konzentrierter Salpetersäure (65 %) erfolgte unter Entwicklung nitroser Gase ( $\text{NO}_x$ ) und der charakteristischen Schwefelabscheidung. Bei Zusatz von Ammoniak-Lösung zu den salpetersauren Lösungen wurde die Ausfällung eines rostbraunen Niederschlags von Eisen(III)-hydroxiden beobachtet.

Von drei pulverisierten Proben wurde mit der Pyknometer-Methode die Dichte als Doppelbestimmung ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1 Dichte ( $\rho$ ) von 3 untersuchten Eisensulfid-Konkretionen ( $n = 3$ , als Doppelbestimmung), ermittelt mittels Pyknometer-Methode.

Tab. 1 Density ( $\rho$ ) of 3 investigated iron sulfide concretions ( $n = 3$ , double measurement), determined by use of a pycnometer.

Probe	Messung-Nr.	Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
I-2010-07-06	1	4,69
I-2010-07-06	2	4,63
IV-2010-07-06	1	4,26
IV-2010-07-06	2	4,80
III-2010-07-06	1	4,60
III-2010-07-06	2	4,66
	Mittelwert	<b>4,60</b>
	$\pm$ STABW	0,18

Die mittlere Dichte der untersuchten Proben ( $4,60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) kommt dem in der Literatur angegebenen Wert für reinen Pyrit bzw. Markasit ( $4,8 - 4,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , MEDENBACH & WILK 1988) sehr nah. Der Unterschied zum Literaturwert deutet darauf hin, dass das Mineral nicht als reines  $\text{FeS}_2$  vorliegt, was durch nachfolgende Elementaranalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestätigt werden konnte.

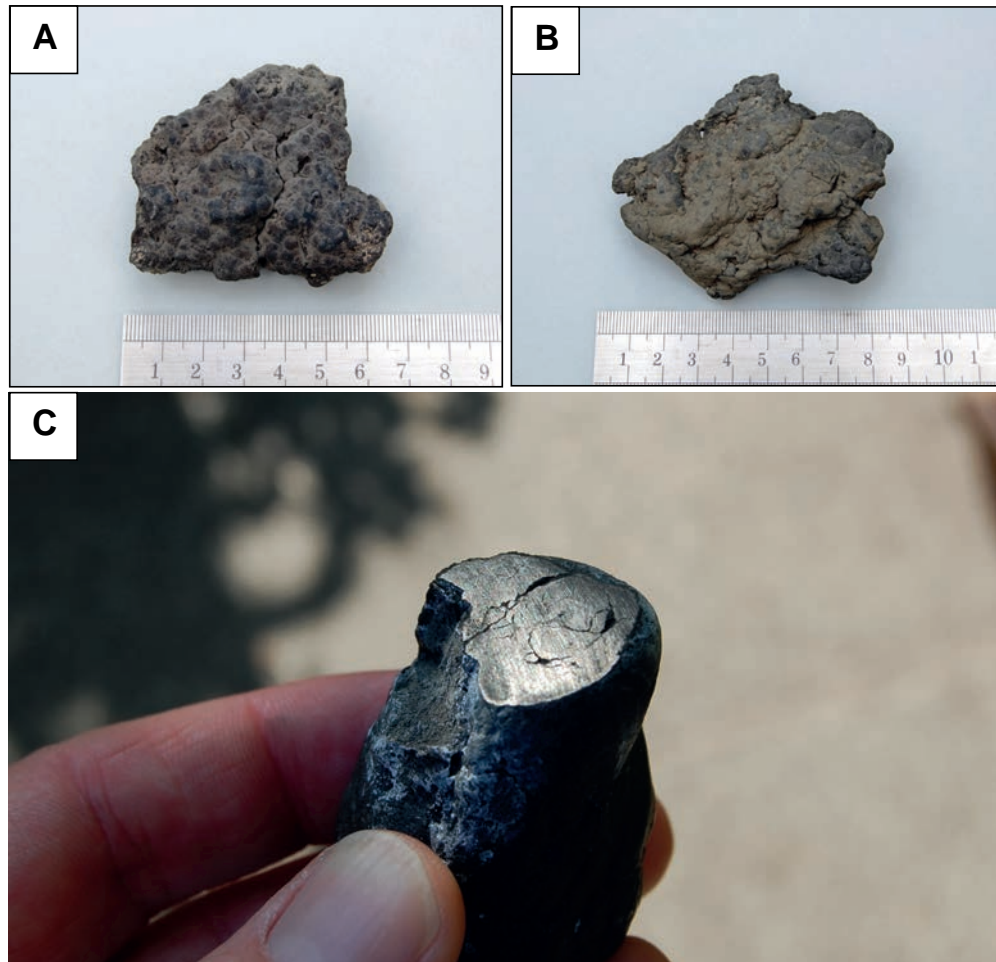


Abb. 3 (A, B) Unförmige bzw. krustenartige Eisensulfid-Konkretionen. (C) Eisensulfid-Konkretion nach Anschliff mittels Schmirgelpapier.

Fig. 3 (A, B) Shapeless or crusty iron sulfide concretions. (C) Iron sulfide concretion partially grounded with sand paper.

### 3.2 Elementarzusammensetzung der Eisensulfid-Konkretionen

Die RFA-Analyse von 6 verschiedenen Eisensulfid-Konkretionen zeigte als Hauptbestandteile Eisen und Schwefel. Die mittleren Gehalte ( $40,49 \pm 1,20\%$  S und  $36,91 \pm 0,75\%$  Fe) weichen allerdings von den theoretischen (berechneten) Gehalten für reines Eisen(II)-disulfid  $\text{FeS}_2$  deutlich ab ( $53,44\%$  S und  $46,55\%$  Fe, s. Abb. 4). Bei zwei untersuchten Proben wurden geringere Eisen- bzw. Schwefelgehalte gemessen ( $23$  bzw.  $25\%$  S und  $17,5$  bzw.  $24\%$  Fe). Diese Proben wiesen dafür höhere Silicium-Gehalte ( $19$  bzw.  $29\%$  Si) auf. Bezogen auf den theoretischen Schwefel-Gehalt im  $\text{FeS}_2$  waren die gefundenen Gehalte für Schwefel:  $75 - 81\%$ , für Eisen:  $79 - 81,5\%$  (theroretischer Wert =  $100\%$ ). Neben S und Fe wurden über die RFA Halb- bzw. Leichtmetalle wie Magnesium, Aluminium, Silicium, Kalium und Calcium identifiziert, deren Gehalte zwischen ca.  $0,1$  und  $6,5\%$  schwanken (s. Abb. 5A). Die Konzentra-



tion dieser Elemente deutet auf das Vorhandensein von Tonmineralen hin, wie z.B. Quarz, Feldspat und Glimmer (z.B. Biotit). Um welche mineralischen Phasen es sich dabei genau handelt, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

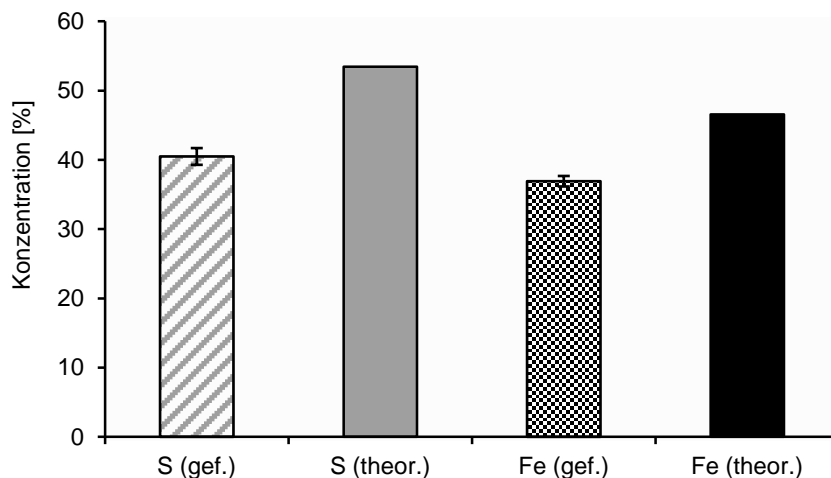


Abb. 4 Mittelwerte und Standardabweichung ( $\pm$ ) der Schwefel- (S) und Eisengehalte (Fe) von sechs untersuchten Eisensulfid-Konkretionen ( $n = 6$ ), bestimmt durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA); gef. = gefundener und theor. = theoretischer Gehalt, entsprechend der Elementarzusammensetzung von Eisen(II)-disulfid ( $\text{FeS}_2$ ).

Fig. 4 Average values and standard deviations ( $\pm$ ) of the sulfur (S) and iron (Fe) content of 6 investigated iron sulfide concretions ( $n = 6$ ). The assignment was performed by X-ray fluorescence analyses (RFA); gef. = found, theor. = theoretically values of the elementary analyses of iron(II) disulfide ( $\text{FeS}_2$ ).

Weiterhin fanden sich im Spurenbereich Metalle und Schwermetalle wie Titan, Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Zinn, Barium, Wolfram und Blei (s. Abb. 5B). Die Gehalte dieser Elemente können allerdings aufgrund der verwendeten Einpunkt-Kalibrierung mit der RFA nur semiquantitativ abgeschätzt werden. Insbesondere das gleichzeitige Auftreten von Blei und Arsen bzw. Eisen und Cobalt ist für diese Analysenmethode problematisch, da die  $L\text{-}\alpha\text{-I}$ -Bande für Pb und die  $K\text{-}\alpha\text{-I}$ -Bande für As (10,55 und 10,54 KeV) relativ gleiche Energiewerte besitzen und überlagern. Auch bei  $\text{Fe-K-}\beta\text{-I}$  und  $\text{Co-K-}\alpha\text{-I}$  (7,05 und 6,93 KeV) kommt es zu Überlagerungen (NIST-Datenbank 2011), so dass kleine Cobalt- neben hohen Eisen-Gehalten, nicht bestimmt werden können. Zur exakten Bestimmung der Schwermetalle werden deshalb andere Analysen-Methoden wie die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) verwendet – die beispielhaft anhand der Gehalts-Bestimmung des Elementes Arsen untersucht wurde.

### 3.3 Arsen-Gehalte der Fundstücke (ermittelt über AAS)

Arsen ist ein toxisches Hauptgruppenelement, welches als Nebenkomponente verschiedener sulfidischer Eisenerze beschrieben wurde (RUPPERT et al. 2005).

Zur exakten Analyse des Schwermetalls Arsen (As) wurden die Eisensulfid-Konkretionen einem Salpetersäure-Auflösung unterzogen und die erhaltenen Lösungen mittels Graphitrohr-AAS untersucht. Der Arsengehalt in 7 untersuchten Proben schwankte hierbei zwischen 48 und 338 ppm (s. Tab. 2). Generell zeigte sich, dass die mit Hilfe der RFA gemessenen As-Gehalte geringer als die mittels der AAS bestimmten waren – die Wiederfindung für die RFA lag zwischen 62 – 88%. Als Ursache können ein Matrixeffekt (Einfluss der Probenpräparation) bzw. die verwendete Element-Einpunkt-Kalibrierung der RFA angesehen werden.

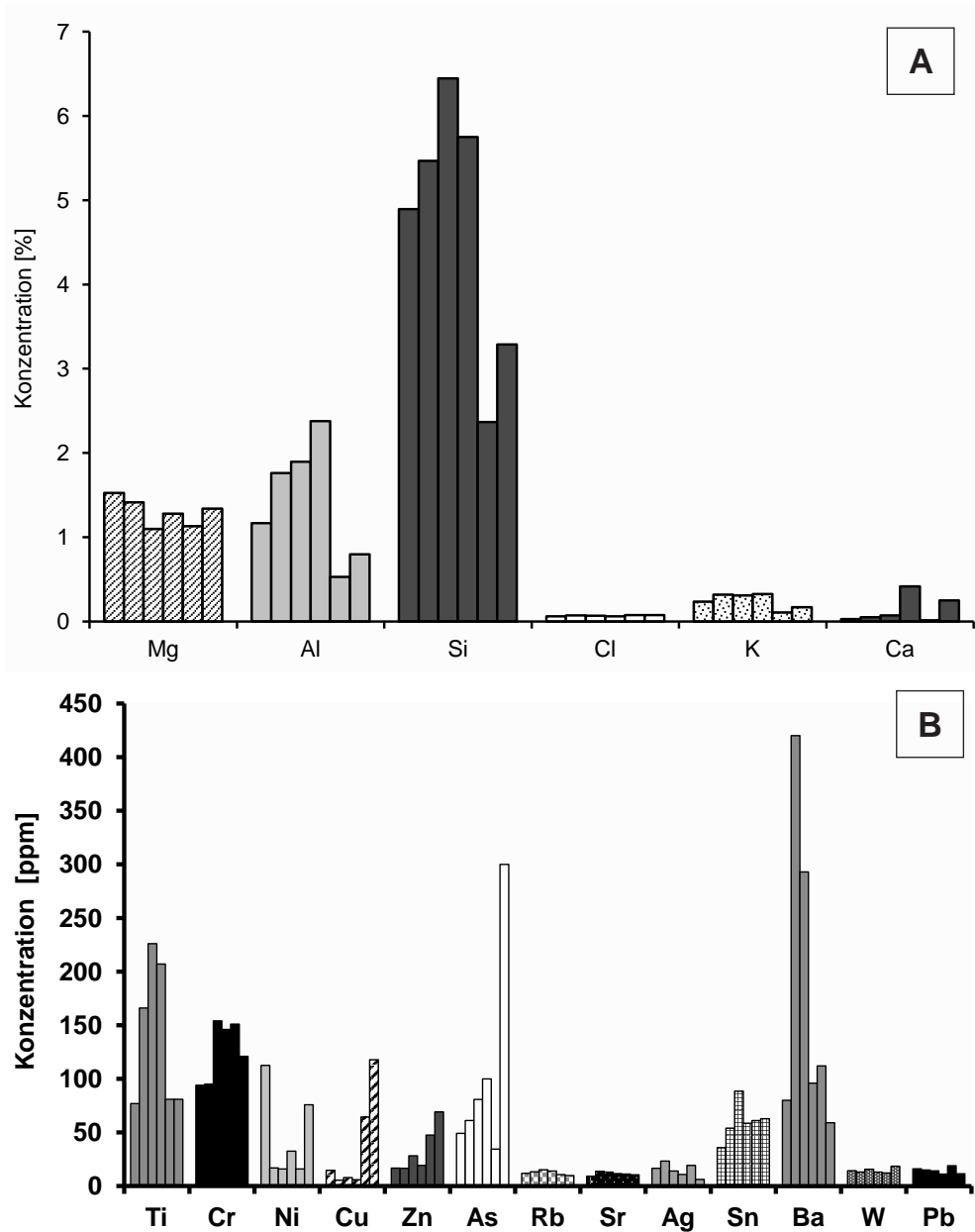


Abb. 5 (A) Elementarzusammensetzung für die Elemente Magnesium (Mg) bis Calcium (Ca) von 6 mittels RFA untersuchten Proben ( $n = 6$ ); (B) Spurenmetall-Konzentrationen der Elemente Titan (Ti) bis Blei (Pb) von 6 mittels RFA untersuchten Proben ( $n = 6$ ); Konzentrationsangaben in ppm ("parts per million", entspr. mg / kg).

Fig. 5 (A) Elementary composition – elements magnesium (Mg) to calcium (Ca) of 6 samples ( $n = 6$ ) determined by X-Ray fluorescence analyses (RFA). (B) Trace metal concentrations of the elements titanium (Ti) to lead (Pb) of 6 samples investigated by RFA; concentrations are given in ppm ("parts per million", equal mg / kg).

Dennoch liefert die RFA als wenig aufwendige und schnelle Analysenmethode, die keinen chemischen Aufschluss voraussetzt, dimensionsnahe Ergebnisse. Die RFA ist für Voruntersuchungen, insbesondere zur Ermittlung der Gesamtzusammensetzung einer Probe (Element-Übersichtsanalyse), somit sehr gut geeignet. Mit Hilfe der AAS werden in einer Messung hingegen meist nur separate Elemente bestimmt, dies allerdings mit sehr hoher Präzision.

Tab. 2 Arsengehalte der Eisensulfid-Konkretionen – Vergleich Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Atomabsorptionsspektrometrie (Graphitrohr-AAS) - \*Einfach- und \*\*Zweifachmessung der gleichen Probe (Mittelwerte).

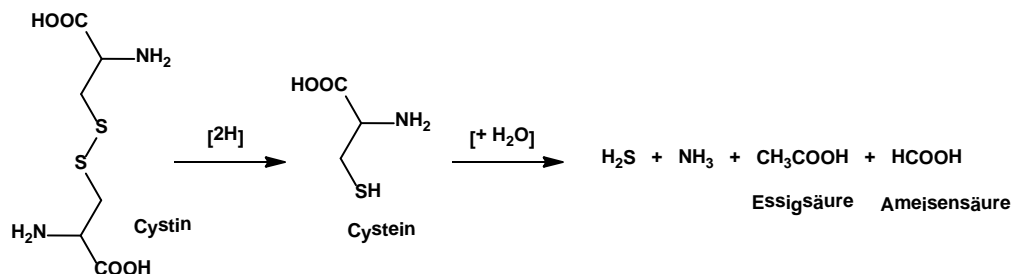
Tab. 2 Arsenic content of the iron sulfide concretions – comparison of the X-Ray fluorescence analyses (RFA) and atomic absorption analyses (AAS) data; \*single and \*\*double measurements (average values).

Probenbezeichnung	RFA (ppm As)*	AAS (ppm As)**	Wiederfindung RFA (%) vs. AAS
I-2010-07-06	49.1	59.97	81.8
II-2010-07-06	61.2	80.32	76.1
III-2010-07-06	80.8	90.72	89.0
IV-2010-07-06	99.9	114.78	87.0
Fundstück-2a	41.5	52.22	79.4
Fundstück-3a	299.9	338.21	88.6
I-2011-04	30.4	48.63	62.5

#### 4 Interpretation der Mineralgenese

Aufgrund auffälliger charakteristischer Formen einiger Fundstücke ergibt sich die Frage nach ihrer Entstehung. Der Prozess der Mineralgenese von Eisensulfid-Mineralien in Sedimenten wurde in der Literatur umfassend behandelt (SCHULZ & ZABEL 1999, 2006), ist aber auch Gegenstand aktueller Forschungen.

Während man früher an eine rein chemische Ausfällung von Eisensulfiden durch Schwefelwasserstoff aus eisenhaltigen Lösungen dachte, ist der Prozess der Pyrit / Markasit-Entstehung offenbar komplexerer Natur. Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), die wichtigste Sulfid ( $S^{2-}$ )-Quelle, entsteht bei anaerober Zersetzung verwesender organischer Substanzen. Schwefel ist in der Biomasse von Organismen zu ca. 1 % enthalten, wobei das Element vor allem in Biomolekülen wie den Aminosäuren Cystein, Cystin und Methionin, S-haltigen Coenzymen sowie in den Eisenschwefelzentren der Proteine vorkommt (STEINBÜCHEL & OPPERMANN-SANIO 2003). Die S-haltigen Biomoleküle werden beim Absterben der Organismen durch obligate und fakultativ anaerobe Bakterien, z.B. der Gattungen *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Proteus* und *Salmonella*, unter  $H_2S$ -Bildung metabolisiert (s. nachfolgende Reaktionsgleichung, vgl. SCHRÖDER 1987).



Der dabei gebildete Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) wird im sauerstoffreichen Oberflächenwasser, z.B. von Seen, durch Sulfid-oxidierende Bakterien unter Sauerstoff-Verbrauch in Sulfat umgewandelt – ein Prozess

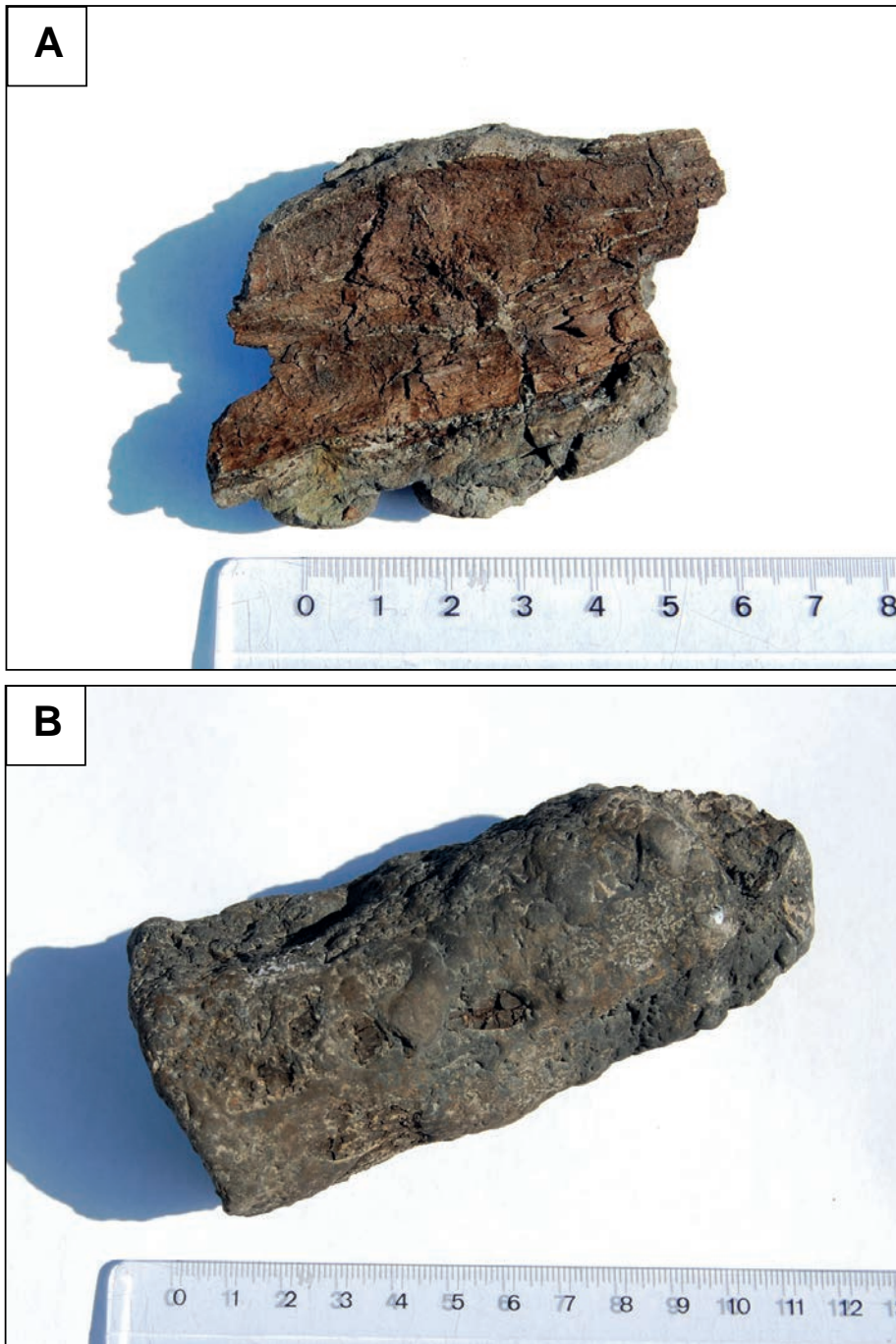


Abb. 6 (A, B) Pyritisierte bzw. markasitisierte "Schwefelkiesknollen" mit Holzeinschlüssen.

Fig. 6 (A, B) Pyritized or marcasitized "iron sulfide nodules" with wood inclusions.



Abb. 7 (A) Eisensulfid-Koncretion gefunden 2010 von H. Märtens (1,28 kg). (B) Stalaktitförmiges Fundstück mit knolliger Oberfläche und matt-bronzefarbenem Oberflächenglanz. Bei beiden Objekten handelt es sich wahrscheinlich um markasitisiertes / pyritisiertes Holz.

Fig. 7 (A) Lange iron sulfide concretion (weight: 1,28 kg) found in 2010 by H. Märtens. (B) Stalactite shaped specimen with nodular surface and dull-bronze varnish. Both specimens probably consist of pyritized or marcasitized wood.

der im Tiefenwasser aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff nicht abläuft, so dass sich  $\text{H}_2\text{S}$  hier oftmals anreichert.

Neben der Zersetzung organischer Materie wird ein großer Teil des Schwefelwasserstoffs durch Sulfat-reduzierende Bakterien gebildet, welche hochvalente Schwefelverbindungen (wie  $\text{SO}_4^{2-}$ ) unter Protonenaufnahme zu niedervalenten, wie  $\text{S}^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  umwandeln. Sulfat-Reduzierer sind z.B. die Archae-Bakterien *Desulfovibrio desulfuricans* und *Desulfobacter postgatei* - strenge Anaerobier, die vor allem im anoxischen Tiefenwasser bzw. im Faulschlamm von Seen und Meeren leben (STEINBÜCHEL & OPPERMANN-SANIO 2003).

Die Sulfatreduktion wird durch die Bakterien unter Beteiligung verschiedener Enzymsysteme bewerkstelligt. Bei diesem mehrstufigen Prozess verändert Schwefel seinen Oxidationszustand von +VI zu -II. Die bei dieser Reaktion auftretenden Zwischenstufen sind Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Trithionat ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ) und Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) (vgl. SCHOONEN & BARNES 1991, STEINBÜCHEL & OPPERMANN-SANIO 2003).

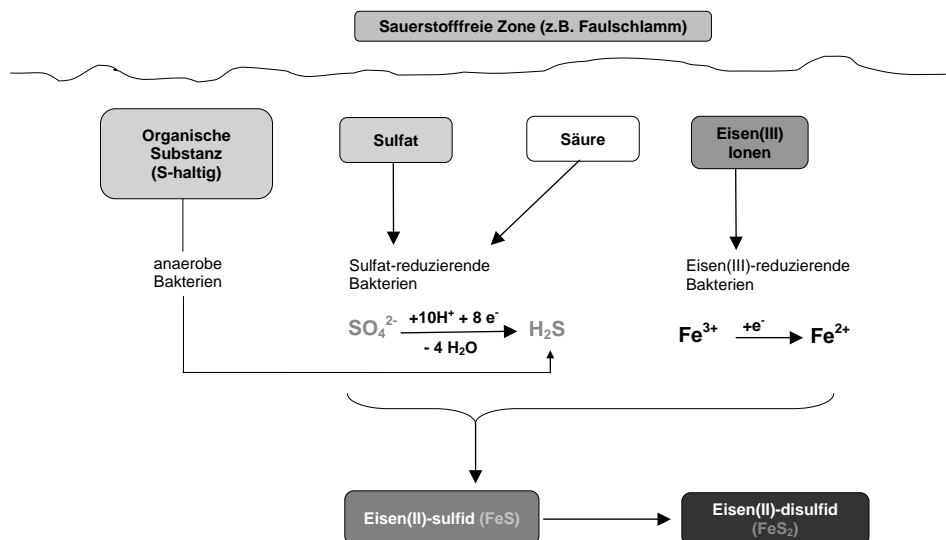
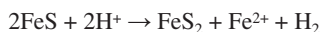
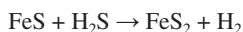
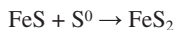


Abb. 8 Schematisierte Mineralgenese von Eisen(II)-disulfid ( $\text{FeS}_2$ ) unter anaeroben Bedingungen.

Fig. 8 Schematised iron(II) disulfide ( $\text{FeS}_2$ ) mineral formation under anaerobic conditions.

Das gleichzeitige Vorkommen von Eisen(III)-reduzierenden Bakterien und extrem niedere pH-Werte schaffen günstige Bedingungen für die Pyritisierung bzw. Markasitisierung. Die Eisenreduzierer verwandeln hierbei  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}^{2+}$ , welches dann zusammen mit dem gebildeten  $\text{H}_2\text{S}$  zunächst zu schwerlöslichem Eisen(II)-sulfid (Pyrrhotit) reagiert – letzteres ist meist nicht-stöchiometrisch aufgebaut ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $x = 0-0.125$ , vgl. QIAN et al. 2011) und wandelt sich unter Druck- bzw. Temperatur-Einwirkung in Pyrit bzw. Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) um (s. Schema, Abb. 8). Interessant ist, dass sich der Oxidationsstufenwechsel beim Übergang vom  $\text{FeS}$  zu  $\text{FeS}_2$  lediglich beim Schwefel (von -II zu -I), jedoch nicht beim Eisen vollzieht, welches in beiden Formen als +II vorliegt. Denkbare Reaktionen der  $\text{FeS} / \text{FeS}_2$ -Redoxumwandlung sind zum Beispiel:



Für diese Reaktionen können als Redoxpartner elementarer Schwefel ( $S^0$ , Reaktionsgleichung 1), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ , 2) oder Protonen ( $H^+$ , 3) fungieren. Der genaue (geo)chemische Mechanismus welcher letztendlich die Umwandlung von  $FeS$  zu  $FeS_2$  bewirkt, wird unterschiedlich in der Literatur diskutiert und ist eine interessante Fragestellung der aktuellen Forschung (SCHULZ & ZABEL 1999, 2006, QIAN et al. 2011).

Nach Untersuchungen von Butler et al. soll zunächst das aus der Reaktion von  $Fe^{2+}$  und  $S^{2-}$  entstehende schwerlösliche  $FeS$  partiell wieder in Lösung gehen, wobei  $FeS$ -Aquokomplexe gebildet werden. Letztere reagieren dann mit den oben genannten Reduktionsmitteln zu unlöslichem  $FeS_2$  – diese Phasenumwandlung ist also keine reine Festkörperreaktion. Für eine Mineralphasen-Umwandlung über lösliche  $FeS$ -Intermediate spricht z.B. die Anreicherung bestimmter Fe- und S-Isotope während der  $FeS \rightarrow FeS_2$ -Reaktion (BUTLER et al. 2005).

Die Bildung der hier beschriebenen Eisensulfid-Konkretionen erfolgte sedimentär, d.h. wahrscheinlich im stark anaeroben Millieu von schwefelwasserstoffreichem Faulschlamm bzw. später in daraus gebildeten Tonsedimenten, durch bakterielle Zersetzung pflanzlicher oder tierischer Körper und die Tätigkeit von sulfat- und eisenreduzierenden Bakterien. Da beim Zerschlagen einiger “Schwefelkiesknollen“ im Inneren immer wieder Holz-Reste gefunden wurden (s. Abb. 6A, B), wird angenommen, dass es sich bei vielen Stücken um arboreale (holzartige) Fossilisierungen handelt. Auch die stalaktitische bzw. rundlich-zylindrische Gestalt einiger Stücke (s. Abb. 2A, B) deutet auf fossilisierte Äste bzw. Holzstücke hin. Holz besteht vorwiegend aus Zellulose und Lignin, welche sich unter Luftabschluss kaum zersetzen, sondern eher durch Inkohlung karbonisiert werden (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2003). Auf der Holzoberfläche bzw. im Porenwasser könnten sich Biofilme aus den oben beschriebenen Bakterien-Arten gebildet und so die Eisensulfid-Einlagerung bewirkt haben. Auch das größte von H. Märtens gefundene Stück (s. Abb. 7A), mit einem Gewicht von 1,28 kg lässt pyritisiertes / markasitisiertes Holz vermuten. Dieses Stück, welches eine doppelkegelige Form aufweist, zeigt an den spitz zulaufenden Enden geschichtete Abfolgen, die als Überrest von Jahresringen gedeutet werden können. Die schalenartige Ummantelung des Mittelbereiches könnte dabei markasitisierte Baumrinde bzw. Borke sein. Um welche Holz-Matrix bzw. Baumarten es sich hierbei handelt und welches Alter man den Fundstücken zusprechen kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Da die Markasitisierung jedoch relativ langer Zeiträume und gewisser Drücke bedarf, die nur in tieferen Sedimentschichten auftreten, wird vermutet, dass die Fundstücke nicht aus pleistozänen sondern eher aus tertiären Ablagerungen stammen, da ähnliche Eisensulfid-haltige Fossilisierungen z.B. aus der Braunkohle her bekannt sind (RÖSLER 1979, RÖCKMANN 2001). Die hier beschriebenen Konkretionen stellen jedoch einen Sonderfall dar, da Inkohlungsprozesse bei ihnen eher in den Hintergrund treten, d.h. die Holzmatrix sich im Verlaufe der Markasitisierung / Pyritisierung oftmals bis fast zur Unkenntlichkeit aufgelöst hat. Die bei einigen Fundstücken häufig beobachteten kollomorphen bzw. knolligen Formen (s. Abb. 7B) entstanden wahrscheinlich aufgrund einer  $FeS / FeS_2$ -Gelbildung und stellen Pseudomorphosen pflanzlicher oder auch tierischer (?) Fossilien dar.

Eisensulfid-Konkretionen sind interessante mineralogische Fundstücke, die nicht nur für den Fachmann sondern auch dem interessierten Sammler von Fossilien und Mineralien eine besondere Faszination bieten. Ihre Untersuchung kann Einblicke in geologische bzw. geochemische Prozesse eröffnen, die bei der Fossilisierung organischer Materie ablaufen.

## 5 Zusammenfassung

LORENZ, P., SCHULZ, M., MÄRTENS, H.: Untersuchung von “Schwefelkiesknollen“ aus den Tonschichten des Kies-Abbaues bei Barleben (Sachsen-Anhalt). - *Hercynia N. F.* 45 (2012): 33 – 49.

Die hier untersuchten Eisensulfid-Konkretionen finden sich als Ablagerungen in Tonschichten der nördlichen Tiefebene. Beispielsweise werden im Gebiet des Magdeburger Urstromtals in einem Kieswerk bei Barleben (Sachsen-Anhalt), beim Unterwasser-Abbau durch einen Eimerketten-Schwimmbagger, mit größerer Regelmäßigkeit solche als “Schwefelkiesknollen“ zu Tage gefördert. Die Fundstücke sind oberflächlich meist grau, schwarz oder teilweise mit rostfarbenem Limonit (Eisenoxidhydroxiden,  $FeO(OH)$ )

überzogen und fallen auf durch ihre knollige, nierige oder stalaktitische Gestalt. Die mit der Pyknometer-Methode ermittelte mittlere Dichte ( $4.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) und durchscheinender Messingglanz ließen Metalleigenschaften vermuten. Eine Untersuchung der Elementarzusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zeigte, dass die Konkretionen zu 75 – 81.5 % aus Eisen(II)-disulfid ( $\text{FeS}_2$ ) bestehen. Neben Magnesium, Aluminium und Silicium, deren Gehalte bei 0,5 – 6,4 % liegen, fanden sich geringe Mengen an anderen Metallen wie Kalium, Calcium, Titan, Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn und Barium. Auffällig war auch ein relativ hoher Arsen-Gehalt, der in den mittels Graphitrohr-AAS gemessenen Proben zwischen 48 - 338 ppm schwankte. Über eine sedimentäre Mineralgenese der hier beschriebenen Konkretionen durch bakterienvermittelte Fossilisierung organischer Materie (wie zum Beispiel von Holz) im stark anaeroben Milieu wird diskutiert.

## 6 Danksagung

Die Autoren möchten sich bei Annika Müller und Stefanie Günther (WALA Heilmittel GmbH, Bad Boll / Eckwälden) für die Assistenz bei der Durchführung und Interpretation der RFA-Analysen bedanken, sowie bei Dipl.-Chem. Ellen Keller (WALA) und Dr. Christiane Heinemann (Naturkundemuseum Magdeburg) für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

## 7 Literatur

- BALZER, G. (2005): Warum die Eiszeit auch heute noch für Abkühlung sorgt. - In: Magdeburg auf Fels gebaut. - Stadtplanungsamt Magdeburg Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt 99: 47 – 49.
- BUTLER, I. B., ARCHER, C., VANCE, D., OLDROY, A., RICKARD, D. (2005): Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. - *Earth Planet. Sci. Lett.* 236: 430 – 442.
- CHINCHÓN-PAYA, S., AGUADO, A., CHINCHÓN, S. (2012): A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. - *Engin. Geol.* 127: 75 – 80.
- FÖRSTNER, U., GRATHWOHL, P. (2003): Ingenieurgeochemie - Natürlicher Abbau und Rückhalt, Stabilisierung von Massenabfällen. - Springer Verlag, Heidelberg, New York.
- FRIESE, K. (2005): Hydrochemie und Sedimentgeochemie eines Pyrit-versauerten Bergbaueses des Lausitzer Braunkohlenreviers (RL-111) als Grundlage zur Entwicklung eines Neutralisationsverfahrens. - Habilitation, Univ. Halle-Wittenberg.
- GARCIA, O., BIGHAM, J. M., TUOVINEN, O. H. (2007): Oxidation of isochemical  $\text{FeS}_2$  (marcasite-pyrite) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. - *Minerals Engineering* 20: 98 – 101.
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A., WEBER-DIEFENBACH, K. (1984): Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). - Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden.
- LANGE, B., WEBER, T. (1991): Als Archäologe am Baggersee. - In: Archäologie in Sachsen-Anhalt 1: 14 – 19.
- MARKL, G. (2004): Minerale und Gesteine – Eigenschaften, Bildung, Untersuchung. 1. Aufl. - Spektrum Akademischer Verlag (Elsevier GmbH München).
- MEDENBACH, O., WILK H. (1988): Zauberwelt der Mineralien. - Sigloch Edition, Künzelsau.
- NESTLER, H. (2002): Die Fossilien der Rügener Schreibkreide. Die Neue Brehm-Bücherei Bd. 486. - Westarp Wissenschaften, Hohenwarsleben.
- NIST-Datenbank (2011): X-rays Transition Energies Database. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA.
- OKRUSCH, M., MATTHES, S. (2005): Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- QIAN, G., XIA, F., BRUGGER, J., SKINNER, W. M., BEI, J., CHEN, G., PRING, A. (2011): Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220 °C: An experimental study of reaction texture and mechanisms. - *Amer. Mineralogist* 96: 1878 – 1893.
- REINICKE, R. (2007): Steine am Ostseestrand. - Demmler Verlag, Schwerin.
- RÖCKMANN, C. (2001): Von Pyrit bis Schwefelsäure. - *Forum Geoökol.* 12: 7 – 10.
- RÖSLER, H. J. (1979): Lehrbuch der Mineralogie. - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.



- RUPPERT, L. F., HOWER, J. C., EBLE, C. F. (2005): Arsenic-bearing pyrite and marcasite in the Fire Clay coal bed, Middle Pennsylvanian Breathitt Formation, eastern Kentucky. - *Int. J. Coal Geol.* 63: 27 – 35.
- SÄRCHINGER, H. (1958): *Geologie und Gesteinskunde*. - Volk und Wissen, Berlin.
- SCHOONEN, M. A. A., BARNES, H. L. (1991): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: Via FeS precursors below 100 °C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 1505 –1514.
- SCHRÖDER, H. (1987): *Mikrobiologisches Praktikum*. - Volk und Wissen, Berlin.
- SCHULZ, H. D., ZABEL, M. (1999, 2006): *Marine Geochemistry*. - Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- SEIM, R. (1974): *Minerale – Sammeln und Bestimmen*. - Neumann Verlag Leipzig, Radebeul.
- STEINBÜCHEL, A., OPPERMANN-SANIO, F. B. (2003): *Mikrobiologisches Praktikum – Versuche und Theorie*. 1. Aufl. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- STRUNZ, H., NICKEL, E. H. (2001): *Strunz Mineralogical Tables*. 9th ed. - Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- WANG, H., BIGHAM, J. M., TUOVINEN, O.H. (2007): Oxidation of marcasite and pyrite by iron-oxidizing bacteria and archae. - *Hydrometallurgy* 88: 127 – 131.
- WEBER, T. (2004): Das „Baggerpaläolithikum“ im Mittelbe-Saale-Gebiet. In: MELLER, H. (Hrsg.): *Paläolithikum und Mesolithikum - Kataloge zur Dauerausstellung im Landesmuseum für Vorgeschichte Halle*, S. 113-118.
- WELZ, B., SPERLING, M. (1999): *Atomabsorptionsspektrometrie*. - Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- WENDT-POTTHOFF, K., KOSCHORRECK, M. (2003): *Bakterien sanieren saure Seen*. - *Forschen für die Umwelt*, UFZ Leipzig-Halle GmbH, Leipzig.
- WEISE, C. (1996): Pyrit und Markasit. ExtraLapis No. 11: Das eiserne Überall-Mineral. *Mineralien-Magazin Lapis*. - Christian Weise Verlag, München.
- WIERSMA, C. L., RIMSTIDT, J. D. (1984): Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 85 – 92.
- WIESE, R. G., POWELL, M. A., FYFE, W. S. (1987): Spontaneous formation of hydrated iron sulfates on laboratory samples of pyrite- and marcasite-bearing coals. - *Chem. Geology* 63: 29 – 38.

*Manuskript angenommen: 20. Juni 2012*

Anschrift der Autoren:

Dr. Peter Lorenz, Dipl.-Chem. (FH) Monika Schulz

WALA Heilmittel GmbH, Forschung & Entwicklung, Dorfstr. 3 (D3), D-73087 Bad Boll / Eckwälden

E- Mail: peter.lorenz@wala.de

Henning Märtens

Druxberger Weg 32, 39110 Magdeburg

**Siegfried HUNECK (2010): 1000 Kilometer unterwegs im Herzen Asiens - Expeditionsberichte aus der Mongolei.** - Weissdorn-Verlag Jena. 112 S., 99 meist farbige Abbildungen, 12 Karten, 18 Porträtfotos. Hardcover (240 x 240 mm). - ISBN 978-3-936055-61-0. Preis: 19,95 Euro.

Zentralasien ist eine in vieler Hinsicht extreme Region. Das hochkontinentale Klima bedingt eine ausgeprägte Saisonalität, die Winter sind sehr kalt und trocken, die Sommer sind warm und bringen spärliche Niederschläge. Diese sind allgemein niedrig und nehmen vom Nordrand der Mongolei nach Süden hin ab. Die Gobi im Herzen Zentralasiens ist ein abflussloses Becken, wo es über Monate oder Jahre gar nicht regnet. Entlang des Niederschlagsgradienten verändert sich die Vegetation von heller Taiga über Grassteppen zu den vegetationsarmen Wüsten. Das insgesamt ungünstige Klima erlaubt Ackerbau nur auf wenigen Standorten, und selbst Beweidung ist oft nur möglich, wenn die Herden dem spärlich wachsenden Futter nachwandern. Entsprechend hat sich in der Mongolei die traditionelle Landnutzung durch Pastoral-Nomaden erhalten, während in Nord-China die Sesshaftmachung der Viehzüchter schon weit fortgeschritten ist.

Die Mongolei ist also ein Land von besonderer Faszination, und es ist für alle Reisenden, Touristen und Forscher ein attraktives Gebiet. Deutsche Biologen waren (und sind) dort in besonderem Maße aktiv. In diesem Jahr jährt sich der Beginn der mongolisch-deutschen Zusammenarbeit in der Biologischen Forschung zum 50. Mal; eine Jubiläumskonferenz im März 2012 in Halle (Saale) erinnert an diese Zusammenarbeit. Hunderte von Publikationen belegen wie produktiv diese Kooperation war und weiterhin ist, und dies obwohl die Arbeitsbedingungen am Anfang sicher nicht einfach waren.

Siegfried Huneck hat nun einen Einblick in die Freuden und Leiden der Expeditionsarbeit in der Mongolei gegeben, dabei ist er von seinem langjährigen Freund Hans-Dieter Knapp unterstützt worden. Der Autor gehörte zwar nicht zur allerersten Generation deutscher Mongoleiforscher, die bereits in den 1950er und 60er Jahren das Land bereisten, aber seine Beschreibungen aus den Jahren 1978, 1983 und 1988 geben doch Eindrücke aus einer scheinbar fernen Vergangenheit. Die Mongolei verändert sich mit dem Ausbau der Bergbau-Industrie in bisher ungekanntem Maße, schon sind die Hirten die Minderheit im Land und manche Tradition ist bedroht. Umso mehr sind Eindrücke aus den vergangenen Zeiten von großem Wert.

Das Buch richtet sich an alle Mongolei-Interessierten, und setzt mit einem allgemeinen landeskundlichen Überblick ein. Der Leser findet schöne Karten zum Klima, zu Landschaftszonen und auch zur Biogeographie, dies wird ergänzt durch kurze aber informative Texte. Dabei steht die Vegetation im Vordergrund, während Böden und Tiere weniger umfangreich behandelt werden. Der Leser bekommt dazu wichtige Kennzahlen genannt; auch wenn leider bei den Flächenangaben nicht erwähnt wird, dass die Zahlen in Tausend-Hektar- bzw. 100-km<sup>2</sup>-Schritten angegeben sind. Mit 5,3 Mio. ha (und nicht 5312 ha) ist das Great Gobi A Schutzgebiet in der Tat eines der größten weltweit.

Den Kernteil des Buches machen die Beschreibungen der drei großen Expeditionen aus, auf denen der Autor mit seinen Kollegen die oben erwähnte Bandbreite der Vegetationszonen von der Taiga zur Wüste bereist hat. Der Autor schildert dabei seine Reiseeindrücke unter verschiedensten Aspekten, es gibt Angaben zur allgemeinen Landeskunde, zu logistischen Problemen, zu kulturellen Eigenheiten aber auch zu den Strapazen ausgedehnter Expeditionen. Die Liste ließe sich verlängern, dabei wird durchgehend eine sehr persönliche, betont subjektive Perspektive gewählt. Insgesamt ergibt sich ein lebendiges Bild vom Reisen durch eine Mongolei, wie sie heute nicht mehr zu finden ist. Ebenso historisch muten die Reisebedingungen an, beindruckend sind die Schilderungen der Schwierigkeiten, den damals entscheidenden Akademie-Leitungen beider Seiten Zusagen zu entlocken, und diese dann auch zu deren Einhaltung zu bewegen.

Siegfried Huneck (und auch Hans-Dieter Knapp) bereisten als Botaniker das Land, und die Expeditionen hatten im Kern botanische Zielstellungen. Der Auftrag war die allgemeine Erforschung der Flora der Mongolei, insbesondere der höheren Pflanzen aber auch der Flechten, für die Siegfried Huneck ein international anerkannter Spezialist war. Dabei ging es nicht nur um eine reine Erfassung der Biodiversität; es wurden auch Pflanzenproben für chemische Analysen gesammelt. Pflanzeninhaltsstoffe waren das Spezialgebiet von S. Huneck, er hat viele chemische Verbindungen in mongolischen Pflanzen nachgewiesen und zum Teil auch neu beschrieben. Im Text werden also häufiger auch Namen komplexer organischer Inhaltsstoffe erwähnt, im Anhang werden sogar einige Verbindungen in Strukturformeln dargestellt.

**Fortsetzung S. 158**

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Hercynia](#)

Jahr/Year: 2012

Band/Volume: [45](#)

Autor(en)/Author(s): Märtens Hennig, Schulz Monika, Lorenz Peter

Artikel/Article: [Untersuchung von "Schwefelkiesknollen" aus den Tonschichten des Kies-Abbaues bei Barleben \(Sachsen-Anhalt\) 33-49](#)