

Zur Frage über die mineralogische Natur der russischen Phosphorite¹.

Von

Wladimir Tschirwinsky in Kiew.

Mit Taf. IV, V.

Die Frage nach der mineralogischen Natur der Phosphorite ist noch äußerst wenig erforscht, was z. T. von dem Umstande abhängt, daß man der mikroskopischen Untersuchung der Phosphorite bis zum heutigen Tage nur sehr geringe Beachtung schenkte. Infolgedessen wurde mit der Analyse nur sehr weniger, oder richtiger gesagt nur einzelner Phosphorite gleichzeitig eine mikroskopische Untersuchung verbunden. In der Tat ist solch eine parallele Untersuchung des chemischen Bestandes und der Mikrostruktur unbedingt notwendig, da wir nur in diesem Falle berechtigt sind, einen Schluß zu ziehen, in welchen Verbindungen sich die analysierten Elemente befinden. Daher verlieren, bei der Lösung der Grundfrage über die mineralogische Natur der Phosphorite, eine Menge von Analysen russischer Phosphorite beinahe jeglichen Wert. Schon seit einigen Jahren an den russischen Phosphoriten arbeitend, richtete ich meine Aufmerksamkeit vor allem auf die mikroskopische Untersuchung derselben, und erst diese Untersuchung gab mir weiteren Anlaß zum Studium des mineralogischen

¹ Auf dem russischen Naturforscherkongreß in Moskau den 1. Januar 1910 vorgetragen. Memoiren des Kongresses. No. 9. p. 382.

Bestandes der Phosphorite. Bei Beginn meiner Arbeit stieß ich auf die fast allgemeine Ansicht über den amorphen Zustand des Zementes der Phosphorite aus Zentral-Rußland. Der Grund dieses Irrtums beruht auf der äußerst geringen Anzahl von Arbeiten, welche der mikroskopischen Beschreibung der Phosphorite gewidmet sind. Zum ersten Mal finden wir, so viel mir bekannt ist, eine Beschreibung der mikroskopischen Struktur der Kursker Phosphorite, welche J. SIDORENKO in seiner Arbeit „Die petrographische Untersuchung des Kursker ‚Samorod‘“¹ (Phosphorit) liefert. Die Resultate der Untersuchung haben den Autor zur kategorischen Schlußfolgerung gebracht, daß das Zement des Phosphorits, dieser wichtigste Bestandteil, immer amorph sei. In letzter Zeit erwähnt auch A. ARCHANGELSKI², welcher die Mikrostruktur der Phosphorite von Kostroma eingehend studiert hat, nichts von der Existenz kristallinischer Phosphate, und nur in Bezug auf die Phosphorite Podoliens bestand die Ansicht, daß sie eine kryptokristallinische Struktur aufweisen. Soweit mir bekannt ist, wiesen als erste, und beinahe gleichzeitig P. ARMASCHEWSKY³, W. LUCZIZKY⁵ und mein Bruder PETER TSCHIRWINSKY⁴ auf das kristallinische Gefüge einiger russischer Phosphorite hin. Diese Hinweise waren sehr kurz gefaßt und enthielten nur die Bemerkung, daß das Phosphat stellenweise Doppelbrechung zeigt. Außerdem hatten sie leider keinen bemerkbaren Einfluß auf die herrschende Meinung über den amorphen Zustand des Zementes russischer Phosphorite, da sie in Aufsätzen erschienen, welche nicht speziell der Frage über die Phosphorite gewidmet waren.

Ich untersuchte mikroskopisch die russischen Phosphorite von: Podolien, Kursk, Mangischlak, Kostroma, vom Petschoragebiet, von Orel, Saratow, Smolensk, Wjatka, Woronesch, Pensa, Moskau, Kiew, Tschernigow, Nischninowgorod, Wolhynien, Jaros-

¹ De la Société des Naturalistes de la Nouvelle-Russie (Odessa). 19.

² Bericht über die geologische Untersuchung der Phosphoritlager (Auf. 1909); auch die Arbeit von W. WERNADSKI über die Smolensker Phosphorite enthält keinerlei Angaben über das Vorhandensein von kristallinischem Phosphat.

³ Arbeiten des geol. Komitees. 15. No. 13. 183. 1903.

⁴ Materialien zur Erforschung des Gouv. Orel. 1904. No. 1. Tab. I. Zeichn. N. 4.

⁵ Protokoll des Kiewer Naturforschervereins. 18. 1904. p. XIII.

law, Rjasan, Minsk, von der Bolschesemelkaja-Tundra und den Ufern des Aralsees. Einige der erwähnten Phosphorite erhielt ich dank der Liebenswürdigkeit der Herrn Akademiker TH. TSCHERNISCHEW und W. WERNADSKY, denen ich meinen tiefsten Dank ausspreche.

Das Resultat des Studiums der obengenannten Phosphorite ergab, daß, entgegen der herrschenden Meinung, die Mehrzahl der russischen Phosphorite ein kristallinisches Phosphatzement besitzt! Ich werde hier keine genaue Beschreibung aller der verschiedenen von mir untersuchten Phosphorite liefern, da dieses mich zu weit führen würde, sondern mich auf eine kurze Beschreibung derjenigen zwei Typen oder Gruppen beschränken, in welche man die Phosphorite, auf Grund der optischen Eigenschaften ihrer Phosphate einteilen kann. Interessant ist, daß diese Einteilung in zwei Typen auf Grund mikroskopischer Forschungen, ihre Bestätigung, wie wir weiter sehen werden, auch in der Verschiedenheit des chemischen Bestandes der genannten Typen oder Gruppen findet.

Zur ersten Gruppe gehören die Phosphorite mit kristallinischem Phosphat und γ - α ungefähr 0,008.

Solch ein Phosphat besitzen viele sandige Phosphorite, welche im europäischen Rußland bedeutend verbreitet sind. Als Typus solcher Phosphorite können die Kursker dienen, welche bald in Form einzelner Knollen, bald in Form dichter Fliesen auftreten. Die Hauptmasse der sandigen Phosphorite bilden Quarzkörner von verschiedener Abrundung, während das Phosphatzement eine untergeordnete Rolle spielt, indem es zahlreiche Bänder von kristallinischer Struktur bildet, welche die klastischen Elemente des Phosphorits vereinigen; deshalb zeichnen sich die Phosphorite der genannten Gruppe nicht durch hohen Gehalt an Phosphorsäure aus (13—15 %).

Gleichzeitig mit dem Quarz findet man fast immer in verschiedener Quantität Glaukonit, dunkelbraune Eisenoxyde, Flecken organischen Stoffes, Spongiennadeln, Reste von Foraminiferenschalen (selten), Feldspatkörner (Orthoklas, Mikroklin, Plagioklas), Zirkonkörner, Muscovitblättchen, Calcit, selten Turmalin und Siderit.

Im polarisierten Licht ist deutlich zu sehen, daß die Bänder des kristallinen Phosphates eine deutlich ausgeprägte radialstrahlige Struktur aufweisen; in einigen Fällen findet man gut ausgebildete Sphärolithe, welche bei gekreuzten Nicols und parallelem Licht ein schwarzes Kreuz geben. Die Sphärolithe und folglich auch die Bänder, welche sich durch die Vereinigung der Sphärolithe bilden, sind optisch negativ. Was die Dicke der Bänder des kristallinen Phosphates anbelangt, so ist sie gewöhnlich unbedeutend — 0,015—0,03 mm und in verhältnismäßig seltenen Fällen erreicht sie 0,05—0,06 mm. Die Doppelbrechung beträgt gegen 0,008, was ganz besonders zu bemerken ist, da die genannte Ziffer bedeutend größer als beim Apatit ist. Gleichfalls zu erwähnen ist, daß wir beim Auflösen solcher vollkommen durchsichtigen Bänder in HCl unter dem Mikroskop ein Ausscheiden von CO₂-Bläschen beobachten. Dieses alles läßt uns schließen, daß wir es hier nicht mit Apatit zu tun haben. Der oben beschriebene Typus radialstrahliger kristallinischer Phosphate ist für viele russische sandige Phosphorite charakteristisch. Derartige Phosphate beobachtet man in den Phosphoriten von Kursk, Orel, Mangischlak, Woronesch, Kiew und einigen andern¹. Die individuellen Unterschiede bestanden nur in der Quantität des kristallinen Phosphates, in einer größeren oder geringeren Anzahl von dichten, aus Phosphatzement bestehenden Flächen, welche entweder gar nicht, oder nur sehr schwach auf das polarisierte Licht einwirken. Die zum beschriebenen Typus gehörigen Phosphorite sind in der Kreideformation des europäischen Rußlands äußerst verbreitet. Auf den beigefügten Mikrophotographien Taf. IV Fig. 1, 2 und 5 ist dieser Typus von Phosphoriten zu sehen mit den für ihn charakteristischen Bändern aus radialstrahligem Phosphat. Auf der Oberfläche der Kursker Phosphoritfliesen beobachtet man nicht selten gleichsam eine Kruste, die sogen. „Poliwa“. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß dieselbe aus einer ganzen Reihe von Bändern kristallinen Phosphates besteht, die mit Phosphatstreifen abwechseln, welche auf das polarisierte Licht nicht einwirken. Zum nämlichen Typus gehört ein Teil der Phosphorite von Podolien, die sogen. „Umkristallisierten“, welche, obschon sie sich von den oben beschriebenen durch beinahe völlige

¹ Interessant ist, daß ich ein identisches Phosphat in einem sandigen Phosphorit aus Süd-Karolina gefunden habe.

Abwesenheit von klastischen Elementen unterscheiden, und deshalb reicher an Phosphorsäure (P_2O_5 30—38 %) sind, dennoch den vorigen durch die Stärke der Doppelbrechung ihres Phosphates und durch den Gehalt an chemisch verbundener CO_2 ähnlich sind. Bei den „umkristallisierten“ Phosphoriten bemerken wir bei einer schwachen Vergrößerung oder mit bloßem Auge vor allem eine gelbliche Grundmasse. Diese Grundmasse besteht aus unzähligen gebogenen oder geraden Strahlen, welche entweder zusammengewachsen sind und eine feste kompakte Masse bilden, oder auseinandergehen und unzählige Höhlungen bilden (Taf. IV Fig. 7). Bei stärkerer Vergrößerung sieht man, daß die Grundmasse aus fest zusammengewachsenen Individuen besteht, die nur am Rande der Höhlungen einen klaren und regelmäßigen Umriß erhalten. Hier kann man oft prächtig gebildete Kristalle bemerken, wobei die Form einer Kombination von Prismen mit Pinakoiden prävaliert¹. Es muß bemerkt werden, daß die Grundmasse der Phosphorite des nördlichen Gebiets nicht nur in Form von Kristallen, sondern auch in Form von Sphärolithen¹ anzutreffen ist (Taf. IV Fig. 9). Die letzteren findet man hauptsächlich an den Wänden der großen Höhlungen. Die Orientierung der Nadeln ist immer eine regelmäßige: die Achse der größten Elastizität liegt der Länge nach, d. h. die Sphärolithen sind optisch negativ. In diesen Mikrokonkretionen haben wir im kleinen Maßstab die Wiederholung der Makrostruktur bei den Phosphoriten. Die unzähligen Höhlungen der Grundmasse sind gewöhnlich mit sekundärem Quarz gefüllt (Taf. IV Fig. 7). Von übrigen Mineralien findet man häufig Glaukonit (Taf. IV Fig. 9).

Zum zweiten Typus gehören diejenigen Phosphorite, deren Zement eine schwächere Doppelbrechung (gegen 0,004) zeigt, oder auf das polarisierte Licht überhaupt keine Einwirkung hat. Hierher gehört der andere Teil sandiger Phosphorite, welcher durch seine Mikrostruktur den oben beschriebenen ähnlich ist, sich aber von denselben durch die Stärke der Doppelbrechung des Phosphatzementes unterscheidet. Zu diesem Typus gehören ferner die kalkigen Phosphorite, welche wenig oder gar keine klastischen Elemente enthalten. Als Beispiel solcher Phos-

¹ Siehe meine Arbeit l. c. Taf. II Fig. 1—6 (vergl. Fußnote 1, p. 56).

phorite können diejenigen von Kostroma, Nischninowgorod, Jaroslaw, Moskau, einige Saratower und die primären Phosphorite Podoliens dienen¹. Die kalkigen Phosphorite sind hauptsächlich in den Ablagerungen des Jurasystems verbreitet; Dank der unbedeutenden Quantität klastischer Elemente zeichnen sich die Phosphorite des besagten Typus durch ziemlich hohen Gehalt an Phosphorsäure (20—28 P₂O₅) aus. Das Zementphosphat stellt eine dichte gelbbraune Masse dar, welche punktiert pigmentiert ist. Diese Masse ist fast niemals gleichartig und zerfällt gewöhnlich in unregelmäßige Teilchen von gelber und schmutziggelber Färbung; die meisten dieser Flecke zerfallen in noch kleinere, gewöhnlich runde oder elliptische (Mikrophotographie Taf. IV Fig. 6). In der Grundmasse findet man häufig Skelette von Radiolarien und Foraminiferenschalen, stark zersetzten Glaukonit, Pyrit und sehr häufig Calcitaussonderungen von verschiedenartigster Form. ARCHANGELSKI hat eine genaue Beschreibung der Mikrostruktur der Phosphorite von Kostroma aus den verschiedenen Schichten geliefert². Was die Frage anbelangt, ob die Grundmasse (Phosphat) der Phosphorite von Kostroma kristallinisch ist, so finden wir gar keine diesbezüglichen Hinweise. Ich habe eine ganze Reihe von Schlifften der aus Kostroma stammenden Phosphorite studiert und bin auf Grund dieser Beobachtungen zur Schlußfolgerung gelangt, daß auch die Grundmasse der meisten Kostromaer, Jaroslawer und einiger anderen Phosphorite des bezeichneten Typus eine deutlich ausgeprägte kryptokristallinische Struktur hat. Ein besonders wichtiger Umstand bei der Lösung der Frage über die mineralogische Natur der Phosphorite ist die Tatsache, daß die Stärke der Doppelbrechung des beschriebenen Phosphates geringer ist als die desjenigen Phosphates, welches man bei den Phosphoriten des I. Typus antrifft. Außerdem weist das mikroskopische Studium auf ein häufiges Ausscheiden von kohlenurem Calcium hin. Es ist gar kein Grund vorhanden, das Vorhandensein von chemisch mit Calciumphosphat verbundener Kohlensäure anzunehmen. Endlich muß man zum II. Typus diejenigen Phosphorite zählen, welche sich ihrer Mikro-

¹ Über die Mikrostruktur der letzteren siehe meine Arbeit: Chemische und mikroskopische Untersuchung der podolischen Phosphorite“. Mémoires de la Société des Naturalistes de Kiew. V. 20.

² Rechenschaftsbericht über die geologische Untersuchung der Phosphoritenlager. 1909.

struktur nach eng an die oben beschriebenen Phosphoritentypen anschließen, sich aber dadurch unterscheiden, daß das Phosphorit-zement keine Doppelbrechung aufweist. Aller Wahrscheinlichkeit nach kann dieses durch die schwache Doppelbrechung und die ungewöhnlich feine kryptokristallinische Struktur erklärt werden, welche dank der ungünstigen Kristallisationsverhältnisse (Beimischung von Eisenoxyd, Flocken organischer Stoffe u. dergl.) entstanden ist, oder aber ist das Zement möglicherweise amorph. Zu den Phosphoriten dieses Typus gehören, soweit ich auf Grund der zu meiner Verfügung stehenden Schliffe urteilen kann, diejenigen von Wjatka und Rylsk (Kursker Gouvernement). Die lockeren erdigen Abarten der Phosphorite (größtenteils grauer oder weißer Färbung), welche man nicht selten besonders unter den kalkigen Phosphoriten trifft, weisen auch keine Doppelbrechung auf. Viel öfter befinden sich Phosphatteilchen, welche auf das polarisierte Licht nicht einwirken, in verschiedener Quantität in den Phosphoriten des I. oder II. Typus mit deutlich ausgeprägtem kryptokristallinischem Phosphat, indem sie die Arbeit über die Aufklärung des chemischen Bestandes der zu studierenden Phosphate stark erschweren. Ich werde mich auf diese kurze und etwas schematische Beschreibung der Mikroskopie der russischen Phosphorite beschränken, doch schon diese kurze Beschreibung genügt, um zum R e s u l t a t zu gelangen, daß 1. das Zement und die Grundmasse der russischen Phosphorite nicht amorph sind, sondern bei den meisten Phosphoriten eine deutlich kryptokristallinische Struktur aufweisen und 2. wir auf Grund der optischen Eigenschaften das Recht haben vorauszusetzen, daß es in Zentral-Rußland mindestens zwei verschiedene Phosphate in den Phosphoriten gibt, welche sich durch die Stärke der Doppelbrechung unterscheiden. Wenn dem so ist, so entsteht unwillkürlich die Frage, welcher Art die mineralogische Natur dieser Phosphate ist? Um den Versuch zu machen, diese Frage zu lösen, müssen wir uns den chemischen Analysen der Phosphorite zuwenden. Analysen russischer Phosphorite gibt es viele, doch sind sie leider zum größten Teil nicht vollkommen. Zu jetziger Zeit kann man, dank der Arbeiten hervorragender russischer Gelehrten (ENGELHARDT, ERMOLOFF u. a.) als festgestellt betrachten, daß in den Bestand des Zementes der meisten Phosphorite phosphorsaures und kohlensaures Calcium, Fluorcalcium und gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure eintreten.

Weiter muß man als streng bewiesen betrachten, daß der Bestand des Zementes (was den Gehalt an P_2O_5 anbelangt) ziemlich beständig ist und der Unterschied in dem Gehalt an Phosphorsäure bei verschiedenen Phosphoriten sich nicht auf das Zement bezieht, sondern beinahe ausschließlich vom unlösbaren Rest abhängt: je größer letzterer ist, um so kleiner ist der Gehalt an Phosphorsäure und umgekehrt. In den kalkigen Phosphoriten spielt noch der Calcitgehalt eine wichtige Rolle. Folglich müssen wir zur Lösung der Frage über den Bestand des Zementes russischer Phosphorite Daten über den Gehalt an Phosphorsäure, Fluor, Kohlensäure und Calciumoxyd haben. Wenn wir uns den in der Literatur veröffentlichten Analysen zuwenden, so finden wir nur einige, in denen die oben aufgezählten Bestandteile der Phosphorite (besonders das Fluor) alle bestimmt sind, und noch weniger solche, welche von einer gleichzeitigen mikroskopischen Untersuchung begleitet werden. Indessen ist letzteres unbedingt erforderlich, da wir nur in solchem Falle mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit darüber urteilen können, in welchen Verbindungen sich die bei der Analyse gefundenen Elemente befinden. Dieser Umstand ist besonders für die Kohlensäure wichtig, welche oft mit Calcium in Form von Calcit verbunden ist, aber, wie wir weiter sehen werden, auch in Form einer chemischen Verbindung mit Calciumphosphat existieren kann; schließlich kann sie gleichzeitig in Form beider Verbindungen auftreten. Alle die aufgezählten Umstände: der Mangel an genauen Analysen, das Fehlen gleichzeitiger mikroskopischer Untersuchungen bringen uns zur unvermeidlichen Schlußfolgerung, daß unsere Kenntnisse des chemischen Bestandes des Zementes der russischen Phosphorite höchst ungenügend sind und daß wir, ungeachtet der vielen Analysen, nur qualitativ die Zusammensetzung der russischen Phosphorite (mit Ausnahme der Phosphorite Podoliens) kennen.

Die allgemein übliche Meinung über die mineralogische Natur der Phosphorite, welche man beinahe in allen Lehrbüchern findet, ist die, daß die Phosphorite eine unreine erdige Abart des Apatites sind. Dies ist die natürliche Folge unserer mangelhaften chemischen Kenntnisse über den Bestand der Phosphorite, wenn wir annehmen (wie es bis jetzt geschah), daß die Kohlensäure, welche sich beständig im Zement der Phosphorite befindet, mit dem Calcium nur in Form von Calcit verbunden sein kann; in diesem Falle wäre

es am natürlichsten, das phosphorsaure Calcium und das Fluor in Form von Apatit verbunden zu denken.

Wir wollen sehen, wie weit diese Voraussetzung richtig ist und ob man sie auf alle russischen Phosphorite erstrecken kann.

Wenden wir uns vor allem den ihrer Qualität nach berühmten Phosphoriten Podoliens zu. Dank der ausgezeichneten Arbeit SCHWACKHÖFER's war schon 1871 unzweifelhaft festgestellt, daß die Phosphorite Podoliens beinahe reiner Fluorapatit sind. Ich führe in endgültiger Form die Resultate der Analyse SCHWACKHÖFER's an:

	Apatit	I.	II.
$3\text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2$	92,26	92,32	92,40
Ca Fl_2	7,74	7,58	7,60

Ich meinerseits habe beim Studium des chemischen Bestands und der Mikrostruktur der Phosphorite Podoliens dieselben in z w e i G r u p p e n geteilt, von denen eine Fluorapatit ist (SCHWACKHÖFER hat allem Anschein nach gerade diese Phosphorite untersucht), wobei ich in einigen weniger Fluor gefunden habe als es die Formel des Fluorapatites verlangt. Die Schiffe dieser Phosphorite wirken schwach auf das polarisierte Licht, was auf eine schwache Doppelbrechung hinweist¹. Die zweite Gruppe unterscheidet sich scharf durch eine bedeutend stärkere Doppelbrechung (gegen 0,008), durch bedeutend geringeren Fluorgehalt oder sogar gänzliches Fehlen desselben und durch den Gehalt an Kohlensäure, welche chemisch mit dem Calciumphosphat verbunden ist. Die Phosphorite dieses Typus sind ausgezeichnet kristallisiert und bestehen aus fest zusammengewachsenen Sphärolithen und Kristallen (Kombination 10 $\bar{1}$ 0 und 0001), welche besonders gut an den Wänden der Höhlungen ausgebildet sind. Die Mikrostruktur der Phosphorite dieses Typus kann man auf der beigefügten Mikrophotographie Taf. IV Fig. 7, 8, 9 sehen. Diesen Phosphoriten habe ich die Benennung „unkristallisierte“ gegeben, und sie sind im nördlichen Teil des Phosphoritrayons Podoliens, im Quellgebiet des Flusses Uschitza verbreitet. Ich führe die Analyse eines „unkristallisierten“ sekundären Podolischen Phosphoriten an:

¹ Zuweilen befinden sich um die Höhlungen Teilchen, welche hauptsächlich aus Sphärolithen bestehen und eine stärkere Doppelbrechung besitzen. Diese sind augenscheinlich Neubildungen.

Ca O	51,31 ¹	— 0,08
P ₂ O ₅	36,44 ¹	
Al ₂ O ₃	0,46	
Fe ₂ O ₃	1,73	
Organ. Stoff	0,56	
K ₂ O	0,45	
Na ₂ O	0,66	
CO ₂	4,18 ²	
Fl	0,26 ³	
Si O ₂	4,87	
	<hr/>	
	100,92	
	— 0,08	
	<hr/>	
	100,84	

oder Säuren mit Basen verbunden und auf 100 umgerechnet:

Ca ₃ (P O ₄) ₂	89,56
Ca C O ₃	10,44
	<hr/>
	100,00

wobei Calcitausscheidungen bei mikroskopischer Untersuchung nicht gefunden worden sind. Näheres über den chemischen Bestand und die Mikrostruktur der Podolischen Phosphorite siehe meine Arbeit „Chemische und mikroskopische Untersuchung der Podolischen Phosphorite“ mit deutscher Zusammenfassung (Mémoires de la Société des Naturalistes de Kiew. No. XX. 1907).

Folglich kann man die Podolischen Phosphorite nicht als etwas in mineralogischer Hinsicht Gleichartiges ansehen. Schon in den Podolischen Phosphoriten haben wir es mindestens mit zwei Phosphaten zu tun. Die einen Phosphate, die sogen. „unumkristallisierten“, nähern sich dem Bestand nach den Apatiten (hierher gehören die primären in den Tonschiefern der silurischen Formation und die sekundären des südlichen Rayons). Die allgemeine Formel ihrer Phosphate ist $3 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot \text{Ca Fl}_2 + n \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2$, wo n zuweilen der Null gleich ist. Andere, sogen. „umkristallisierte“ nähern sich dem Bestand nach dem Podolit (sekundäre des nördlichen Rayons). Der Bestand der am besten kristallisierten entspricht der Formel $3 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot \text{Ca C O}_3$, was dem Bestande des von mir entdeckten

¹ Mittel aus 3 Analysen.

² Mittel aus 5 Analysen.

³ Mittel aus 4 Analysen, siehe meine Arbeit 1907. I. c. p. 785. No. 1.

Minerals Podolit¹ entspricht, den man als Apatit betrachten kann, in welchem das Fluorcalcium durch Calciumcarbonat ersetzt ist. Zwischen diesen extremen Typen gibt es allmähliche Übergänge: so trifft man unter den „umkristallisierten“ Phosphoriten nicht selten auch solche, welche zugleich mit Kohlensäure, die chemisch mit dem Calciumphosphat verbunden ist, noch Fluor enthalten².

Jetzt wollen wir zu den zentralrussischen Phosphoriten übergehen und vor allem die Phosphorite des I. Typus mit radialstrahligem Phosphat und verhältnismäßig starker Doppelbrechung betrachten. Für die quantitative Untersuchung dieses Phosphates ist es vor allem wichtig, solche Phosphorite auszusuchen, die erstens ein kristallinisches Phosphat enthalten und zweitens keine Elemente besitzen, welche verhindern könnten, den Bestand des Zementes zu beurteilen.

Ich habe drei Kursker Phosphorite, zwei aus der Umgegend der Stadt Kursk vom Fluß Tuskor (Phosphoritplatte) und einen dritten aus der Umgegend der Stadt Putiwl analysiert. Sie wurden alle sorgfältig mikroskopisch untersucht und von allen Stücken wurden nur diejenigen genommen, in denen ausschließlich kristallinische Phosphate und keine Carbonatausscheidungen vorhanden waren. Als erste wurde die Kursker Phosphoritplatte (Samorod) untersucht. Das kristallinische Phosphat in den untersuchten Plattenproben hatte die Form eines Bandes von radialstrahliger Struktur (s. Taf. IV Fig. 1 u. 2). Die Dicke der Bänder beträgt 0,01—0,03 mm; die Bänder sind zuweilen verdoppelt und sogar verdreifacht und zementieren die klastischen Elemente der Phosphoritplatte. Beim Lösen der vollkommen reinen Phosphatbänder in Salzsäure u. d. M. beobachtet man das Entweichen von C O₂-Bläschen.

Der Bestand des kristallinischen Zementes der Kursker Platte (Samorod) ist folgender:

¹ WLADIMIR TSCHIRWINSKY, Über Podolit, ein neues Mineral. Centralbl. f. Min. etc. 1907. p. 279.

² Deshalb ist in den sekundären Phosphoriten des nördlichen Rayons das Vorhandensein von Phosphaten möglich, welche dem Staffelit und dem Francolit ähnlich sind. Zu meiner Verfügung steht jetzt ein mächtiger „umkristallisierter“ podolischer Phosphorit, dessen Gewicht 22 kg beträgt. Ein Stück desselben ist abgeschlagen, so daß er in unbeschädigtem Zustande noch mehr wog.

CaO	27,14 — 0,85
P ₂ O ₅	16,68
CO ₂	3,13 ¹
Fl	2,02 ²
	<hr/>
	48,12

oder Säuren mit Basen verbunden und auf 100 umrechnend:

Ca ₃ (PO ₄) ₂	76,38
CaCO ₃	14,91
CaFl ₂	8,71
	<hr/>
	100,00

Darauf habe ich einen Phosphoritschwamm aus den Umgebungen der Stadt Putiwł (Gouv. Kursk) analysiert welcher im Vergleich zur Phosphoritplatte eine unbedeutende Quantität klastischer Elemente enthielt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

CaO	53,08 — 2,06
P ₂ O ₅	32,49
CO ₂	4,41
Fl	4,89
	<hr/>
	92,81

oder Säuren mit Basen verbunden und auf 100 umrechnend:

Ca ₃ (PO ₄) ₂	77,94
CaCO ₃	11,02
CaFl ₂	11,04
	<hr/>
	100,00

Zu weiteren Analysen gebrauchte ich „Phosphoritbäume“. Letztere trifft man, wie bekannt, häufig unter den Phosphoriten und nicht selten auch im Innern derselben, im Gouvernement von Kursk, Orel, Tambow u. a. In den Bäumen findet man häufig Hohlräume, welche von Teredinen durchbohrt worden sind; diese Hohlräume sind beständig durch sandhaltigen Phosphorit mit radialstrahligem Phosphat ausgefüllt und es kann wohl kaum ein Zweifel bestehen über die Identität der beiden Phosphate, um so mehr als sie aus einer Lagerstätte stammen. Dafür spricht noch die gleiche Stärke der Doppelbrechung und das gleiche spezifische Gewicht des Phosphates (gegen 2,9). Ich habe die Phosphoritbäume darum gewählt, weil die mikroskopische Unter-

¹ Durchschnitt aus drei Bestimmungen.

² Durchschnitt aus zwei Bestimmungen.

suchung, der ich die Proben aus den Gouvernemen von Kursk und Orel unterwarf, gezeigt hat, daß sie gänzlich aus kristallinischem Phosphat bestehen und nur eine minimale Quantität von Fremdstoffen in Form von Einschlüssen enthalten. Bei der mikroskopischen Untersuchung sind sehr gut konservierte Zellen und Gefäße zu sehen. Im parallelen polarisierten Licht bemerkt man deutlich, daß alle Zellen mit kristallinischem Phosphat angefüllt sind, welches die organischen Stoffe des Baumes verdrängt hat, was man deutlich auf den beigefügten Mikrophotographien Taf. IV Fig. 3 und 4 sieht. Die Stärke der Doppelbrechung des Phosphates beträgt gegen 0,008, das spezifische Gewicht 2,9. Im Innern der Zellen beobachtet man nicht selten Flocken organischer Stoffe und dunkelbraunes Eisenoxyd. Ich habe zwei parallele Analysen gemacht und die aus den zwei (Fluor aus drei) Bestimmungen im Durchschnitt erzielten Resultate auf der unten beigefügten Tabelle angeführt. Die Analyse des Kursker Phosphoritbaumes mit kristallinischem Zement ergab:

CaO	51,91 — 2,00
P ₂ O ₅	32,60
CO ₂	5,29
Fl	4,76
	<hr/>
	92,56

oder die Säuren mit Basen verbunden und auf 100 umrechnend:

Ca ₃ (PO ₄) ₂	76,56
CaCO ₃	12,93
CaFl ₂	10,51
	<hr/>
	100,00

Aus den angeführten Analysen müssen wir erstens schließen, daß in den Bestand des Zementes der untersuchten Phosphorite mit Calciumphosphat chemisch verbundene Kohlensäure tritt (da man in den Schliffen keine Carbonate entdeckt hat); darin bestärkt uns noch das Auflösen der Phosphatbänder in Salzsäure u. d. M. und zweitens, daß der Gehalt an Phosphorsäure im Zement äußerst beständig ist. Das Material, mit dem ich zu tun hätte, war höchst undankbar, deshalb müssen auch die Schlüsse mit großer Vorsicht gezogen werden. Schlämmprozesse und die Methode der schwereren Flüssigkeiten können leider nicht von Nutzen sein; doch der Umstand, daß die drei oben angeführten Analysen immerhin ziemlich übereinstimmende Resultate gegeben haben, läßt sehr

glaubwürdig erscheinen (namentlich auf Grund der Analyse des Phosphoritbaumes), daß in einem Teil der Kursker Phosphorite ein kristallinisches radialstrahliges Phosphat vorhanden ist, bestehend aus $2 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot \text{Ca C O}_3 \cdot \text{Ca F l}_2$, wie man aus folgendem Vergleiche ersieht:

	$2 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2$ Ca C O_3 Ca F l_2 Theoret. Bestand	„Samorod“	Putiwler Phosphorit	Phosphorit- baum	Durch- schnitt aus diesen drei
$\text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2$. . .	77,69	76,38	77,94	76,56	76,96
Ca C O_3 . . .	12,53	14,91	11,02	12,93	12,95
Ca F l_2	9,78	8,71	11,04	10,51	10,09

Wie bekannt, ist eine chemische Verbindung von phosphorsaurem Calcium, kohlsaurem und Fluorcalcium ähnlich der oben genannten in den Mineralen Staffelit und Francolit festgestellt worden (s. auch Tabelle p. 71).

Ich habe schon erwähnt, daß ein in optischer Hinsicht ähnliches Zement von mir in vielen anderen Phosphoriten in verschiedener Quantität entdeckt worden ist. Es hat dieselbe Form radialstrahliger Bänder, denselben optischen Charakter und die nämliche Stärke der Doppelbrechung. Die Einwirkung der Salzsäure überzeugt uns vom Vorhandensein von Kohlensäure, welche chemisch mit Calciumphosphat verbunden ist. Die qualitativen Proben weisen auf die Gegenwart von Fluor hin (darüber gibt es auch in der Literatur eine Reihe von Hinweisen). Deshalb sind wir berechtigt, auch in ihnen das Vorhandensein eines Phosphates in verschiedener Quantität anzunehmen, welches demjenigen Phosphat nahe steht, das ich für die, von mir untersuchten Kursker Phosphorite festgestellt habe. Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß die Mehrzahl der zentralrussischen, sandigen Phosphorite (des I. Typus) ein radialstrahliges kristallinisches Zement besitzen, und dieses Zement ist keinesfalls ein Apatit, da seine Doppelbrechung stärker ist als beim Apatit, und es immer mit Calciumphosphat chemisch verbundene Kohlensäure enthält. Fluor kann, wie wir weiter sehen werden, auch fehlen.

Die Arbeit künftiger Forscher wird es sein, diesen Bestand genauer festzustellen (ich habe in dieser Hinsicht nur die ersten

Versuche gemacht), doch dazu ist solches Material erforderlich, welches außer dem kristallinischen Phosphatzement keine anderen Stoffe enthält, die das Feststellen der Formel verhindern könnten. Aus den zu meiner Verfügung stehenden Schliffen ersieht man, daß man neben solchen Teilchen, die nur aus kristallinischem Phosphat bestehen, andere antrifft, die sich von ersteren unterscheiden (sie wirken schwach oder gar nicht auf das polarisierte Licht), deshalb kann man bei der Analyse nicht von der vollkommenen Gleichartigkeit des Phosphates überzeugt sein. Indessen ist dies unstreitig notwendig, da jetzt schon die Rede von einer feineren Unterabteilung ist, welcher auch die Qualität des Untersuchungsmaterials entsprechen muß. Schließlich gibt es unter den Kursker Phosphoriten, obgleich augenscheinlich selten, auch solche, welche kein Fluor enthalten, wie man aus den Daten der vollständigen Analyse (auch auf Fluor hin) von A. INOSTRANTZEFF ersieht. Letzterer hat den sandigen Phosphorit aus dem Dorf Popowa in der Nähe von Kursk analysiert; die Daten der Analyse sind folgende:

Sand	51,53
P ₂ O ₅	16,48
CO ₂	3,25
Fluor	Spuren
Ca O	23,80
SO ₃	0,33
Mg O	Spuren
Al ₂ O ₃	1,71
Fe ₂ O ₃	0,69
Organ. Stoffe	1,19
Wasser	0,56
	99,49 ¹

oder C O₂ und P₂ O₅ mit Ca O verbunden und auf 100 umrechnend:

Ca ₃ (P O ₄) ₂	82,96
Ca C O ₃	17,04

was ziemlich nahe der Formel 3 Ca₃(P O₄)₂ . 2 Ca C O₃ entspricht, welche 82, 31 Ca₃(P O₄)₂ und 17,69 Ca C O₃ beansprucht².

¹ Die Summe stimmt nicht; sie beträgt 99,54.

² Das Vorhandensein eines solchen Phosphates ist sehr wahrscheinlich, muß aber, meiner Ansicht nach, eine weitere Bestätigung bekommen, da der Phosphorit augenscheinlich nicht mikroskopisch untersucht worden war, was durchaus notwendig ist.

Dieser Umstand führt uns zur Schlußfolgerung, daß die Gruppe der sandigen Phosphorite mit radialstrahligem Phosphat (γ — α gegen 0,008) eine Kollektivgruppe ist. In den Phosphatbestand der einen treten, chemisch verbunden, phosphorsaures Calcium, kohlensaures und Fluorcalcium. Für die von mir untersuchten Kursker Phosphorite kann er ungefähr durch die Formel $2\text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot \text{Ca C O}_3 \cdot \text{Ca F l}_2$ ausgedrückt werden; in den Phosphatbestand der anderen tritt dagegen nur phosphorsaures und kohlensaures Calcium.

Letzteres Phosphat trifft man augenscheinlich seltener, als ersteres. Aller Wahrscheinlichkeit nach existieren auch noch andere Phosphate. So ist nach einer Analyse, die CARNOT¹ anführt, in einem der Kursker Phosphorite:

	I.	II.
P_2O_5	15,93	19,44
Fl	1,30	1,84

gefunden worden; für einen normalen Apatit wäre I 1,40 und II 1,72 Fluor erforderlich, d. h. der Bestand ihres Zementes entspricht ziemlich nahe der Formel des Fluorapatites. Leider ist diese Analyse nicht von einer mikroskopischen Untersuchung begleitet und gibt auch nicht den Gehalt an Kohlensäure. Ich habe schon erwähnt, daß man auch in den Kursker Phosphoriten (ebenso wie in den meisten anderen Phosphoriten des I. Typus) neben den radialstrahligen Phosphaten mit γ — $\alpha = 0,008$ (solche habe ich analysiert) oft ein Phosphat antrifft, welches gar nicht oder nur schwach auf das polarisierte Licht wirkt (schwache Doppelbrechung); deshalb kann man vermuten, daß das Phosphat solcher schwach auf das polarisierte Licht wirkender Phosphorite sich von den oben beschriebenen unterscheidet und möglicherweise ein Apatit ist. Die oben angeführten Daten weisen darauf hin, daß in den Phosphoriten ein und derselben Gegend sich in mineralogischer und optischer Hinsicht sehr verschiedene Phosphate befinden können. Dieser Umstand steht, wie mir scheint, mit den Umkristallisationserscheinungen in Verbindung, welche durch Einwirkung von C O_2 enthaltenden Wassern erzeugt worden

¹ A. CARNOT, Annales des mines. 1896. p. 191.

sind. Dabei findet teilweise eine Verbindung mit Kohlensäure, teilweise eine Substitution des Fluors statt¹.

Als Beispiel eines solchen Prozesses können die Kursker und die Podolischen Phosphorite dienen. Wir finden in letzteren dieselben Phosphate, bald in Form von beinahe reinen Apatiten, bald in Form einer chemischen Verbindung von phosphorsaurem und kohlsaurem Calcium und von Fluorcalcium; endlich gibt es Phosphate, die gänzlich frei von Fluor sind (ein Teil der „umkristallisierten“ Podolischen Phosphorite und diejenigen des Dorfes Popowa).

Bei einigen wird vielleicht die Frage entstehen, warum ich bei der Feststellung der Formel des Phosphatzementes meine Aufmerksamkeit nicht auf die Menge von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 und anderer Stoffe gerichtet habe, welche beständig in den Phosphoriten zugegen sind; zur Erläuterung wollen wir uns z. B. der Analyse der Kursker Phosphoritplatte („Samorod“) und der Analyse von A. INOSTRANZEFF bedienen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Kohlensäure und das Fluor mit Calcium verbunden sind; mit letzterem ist auch die Phosphorsäure verbunden; bei einer solchen Verbindung werden wir keinen Überschuß (theoretisch) an Phosphorsäure bekommen, welche man mit Eisen und Aluminium in Form von Phosphaten verbinden könnte, sondern wir erhalten im Gegenteil gewöhnlich einen kleinen Überschuß an Calcium (für den „Samorod“ beträgt derselbe 0,46, für den Phosphorit aus dem Dorf Popowa 0,17), welcher sich im Phosphorit in Form von CaSO_4 befindet. Folglich haben wir gar keinen Grund, in den untersuchten Phosphoriten das Vorhandensein einer irgend bedeutenden Quantität von Aluminium- und Eisenphosphaten anzunehmen, deshalb befinden sich die Eisen- und Aluminiumoxyde, SO_3 , der organische Stoff, gleich dem Calcit (in den von mir untersuchten Proben war solcher nicht vorhanden) im Zement in Form einer fremdartigen Beimengung, ohne in den eigentlichen Bestand des Phosphates zu treten; aus diesem Grunde sind sie von mir auch nicht bestimmt worden, als nicht zur Sache gehörig. Alle diese Beimengungen, mit Ausnahme der klastischen Elemente in den sandigen Phosphoriten und Carbonaten und in den dichten kalkig-lehmhaltigen Phosphoriten, spielen im Ver-

¹ Einen solchen Prozeß gibt auch A. CARNOT zu.

gleich zur Menge des Phosphates eine vollkommen untergeordnete Rolle.

Jetzt wollen wir zum II. Typus der Phosphorite und zwar zu den dichten kalkigen Phosphoriten übergehen. Die mikroskopische Untersuchung weist auf eine sehr häufige Ausscheidung von kohlensaurem Calcium hin, gibt dagegen gar keinen Grund, das Vorhandensein von chemisch mit Calciumphosphat verbundener Kohlensäure anzunehmen. Die Doppelbrechung des Phosphates der kalkigen Phosphorite ist geringer als diejenige der oben beschriebenen; es hat zuweilen überhaupt keine Wirkung auf das polarisierte Licht. Ich habe diese Phosphorite nicht analysiert, da ich voraussetze, daß die schon vorhandenen Analysen vollkommen genügen, um die mineralogische Natur dieser Phosphorite zu erläutern. Als Typus solcher Phosphorite wollen wir die Juraphosphorite des Gouvernements Kostroma betrachten. Die Analysen von GRIGORJEFF und NICOLAJEFF haben gezeigt, daß das Fluor stets als Bestand des Zementes der Phosphorite von Kostroma vorhanden ist. Auf Grund dessen hat S. N. NIKITIN noch 1885 die Vermutung ausgesprochen, daß die Phosphorsäure sich in den Phosphoriten von Kostroma in Form von Apatit befindet.

Analyse der Phosphorite von Kostroma.

	KINESCHMA		WINOGRADOFF		LJUBAWIN, Nischni- nowgorod, Phosphorit
	NICOLAJEFF	GRIGORJEFF			
P ₂ O ₅ . . .	26,11	23,26	28,98	25,10	25,46
CaO . . .	47,17	48,16	44,60	47,07	35,49
CO ₂ . . .	10,74	14,48	5,54	11,72	4,13
Fl	2,30	1,80	3,28	2,97	4,16 Ca Fl ₂
MgO . . .	—	0,82	0,64	0,69	0,61
Al ₂ O ₃ . . .	} 3,46	1,86	{ 2,60	1,64	4,99
Fe ₂ O ₃ . . .					{ 1,34
K ₂ O . . .	—	—	0,34	0,33	0,59
Na ₂ O . . .	—	—	0,74	0,59	0,72
SO ₃ . . .	1,00	0,95	0,99	0,87	0,09
SiO ₂ . . .	—	—	0,40	0,14	—
Cl	—	—	Spuren	Spuren	—
FeS ₂ . . .	—	0,80	0,60	0,72	—
Unlöslich .	1,96	2,20	2,96	0,76	8,99
Wasser und organ. Stoffe	6,36	5,95	7,96	7,72	—

Wenn wir die Säuren mit den Basen verbinden, haben wir für die Analysen von NIKOLAJEFF und WINOGRADOFF folgenden Bestand:

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	61,74 ¹	68,57	59,39
CaCO_3	23,54	11,00	24,93
MgCO_3	0,73	1,34	1,44
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,70	2,13	1,87
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,46	0,60	FeS_2 0,72 FeS_2
Unlös. Rest u. SiO_2 . .	1,96	—	—
Wasser u. organ. Stoffe	6,36	—	—
Feuchtigkeit	0,50	—	—

Oder für das Phosphat haben wir auf 100 Teile:

	Analyse von NIKOLAJEFF	Analyse von LJUBAWIN
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	92,35	93,03
CaF_2	7,65	6,97

d. h. das Phosphatzement entspricht beinahe vollkommen der Formel des Fluorapatites (s. die Tabelle p. 71).

J. SAMOJLOFF² bestätigt auf Grund der Analysen von W. WINOGRADOFF die Schlußfolgerung S. N. NIKITIN's, daß in den Phosphoriten von Kostroma die Phosphorsäure in Form von Apatit vorhanden ist; dabei erweist es sich, daß in beiden Analysen WINOGRADOFF's der Gehalt an Fluor die theoretischen Daten übersteigt. Dieser Überschuß beträgt 0,69 und 0,79, was seiner Meinung nach der Ungenauigkeit der Fluor-Bestimmungsmethode zugeschrieben werden kann. Die Resultate der Untersuchung der Phosphorite von Kostroma gestatten, der Meinung J. SAMOJLOFF's nach, nicht, in den Phosphoriten irgendeine bestimmte Doppelverbindung von Phosphorsäure mit kohlensaurem Calcium anzunehmen, da die Beziehungen zwischen denselben in den angeführten Analysen großen Schwankungen unterliegen und zweitens in den Schliffen der beiden Phosphorite Calcit entdeckt worden ist. Mit den Schlußfolgerungen S. N. NIKITIN's und J. N. SAMOJLOFF's bin ich vollkommen einverstanden, da die Resultate auch meiner mikroskopischen Untersuchungen der Phosphorite von

¹ S. N. NIKITIN, Arbeiten des geologischen Komitees, 1885. 2. No. 1. p. 173.

² Rechenschaftsbericht über die geologischen Untersuchungen der Phosphoritlager. 2. Ausg. 1910. p. 135.

Kostroma denselben entsprechen. Ich muß nur hinzufügen, daß man Phosphate, welche chemisch verbundene Kohlensäure enthalten, zuweilen in den Phosphoriten des kalkig-lehmhaltigen Typus (Kostroma, Rjasan) antrifft, wahrscheinlich in Form von Neubildungen, besonders an den Stellen, wo viele Quarzkörner sind, oder längs den Spalten. Im Vergleich zum Zementapatit spielen sie eine unbedeutende Rolle. Eine gleiche Beschaffenheit des Phosphatzementes zeigen die Phosphorite von Nischninowgorod (s. p. 52) und wahrscheinlich die Mehrzahl der Phosphorite des II. Typus (s. p. 55). Unter den russischen Phosphoriten gibt es noch einen andern Typus, in welchem die Eisen- und Aluminiumphosphate eine bedeutende oder eher vorherrschende Rolle spielen. Solche Phosphorite hat LUND¹ unter den Kiewer Phosphoriten und NICOLAJEFF unter den quarzsandhaltigen Phosphoriten des Gouvernements Nischninowgorod entdeckt, wie man es aus den unten angeführten Analysen ersehen kann:

	Kiewer Phosphorite		Nischninowgorod D. SWIRNAJA
Unlös.	53,86	36,27	49,60
P ₂ O ₅	8,26	15,42	10,79
Ca O	1,60	9,27	6,04
CO ₂	Spuren	0,44	—
Fl	—	1,52	—
Al ₂ O ₃	29,02	30,05	} 5,14
Fe ₂ O ₃	2,80	2,60	
Mg O	—	—	1,00
SO ₃	—	—	1,50

Phosphorite und Phosphatzemente solcher Art sind augenscheinlich unter den russischen Phosphoriten wenig verbreitet².

Zum bequemeren Vergleich der Schlußfolgerungen meines Aufsatzes gebe ich eine Tabelle, in welcher oben die theoretische Zusammensetzung einiger jetzt bekannter und vermuteter (mit einem Sternchen bezeichneter) Phosphate verzeichnet ist, unten dagegen die Resultate der Analysen angeführt sind, welche als Ausgangspunkt bei der Feststellung der chemischen Formel der vermuteten Phosphate dienen können.

¹ Memoiren der Kiewer Abteilung der russischen techn. Gesellschaft.

² W. J. WERNADSKY gibt zu, daß in Smolensker Phosphoriten Aluminium- und Eisenphosphate vorhanden sind, l. c. 3. 285.

Benennung	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaCO ₃	CaF ₂	Formel
Apatit	92,26	—	7,74	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaF ₂
Podolit	90,29	9,71	—	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaCO ₃
Dahlit	86,11	13,89	—	2Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaCO ₃
Francolit	85,82	5,54	8,64	5Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃ ·2CaF ₂
Staffelit	83,93	9,03	7,04	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃ ·CaF ₂
*	82,31	17,69	—	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·2CaCO ₃
*	77,69	12,53	9,78	2Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃ ·CaF ₂
Umkristallisierter, podolischer Phosphorit .	89,56 ¹	10,44 ¹	—	was der Formel entspricht 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃
KurskerPhosphoritbaum mit kristallinischem Zement	76,56 ²	12,93 ²	10,51 ³	was der Formel entspricht 2Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCO ₃ ·CaF ₂
Kristallinisches Zement d. Kursker „Samorod“	76,38	14,91 ³	8,71 ⁴	—
Putiwler Phosphorit .	77,94	11,02	11,04	—
Durchschnittl. aus drei Anal. von INOSTRANZEFF d. KurskerPhosphorite vom Dorf Popowa .	76,96	12,95	10,09	—
Primäre, podolische Phosphorite	82,96	17,04	—	was der Formel entspricht 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·2CaCO ₃
Anal. v. SCHWACKHÖFER	92,26	—	7,74	was der Formel entspricht 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂
Phosphorit v. Kostroma Anal. v. NICOLAJEFF .	92,32	—	7,58	„
Nischninowgorod, Anal. von LJUBAWIN . . .	92,35	—	7,65	„
	93,03	—	6,97	„

Auf Grund dieser Daten können wir keinesfalls zugeben, daß alle russischen Phosphorite unreine Abarten des Apatits seien. Dieses wird schon daraus klar, daß in einer Reihe von Phosphoriten mit kristallinischem Zement gar kein Fluor vorhanden ist; wir müssen im Gegenteil zum Schluß kommen, daß die mineralogische Natur des Phosphatzementes der russischen Phosphorite ziemlich verschiedenartig ist, wobei in einigen Fällen dieser Verschiedenheit des chemischen Bestandes, wie wir gesehen haben, auch eine Veränderung der optischen Eigenschaften entspricht. Weiter haben

¹ Durchschnitt von einer Reihe von Bestimmungen.

² Durchschnitt von zwei.

³ Durchschnitt von drei.

⁴ Durchschnitt von zwei.

wir gesehen, daß man verschiedene Phosphate in den Phosphoriten ein und derselben Gegend finden kann; als Beispiel können die Podolischen und Kursker Phosphorite dienen. Dieser Umstand steht, meiner Meinung nach, mit den Erscheinungen der Umkristallisation durch Einwirkung der CO_2 enthaltenden Wassern in Verbindung.

Dem chemischen Bestande des Phosphatzementes nach kann man, wie mir scheint, die Phosphorite Rußlands in folgende fünf Gruppen teilen¹.

I. Zur ersten gehört die Gruppe der Fluorapatite, der Bestand ihres Zementes entspricht ungefähr der Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaFl}_2$; das Phosphatzement dieser Phosphorite hat eine schwache Doppelbrechung. So ist ein Teil der Podolischen Phosphorite (die primären und sekundären Phosphorite des südlichen Rayons²), diejenigen von Kostroma, Nischninowgorod und wahrscheinlich die Mehrzahl der Phosphorite des II. Typus (s. p. 55) (mit schwacher Doppelbrechung) beschaffen.

II. Die 2. Gruppe ist die Podolitgruppe; als Repräsentanten solcher Phosphorite kann ein Teil der „umkristallisierten“ Podolischen Phosphorite dienen. Dieser Typus ist im nördlichen Teil der Podolischen Phosphoritlager weit verbreitet (im Quellgebiet des Flusses Uschitza). Der chemische Bestand ihres Zementes entspricht ziemlich nahe der Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ³. Diese Phosphorite sind sehr gut kristallisiert: man trifft einzelne Kristalle und große Sphärolithen $\gamma - \alpha = 0,0075 - 80$.

III. Zur 3. Gruppe gehören die Phosphorite mit radialstrahligem Phosphatzement, in dessen Bestand chemisch gebundenes kohlensaures und phosphorsaures Calcium und Fluorcalcium tritt, $\gamma - \alpha$ gegen 0,008. Die Sphärolithe sind optisch negativ. Als

¹ Abgesehen von der praktischen Teilung in 1. sandige, 2. kalkige und 3. Phosphoritsande.

² Die Mehrzahl der Podolischen Phosphorite, welche im Handel vorkommen und sich in Museen befinden, haben diese Zusammensetzung.

³ Den gleichen Bestand haben nach der Analyse meines Bruders P. TSCHIRWINSKY die Phosphoritfliesen aus den Umgebungen der Stadt Rylsk, doch hat ihr Phosphat gar keine Wirkung auf das polarisierte Licht.

Repräsentanten dieser Gruppe kann die Mehrzahl der sandigen Kursker und Oreler Phosphorite dienen. Zur nämlichen Gruppe gehört ein anderer Teil der „umkristallisierten“ Podolischen Phosphorite (auch im Quellgebiet der Uschitza), welche zugleich mit Kohlensäure, die chemisch mit Calciumphosphat verbunden ist, noch Fluor enthalten (s. meine Arbeit l. c. p. 785, Anl. 4).

Für die Kursker Phosphorite lautet die Formel des kristallinen Zementes ungefähr $2 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot \text{Ca C O}_3 \cdot \text{Ca F l}_2$; ungefähr den nämlichen Bestand hat aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Mehrzahl der Phosphorite des I. Typus (s. p. 53). Augenscheinlich ist es eine Kollektivgruppe und in den Phosphoriten ein und derselben Gegend kann der Bestand des Phosphatzementes sich bald dem Bestande des Apatites nähern (die Quantität der chemisch gebundenen Kohlensäure vermindert sich), bald umgekehrt (die Quantität Fluor vermindert sich). Die Erklärung dazu siehe p. 65.

IV. Für die 4. Gruppe ist ein gänzlicher Mangel an Fluor charakteristisch und in dieser Hinsicht ist sie der 2. Gruppe ähnlich; doch ist es noch nicht festgestellt, ob ihr Phosphat mit dem Dahllit identisch oder selbständig ist; dazu sind noch weitere Analysen und hauptsächlich mikroskopische Untersuchungen nötig. Das vermeintliche Phosphat hat laut der Analyse A. INOSTRANZEFF's folgende Formel $3 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot 2 \text{Ca C O}_3$. Als Repräsentant dieser Gruppe kann der Phosphorit aus dem Dorf Popowa bei Kursk dienen.

V. Zur 5. Gruppe gehören diejenigen Phosphorite, in deren Zement Ton- und Eisenphosphate eine bedeutende Rolle spielen. Zu solchen gehört ein Teil der Kiewschen Phosphorite. Diese Gruppe ist unter den russischen Phosphoriten augenscheinlich nur wenig verbreitet.

Zum Schluß muß ich sagen, daß die Frage über genauere Aufklärung des Bestandes der Calciumphosphate und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften jetzt vollkommen herangereift ist. In erste Linie muß man eine genaue Bestimmung des chemisch verbundenen Wassers stellen; letzteres ist, wie bekannt, im Staffelit zugegen, doch aus unbekanntem Gründen nicht in die angeführten Formeln aufgenommen. Der Gehalt an $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ im Dahllit bedarf auch einer genaueren Bestimmung; dasselbe kann man auch von dem Francolit und Podolit sagen.

Was letzteren anbelangt, so habe ich die Absicht, es in nächster Zeit zu tun.

Endlich ist die Staffelitgruppe höchstwahrscheinlich kollektiv, worauf z. B. die Analyse von KOSSMANN¹ hindeutet; letzterer hat für die hellgrünen Kristalle aus Offheim bei Staffel den Bestand $5 \text{Ca}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot 2 \text{Ca Fl}_2$ festgestellt, weshalb J. ROTH die vollkommen richtige Vermutung ausspricht, daß die von KOSSMANN untersuchten Kristalle Francolite sind. Dieses bestätigt nochmals die Notwendigkeit einer weiteren Untersuchung in der bezeichneten Richtung hin.

K i e w, Universität des Heil. Wladimir, Min. Kabinet.


Tafel-Erklärungen.

Tafel IV.

- Fig. 1. Kursker sandiger Phosphorit des 1. Typus (p. 54, 61, 62) („Samorod“) in gewöhnlichem Licht, 20mal vergrößert.
- „ 2. Derselbe Phosphorit in paral. polarisiertem Licht, 20mal vergrößert. Man sieht deutlich die Bänder des radialstrahligen Phosphates, (a) Quarz, (b) Mikroklin.
- „ 3. Phosphoritbaum in gewöhnlichem Licht, 150mal vergrößert.
- „ 4. Dasselbe in polarisiertem Licht bei geringerer Vergrößerung (40mal), vollständig kristallinisch.
- „ 5. Bänder des radialstrahligen Phosphates im Charkower Phosphorit $\gamma - \alpha$ gegen 0,008 (1. Typus), 100mal vergrößert, a Quarz.
- „ 6. Moskauer kalkiger Phosphorit des 2. Typus, in gewöhnlichem Licht, 20mal vergrößert.
- „ 7. „Umkristallisierter“, sekundärer, podolischer Phosphorit des nördlichen Rayons in gewöhnlichem Licht, 40mal vergrößert.
- „ 8. Umkristallisierter, sekundärer, podolischer Phosphorit (nördlicher Rayon von Krutuborodiny) in polarisiertem Licht, ganz kristallinisch, 40mal vergrößert.
- „ 9. Umkristallisierter, sekundärer, podolischer Phosphorit (des nördlichen Rayons) in polarisiertem Licht, ganz kristallinisch, a Glaukonit.

Tafel V.

Die schematische Karte der Verbreitung der russischen Phosphorite ist durch WLADIMIR TSCHIRWINSKY zusammengestellt.

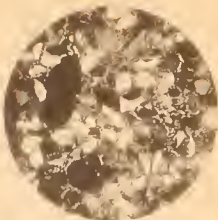
 Phosphoritlager.

∅ Phosphorite, welche durch Bohrlöcher entdeckt wurden.

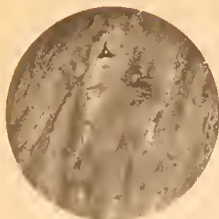
¹ Zeitschr. Geol. Ges. 21. 737. 1869.



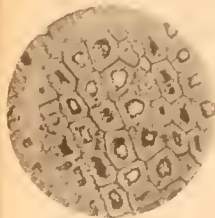
1.



2.



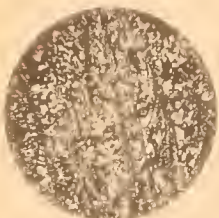
3.



4.



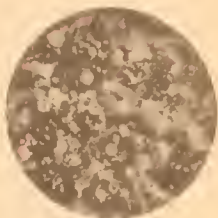
5.



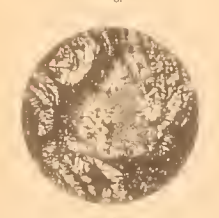
6.



7.



8.



9.

Lichtdruck der Hofdruckerei von Martin Neumann & Co. Stuttgart



Wlad Tschirwinsky: Zur Frage über die mineralogische Natur der russischen Phosphorite.

Spongiostroma mit den neuen Arten *Sp. balticum* und *Sp. Holmi* aus dem baltischen Obersilur bilden Krusten vorwiegend um tabulate Korallen, welche zonalen Aufbau zeigen. Es fehlt ihnen die radialfaserige Struktur von *Solenopora* und das deutliche Grundgewebe von *Sphaerocodium*. ROTHPLETZ hebt die Beziehungen zu den Hydrozoen stärker hervor und kommt zu dem Schluß, „daß *Spongiostroma* mit Bezug auf seine Coenosarkentwicklung den Hydrocorallinen, in der Struktur des Coenosteums hingegen den Hydractinien näher steht“. E. Koken.

- Berry, E. W.: A revision of several genera of gymnospermous plants from the Potomac group in Maryland and Virginia. (Proc. U. S. Nat. Mus. 1911. 40. 289—318.)
- A revision of the fossil plants of the genera *Acrostichopteris*, *Taeniopteris*, *Nilsonia* and *Sapindopsis* from the Potomac group. (Proc. U. S. Nat. Mus. 38. 625—644. Washington 1910. [1911].)
- The evidence of the flora regarding the age of the Raritan formation. (Journ. of Geol. 1910. 202—258.)
- A study of the tertiary floras of the atlantic and Golf coastal plain. (Amer. philos. Soc 1911. 301—315.)
- A species of Schizeaceae from the eastern North America. (Ann. of Botany. 1911. 193—198. 1 Taf.)
- Berry, E. W.: An *Engelhardtia* from the American Eocene. (Amer. Journ. of Science. 1911. 31. 491—496.)
- Seward, A. C.: A new genus of fossil plants from the Stormberg series of Cape Colony. (Geol. Mag. 1911. 298—299. 1 t.)
- Preuß: Zur Kenntnis der ost- und westpreußischen Diluvialflora. (Schriften d. phys. ökon. Ges. 1910. 5—23. 1 Taf. 1911.)
- Stopes, M. C.: The „Dragon-tree“ of the Kentish Rag. (Geol. Mag. 1191. 55—59. 1 Fig.)
- Pietzsch, K.: Cruzianen aus dem Untersilur des Leipziger Kreises. (Zeitschr. geol. Ges. 62. 1911. 571—583. 3 Taf.)

Druckfehler-Berichtigungen.

Dies. Jahrb. 1911. I. -343- Z. 10 u. 12 von unten statt „Iduchoric“ lies „Zduchovic“.

Ebenda -372- Z. 14 von oben statt „Huidousy“ lies „Hnidousy“.

Dies. Jahrb. 1911. II S. 65 Z. 6 von unten lies „99,54“ statt „99,49“.

S. 70 Z. 9 von oben lies „(s. p. 68—69, 71)“ statt „(s. p. 52)“.

S. 73 Z. 15 von oben ist einzuschalten: „Deshalb ist das Vorhandensein von Phosphaten möglich, welche dem Staffelit und dem Francolit ähnlich sind.“

S. 73 Z. 16 von oben lies „siehe p. 65 und 66“ statt „siehe p. 65“.

S. 73 Z. 20 lies „mit dem Dahllit und Podolit identisch“ statt „mit dem Dahllit identisch“.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [1911_2](#)

Autor(en)/Author(s): Tschirwinsky Wladimir

Artikel/Article: [Zur Frage über die mineralogische Natur der russischen Phosphorite. 51-74](#)