Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

II. Ueber die Phosphorit-Einlagerungen an den Ufern des Dniester in russisch und österreichisch Podolien und in der Bukowina.

Von **Fr. Schwackhöfer,**

Adjunkt an der k. k. landwirthschaftlich-chemischen Versuchs-Station in Wien.

(Mit Tafel VIII und 1 Einlagtabelle.)

In der am 22. November 1870 abgehaltenen Jahressitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt machte Herr Baron Otto Petrino unterschiedliche, auf das Vorkommen von phosphatischen Gesteinen im Dniester-Gebiete bezügliche Mittheilungen, welche sich zum Theil auf die Beobachtungen stützten, die auf der gemeinschaftlich mit mir unternommenen Reise nach Russisch-Podolien gemacht wurden. Ich war nämlich vom k. k. Ackerbau-Ministerium beauftragt, Studien über das Phosphorit-Vorkommen im russischen Dniester-Gebiet anzustellen, um Anhaltspunkte für Nachforschungen nach solchen Vorkommnissen auf österreichischem Boden zu gewinnen und trat ich meine Reise Mitte September vorigen Jahres an. Zu meiner Orientirung in den mir völlig fremden Localitäten suchte ich zuerst Herrn Professor Alth in Krakau auf, der im XIX. Bande des Jahresberichtes der k. k. geologischen Reichsanstalt unter dem Titel „Ueber Phosphoritkugeln aus Kreideschichten in Russisch-Podolien" die ausführlichste Beschreibung jener Vorkommnisse lieferte. Ferner besuchte ich daselbst Herrn Dr. Kremer, dessen aus seinem langjährigen Aufenthalte in Russisch-Podolien geschöpfte Wahrnehmungen und Erfahrungen mir gleich den Empfehlungen, die ich in Lemberg durch den Herrn Director des gräflich Dzieduzicki'schen Museums erhielt, besonders werthvoll wurden. Nicht minder hoch habe ich die Bekanntschaft mit Herrn Bar. Petrino anzuschlagen, den ich in Czernowitz aufsuchte und der mir nicht nur über die geognostischen Verhältnisse der Bukowina sehr werthvolle Mittheilungen machte, sondern sich sogar entschloss, die Reise nach Russisch-Podolien gemeinschaftlich mit mir zu unternehmen.

Ich wende mich nun zunächst an die Phosphorite in Russisch-Podolien und werde dann weiter die phosphatischen Vorkommnisse im österreichischen Dniester-Gebiet besprechen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

I. Phosphorite in Russisch-Podolien.

Die im östlichen Theil von Galizien und in der nördlichen Bukowina auftretende Silurformation erstreckt sich auch weit hinein nach Russisch-Podolien und ist hauptsächlich durch dichten, petrefactenreichen Kalkstein und Thonschiefer vertreten. Unmittelbar auf derselben lagert regelmässig Kreide und zwar theils die feuersteinführende Opoka, theils Grünsand.

Der silurische Schiefer kommt in zwei auffallend verschiedenen Formen vor, die eine tritt im österreichischen und zum Theil auch im russischen Gebiete auf und steht als grobkörnige compacte Masse von rauher Oberfläche, graubrauner Farbe und in dicken Platten brechend an, während die andere Schieferart aus dünnen, glatten, fettglänzenden und leicht zerbrechlichen Blättern von grauschwarzer, zuweilen ins Grünliche ziehender Farbe besteht. Ich fand diese Art des Thonschiefers nur in Russisch-Podolien; er bildet eben wegen seiner leichteren Verwitterbarkeit und Zerbrechlichkeit etwas sanftere Gehänge, wogegen der erst gedachte Thonschiefer namentlich im Thale des Dniester und seiner Nebenflüsse in ganz schroffen, fast senkrechten Wänden angetroffen wird. Die Mächtigkeit dieser beiden Thonschieferarten beträgt oft mehrere hundert Fuss.

Als eigentliche Lagerstätte der in kugelähnlichen, sogleich näher zu beschreibenden Formen vorkommenden Phosphorite ist ausschliesslich nur der grauschwarze, dünnblättrige Thonschiefer anzusehen, den ich auf Grund der von den Geologen Blöde und Barbot geführten Nachweise gleich dem grobkörnigen als zur Silurformation gehörig angeführt habe.

Die Phosphoritkugeln sind oft in grosser Zahl in diesem Schiefer eingelagert; bei der raschen Verwitterbarkeit des Schiefers ist es aber leicht erklärlich, dass solche Kugeln vielmals auf secundärer Lagerstätte, wie z. B. in verstürzten Kreideschichten oder im Dniesterthale bis weit ins Flussbett hinein zu finden sind.

Die Hauptfundorte dieser Phosphoritkugeln sind am linken Dniester-Ufer auf der Strecke zwischen St. Uszica und Mogilew. Am schönsten sind die Lager aufgedeckt bei Zurczewka, Kaljus und Ljadowa. Sie finden sich aber auch in den Thälern der Nebenflüsse des Dniester wie bei Minkowce und noch an mehreren anderen Orten.

Zur mineralogischen Charakteristik der podolischen Phosphorite sei angeführt, dass dieselben fast durchgehends als mehr minder vollkommene Kugeln mit concentrisch strahligem Gefüge im Innern auftreten.

Ihre Oberfläche ist uneben, manchmal blätterig, fühlt sich fettig an und hat eine dunkelgraue, dem rohen Eisenguss ähnliche Farbe. Nur bei solchen Kugeln, die an secundärer Lagerstätte, im Strassenschotter oder im Flussgerölle des Dniester, gefunden wurden, erscheint die Oberfläche hellgrau und glatt abgeschliffen und zeigt alsdann öfters rostbraune Flecken von ausgewittertem Eisenoxyd.

In ihrer Grösse sind sie sehr verschieden, die kleinsten haben 1 bis 2 Cm., die grössten 16 bis 18 Cm. im Durchmesser. Die Mehrzahl hat einen Durchmesser von 5 bis 6 Cm. und ein Gewicht von 4 bis 500

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Grammen. Ihre Dichte beträgt 2·80 bis 3·00. Ihre Härte ist ungefähr die des Flussspaths.

Wird das Pulver im Dunkeln erhitzt, so phosphorescirt es mit sehr schön bläulichem Lichte.

Das strahlige Gefüge ist nicht bei allen gleich, bei den einen ist die radiale Streifung an der Peripherie am deutlichsten und wird gegen die Mitte hin immer undeutlicher, so dass die Masse nahe dem Centrum fast ganz dicht erscheint. Das Centrum selbst besteht aus krystallinisch blättrigem Kalkspath von hell grauer oder graubrauner Farbe, der meist eine sternförmige Figur zeigt. Bei anderen wieder ist die radiale Streifung durch die ganze Masse hindurch gleich deutlich, und diese haben im Centrum einen sternförmigen Hohlraum, der mit einer braunen, erdigen Masse ausgefüllt ist. Erstere besitzen im allgemeinen eine mehr graue, letztere eine entschieden braune Farbe.

Zwischen den radialen Streifen finden sich die verschiedenartigsten Einschlüsse, wie: Calcit und Eisenkiesblättchen, kleine Körnchen von Quarzit, ferner geringe Mengen eines gelben Pulvers, bestehend aus kohlensauerem Manganoxydul, einer dunkelbraunen, pulverigen Masse, die ein Gemenge ist von Eisenoxyd mit Braunstein, und eines Thonerdesilicates in Form einer weissen erdigen Masse. Hie und da findet sich auch Bleiglanz eingesprengt.

Die meinerseits zur Ermittlung der chemischen Qualitäten der podolischen Phosphorite vorgenommenen Untersuchungen gingen nach zwei Richtungen, indem ich einestheils Anhaltspunkte zu Schlüssen über die chemische Constitution und die Entstehungsweise sowie über die zweckmässigste Aufbereitung, anderntheils die Ermittlung des agronomischen Werthes dieser Gebilde anstrebte. Genügten für letzteres Durchschnittsanalysen auf den Gehalt an Phosphorsäure, Kohlensäure und unlöslichem Rückstand, so mussten für den erst gedachten Zweck vollständige Analysen und zwar von mehreren Zonen derselben Kugel, und dann auch des Schiefergesteines ausgeführt werden. Die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen finden sich auf den nachfolgenden und am Schluss angehängten Tabellen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Tab. I.

Chemische Bestandtheile der äusseren und inneren Zone einer vollkommen infiltrirten Phosphoritkugel von 15 Cm. Durchmesser.

In 100 Theilen sind enthalten:	Aeussere Zone 50 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers: 2·987	Innere Zone 100 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers: 2·997
Kalk	47·99	53·05
Magnesia	Spuren	Spuren
Kali	0·16	Spuren
Natron	0·23	Spuren
Eisenoxyd	2·65	1·06
Eisenoxydul	Spuren	Spuren
Manganhyperoxyd	Spuren	0·57
Thonerde	2·52	0·64
Phosphorsäure	36·53	40·42
Kohlensäure	0·30	0·27
Kieselsäure	6·34	0·69
Schwefelsäure und Chlor	Spuren	Spuren
Fluor	3·00	3·55
Organ. Substanz	1·39	0·79
Wasser	0·72	0·53
	101·83	101·57
Für 1 Aequ. Fluor, 1 Aequ. Sauerstoff ab	1·26	1·49
	100·57	100·08

Die Säuren an die Basen gebunden. In 100 Theilen:	Aeussere Zone	Innere Zone
3 bas. phosphorsaurer Kalk	79·70	87·61
Phosphorsäure	0·03	0·29
Fluorcalcium	6·16	7·29
Kohlensaurer Kalk	0·68	0·61
Eisenoxyd	2·65	1·06
Manganhyperoxyd	—	0·57
Kieselsaures Kali	0·26	—
Kieselsaures Natron	0·46	—
Kieselsaure Thonerde	3·99	1·01
Kieselsäure	4·54	0·32
Organische Substanz	1·39	0·79
Wasser	0·72	0·53
	100·58	100·08

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Tab. II.

Chemische Bestandtheile des Kernes der mittleren und äusseren Zone einer unvollkommen infiltrirten Phosphoritkugel von 16 Cm. Durchmesser.

In 100 Theilen sind enthalten:	Aeussere Zone 30 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 3·107	Mittlere Zone 99 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 3·065	Kern 40 Mm. Durchmesser. Dichte des Pulvers 2·905
Kalk	50·50	53·03	53·12
Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren
Kali	0·31	0·20	0·15
Natron	0·34	0·22	0·16
Eisenoxyd	1·96	1·80	1·35
Eisenoxydul und Oxyde des Mangans	Spuren	Spuren	Spuren
Thonerde	0·35	Spuren	Spuren
Phosphorsäure	37·89	38·60	25·56
Kohlensäure	0·86	2·32	16·29
Kieselsäure	3·36	1·22	0·50
Schwefelsäure und Chlor	Spuren	Spuren	Spuren
Fluor	3·13	3·34	2·23
Schwefel	0·57	Spuren	—
Organ. Substanz	1·60	0·89	0·78
Wasser	0·57	0·38	0·31
	101·44	102·00	100·45
Für 1 Aequ. Fluor 1 Aequ. Sauerst. ab	1·27	1·40	0·93
Für 4 Aequ. Schwefel 3 Aequ. Sauerstoff ab	0·21		
	99·96	100·60	99·52

Die Säuren an die Basen gebunden. In 100 Theilen:	Aeussere Zone	Mittlere Zone	Kern
3 bas. phosphorsaurer Kalk	82·66	83·33	53·70
Phosphorsäure	0·03	0·43	0·96
Fluorcalcium	6·42	6·85	4·58
Kohlensaurer Kalk	1·95	5·27	37·02
2-fach Schwefeleisen	1·08	—	—
Eisenoxyd	1·24	1·80	1·35
Kieselsaures Kali	0·51	0·33	0·24
Kieselsaures Natron	0·67	0·44	0·32
Kieselsaure Thonerde	0·55	—	—
Kieselsäure	2·63	0·87	0·25
Organische Substanz	1·60	0·89	0·78
Wasser	0·57	0·38	0·31
	99·91	100·59	99·51

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Tab. III.

Muttergestein der Phosphorite.
Silurischer Schiefer von Zurczewka.

	In 100 Theilen sind enthalten:		In Summa
	In Salzsäure		
	löslich	unlöslich	
Eisenoxyd	4·78	1·57	6·35
Eisenoxydul	2·70	Spuren	2·70
Manganoxyde	—	—	Spuren
Thonerde	8·86	12·68	21·54
Kalk	1·47	Spuren	1·47
Magnesia	1·11	0·41	1·52
Kali	1·23	1·83	3·06
Natron	0·21	2·03	2·24
Kieselsäure	Spuren	55·36	55·36
Kohlensäure	0·42	—	0·42
Phosphorsäure	0·33	—	0·33
Schwefelsäure, Chlor, Fluor	—	—	Spuren
Organische Substanz	—	4·06	4·06
Wasser	1·35	.	1·35
	22·46	77·94	100·40

Bei der Berechnung der Phosphorit-Analysen Tab. I und II wurde behufs Bindung der Säuren an die Basen folgendermassen calculirt: Zunächst wurde die ganze Menge des Fluors und der Kohlensäure an Calcium, respective Kalk gebunden, und der noch restirende Kalk als dreibasisch phosphorsaures Salz berechnet. Dabei bleibt Phosphorsäure im Ueberschuss, welche hier als ungebunden angeführt, in Wirklichkeit aber mit einem Theil des als dreibasisches Salz berechneten Kalkes zu einem sauren Phosphat verbunden ist. Schüttelt man Phosphoritpulver einige Minuten lang mit kaltem Wasser und filtrirt ab, so gibt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon eine deutliche Reaction auf Kalk und mit molybdänsaurem Ammon eine ebenso unzweifelhafte Reaction auf Phosphorsäure, ein Beweis für die Anwesenheit eines sauren Phosphates; übrigens komme ich auf diesen Punkt weiter unten nochmals zu sprechen.

Der in den Phosphoriten beobachtete Ueberschuss an Phosphorsäure gegen den Kalk ist auch in den Sombrero-Gesteinen beobachtet; ich bin im Augenblick nicht in der Lage zu sagen ob der Sombrerit dasselbe Verhalten gegen Wasser zeigt wie die podolischen Phosphorite und bemerke nur, dass Völker und Julien die Anwesenheit von neutralem, phosphorsauren Kalk ($Ca_2H_2P_2O_8$) annehmen.

Die Kieselsäure ist zum Theil gebunden an Thonerde und an die Alkalien, zum grössten Theil aber im freien Zustande als Quarzit vorhanden, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand unter dem Mikroskop betrachtet.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Schwefel rührt von eingesprengten Pyritblättchen her, und wurde deshalb als Doppelt-Schwefeleisen in Rechnung gebracht.

Das Eisen ist, mit Ausnahme des an Schwefel gebundenen, entweder als freies Oxyd oder Oxydhydrat vorhanden, und ist daher als ungebunden in der Analyse angegeben.

Der Gang der Analyse ist im Nachfolgenden beschrieben, dem ich vorausschicke, dass alle Bestimmungen zweimal und wenn sich eine 0·2% übersteigende Differenz ergab dreimal ausgeführt wurden.

Die zur Untersuchung verwendeten Phosphoritkugeln wurden zunächst in zwei ziemlich gleich grosse Hälften zerschlagen und von der einen Hälfte die betreffenden Partien: Kern, mittlere und äussere Schichte ausgemeisselt. Um von jeder Partie einen möglichst guten Durchschnitt zu erhalten, wurden je 400 bis 500 Grammen in ein gröbliches Pulver verwandelt und davon eine Durchschnittsprobe von 40 bis 50 Grammen im Achatmörser zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben, dann gut gemischt und in einer verschlossenen Flasche zur Analyse aufbewahrt.

Zur Bestimmung der Basen, mit Auschluss der Alkalien, wurden 2 bis 2½ Grammen Substanz abgewogen, in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst und die Lösung am Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wiederholt mit concentrirter Salzsäure übergossen und erwärmt.

Schliesslich wurde die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden.

Das wiederholte Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure ist nothwendig, um das Fluor, welches bei den nachfolgenden Operationen störend wirkt, möglichst zu entfernen.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte, nicht allzustark salzsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzt, um Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate abzuscheiden.

Diese Ausfällung musste ohne Erwärmung vorgenommen werden, da sonst nicht unbeträchtliche Mengen von phosphorsaurem Kalk mit niederfallen, die durch freie Essigsäure nicht wieder gelöst werden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, einmal mit Wasser nachgewaschen, alsdann in heisser Salzsäure gelöst, und um die letzten Reste des noch etwa mit niedergefallenen Kalks zu trennen, die Fällung wiederholt. Der Niederschlag, welcher jetzt nur mehr aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure besteht, wurde abfiltrirt, vollkommen ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, alsdann in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und gekocht, bis alle Salzsäure vertrieben war. In der schwefelsauren Lösung wurde das Eisenoxyd durch Zink reducirt und mit Chamäleon austitrirt, hierauf die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Salpetersäure angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon abgeschieden und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Die Thonerde wurde sodann aus der Differenz berechnet.

Ich habe es vorgezogen, sowohl die Summe der Bestandtheile, als auch das Eisenoxyd und die Phosphorsäure in einer Partie zu bestimmen,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

weil in der Regel nur geringe Mengen von Eisen und Thonerde vorhanden waren.

Das Filtrat von dem Eisenphosphat-Niederschlage, welches nun Mangan und Kalk in essigsaurer Lösung enthält, wurde, falls bestimmbare Mengen von Mangan zugegen waren, durch Abdampfen concentrirt und mittelst Chlorgas das Mangan als Hyperoxyd abgeschieden.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf 1 Litre verdünnt und hiervon $^1/_4$ Litre zur Kalkbestimmung verwendet. Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt und als „CaO" gewogen.

Diese Methode hat zwar den Fehler, dass die Ausfällung sowohl des Eisenoxydes und der Thonerde als auch des Kalks keine ganz vollständige ist und immer wenn auch nur geringe Mengen der genannten Körper durch die Gegenwart der freien Essigsäure in Lösung bleiben; ich konnte mich aber doch zu keiner anderen Methode entschliessen, da die besprochene nach meinen Erfahrungen unter allen bisher bekannten Methoden noch immer die zuverlässigsten Resultate gibt.

Die Bestimmung der Alkalien wurde in einer gesonderten Partie vorgenommen und hierfür an Substanz beiläufig 3 Grammen abgewogen, in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat bis nahe zur Trockene verdampft, um den grössten Theil der freien Säure zu verjagen.

Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und so viel von einer concentrirten Aetzbarytlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Ammon abgestumpft und der Baryt mit kohlensaurem Ammon gefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Baryt wurde auf ein kleines Volumen eingedampft (wobei sich alle mit Baryt in Lösung gegangene Thonerde ausscheidet), der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat vollends zur Trockene verdampft.

Nach Verjagung der Ammonsalze wurden die Alkalien als Chloride gewogen und das Kali mit Platinchlorid abgeschieden.

Da bei diesen Operationen durch die vielen Waschwässer sich immer eine beträchtliche Quantität Flüssigkeit sammelt, so ist die erste Ausfällung des Baryts mit kohlensaurem Ammon nie eine ganz vollständige und musste daher nach Verjagung der Ammonsalze stets wiederholt werden.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah nach der in Fresenius Zeitschrift für analyt. Chemie, Band VI angegebenen Methode mit molybdänsaurem Ammon.

Die Kohlensäure wurde nach der ursprünglich von Kolbe angegebenen Methode durch Gewichtszunahme eines Liebig'schen Kaliapparates bestimmt, nur wurden am Entwicklungskolben einige Abänderungen angebracht, die 1. ein ziemlich starkes und andauerndes Kochen gestatten, ohne das vor dem Kaliapparate angebrachte Chlorcalciumrohr besonders zu afficiren, und 2. am Schluss der Operation das Durchleiten von kohlensäurefreier Luft ermöglichen. Zur Zerlegung des kohlensauren Kalks wurde wegen Anwesenheit von Fluor statt verdünnter Salzsäure eine Lösung von Weinsäure angewandt.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das Fluor wurde nach dem ebenfalls in Fresenius' Zeitschrift, Band V, angegebenen Verfahren bestimmt. Diese Methode gibt bei genaum Einhalten aller angegebenen Vorsichtsmassregeln sehr verlässliche Resultate und verdient vor allen bisher bekannt gewordenen Methoden der Fluor-Bestimmung den entschiedensten Vorzug.

Der Schwefel wurde nach der gewöhnlichen Methode als Schwefelsäure bestimmt.

Die Bestimmung der Kieselsäure geschah mit Rücksicht auf den Fluorgehalt in folgender Weise:

Das Phosphoritpulver wurde mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt und der unlösliche Rückstand abfiltrirt, im Filtrat mit doppelt - kohlensaurem Ammon, die in Lösung übergegangene Kieselsäure und Thonerde gefällt, abfiltrirt, dieser Niederschlag mit dem ursprünglich gebliebenen Rückstande vereinigt und darin die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure abgeschieden.

Die Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz geschah in folgender Weise:

Die Substanz wurde behufs Bestimmung des Wassers bei 110°C. getrocknet und gewogen, alsdann in einem Platintiegel andauernd geglüht, nach dem Erkalten abermals gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt. Diese Kohlensäuremenge auf ursprüngliche Substanz berechnet und von der früher gefundenen abgezogen ergab das Gewicht der beim Glühen entwichenen Kohlensäure, welche von dem Gesammtglühverluste abgerechnet, die Menge der organischen Substanz ergab.

Das Phosphoritpulver nach dem Glühen einfach mit kohlensaurem Ammon zu behandeln und dann wieder schwach zu erhitzen, wie dies gewöhnlich geschieht, erscheint unzulässig, wenn grössere Mengen von Kohlensäure zugegen sind, weil der beim Glühen kaustisch gebrannte Kalk durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon nicht leicht mehr vollständig zu kohlensaurem Kalk restituirt wird, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe.

Nun will ich noch erwähnen, dass Chrom und Jod, die sich in den Lahnphosphoriten spurenweise vorfinden, hier nicht nachgewiesen werden konnten. Ebenso findet sich auch in keinem der von mir untersuchten podol. Phosphorite Kobalt, welches Herr Dr. Teophil Hoff in seiner Analyse (die in der oben citirten Abhandlung von Prof. Alth enthalten ist) zu 4·6 Perc. angibt. Uebrigens stimmt diese Analyse auch nicht im Entferntesten mit der Zusammensetzung der in Rede stehenden Phosphoritkugeln überein, so, dass ich annehmen muss, Herr Dr. Hoff habe es bei seiner Untersuchung mit einer ganz anderen Substanz zu thun gehabt.

Bei einer genaueren Prüfung der in den Tabellen I und II angeführten Zahlenwerthe ergibt sich:

1. dass das Kalkphosphat in den podolischen Phosphoriten zum Gehalt derselben an Fluor-Calcium ganz in dem Verhältnisse steht, wie wir es im Apatit finden [$3\ (Ca_3P_2O_8) + CaFl_2$]; wir können daher diese Gebilde als apatitische in Anspruch nehmen; den Nachweis hiefür liefert nachstehende Zusammenstellung;

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

	Im reinen Apatit		Phosphorit I		Phosphorit II			
			Inneres		Mittlere Zone		Kern	
	Gewichtstheile	p. Ct.	Gewichtstheile	p. Ct.	Gewichtstheile	p. Ct.	Gewichtstheile	p. Ct.
$3(Ca_3P_2O_8)$	930	92·26	87·61	92·32	83·33	92·40	53·70	92·14
$CaFl_2$	78	7·74	7·29	7·68	6·85	7·60	4·58	7·86
In Summa . .	1008	100·00	94·90	100·00	90·18	100·00	58·28	100·00

2. dass zwischen der apatitischen Verbindung und dem kohlensauren Kalk in den inneren Schichten der Phosphoritkugeln ein ganz constantes Verhältniss besteht, indem die Summe der beiden Verbindungen, ungeachtet der sehr bedeutenden Unterschiede in den Mischungsgewichten derselben, stets eine constante Zahl gibt, als:

I.	II.	
Inneres	Mitte	Kern
94·90 0·68	90·18 5·27	58·28 37·02
95·58	95·45	95·30

Bei den äuseren Schichten trifft diese Constanz wegen der grösseren Menge der daselbst abgelagerten fremdartigen Beimengungen nicht mehr zu.

Die vorausgeschickten Angaben über Vorkommen und Einlagerung sowie über die chemische Qualität der Phosphorite geben mir genügende Behelfe zur Beantwortung der Frage, wie diese Phosphorite entstanden sind.

In bin diesfalls der Ansicht, dass die nun als apatitische Verbindungen vorkommenden Concretionen ursprünglich aus kohlensaurem Kalk bestanden, welcher durch die aus dem Schiefer ausgelaugten phosphorsauren und Fluor-Verbindungen in Phosphorit umgewandelt wurde.

Ich hatte bereits im vorigen Jahre, als ich die zweite Notiz über das Phosphorit-Vorkommen in Russ.-Podolien in den Mittheilungen des k. k. Ackerbau-Ministeriums schrieb, die Ansicht ausgesprochen, dass diese phosphatischen Gebilde einst nur aus kohlensaurem Kalk bestanden und gewann jetzt bei meiner Excursion nach Podolien durch die Auffindung von Kugeltrümmern, welche ich unweit Minkowce in einem Thalriss in der Nähe eines Phosphoritlagers antraf, einen neuen Anhaltspunkt für meine Anschauung.

Diese Kugel-Fragmente bestehen aus concentrisch-schaligen Lagen von feinkörnig krystallisirtem Calcit und enthalten, wie die qualitative Analyse ergab, nebst kohlensaurem Kalk, etwas Phosphorsäure und Kieselsäure. Sowie dieses Vorkommniss spricht für meine Ansicht ferner noch

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

die Thatsache, dass wenn überhaupt noch grössere Mengen von kohlensaurem Kalk in einem Phosphorit sich finden, dieser im Kern und der demselben nächsten Partie anzutreffen ist, wo er dann regelmässig sowohl durch die hellere Farbe als auch durch seine krystallinische Beschaffenheit leicht erkennbar ist.

Das Material zur Bildung der Calcitconcretionen lieferte ohne Zweifel der Kreidemergel (Opoka), der gewöhnlich in stärkeren Schichten über den Phosphoritlagern anzutreffen ist oder mindestens durch die noch über diesen Lagern vorfindlichen Feuersteinknollen das Wahrzeichen von seiner einstigen Anwesenheit hinterlassen hat. Die Auslaugung des Kalkes durch das kohlensäurehältige Tagwasser und die Ueberführung des Kalkbicarbonates in den darunter liegenden Schiefer erklärt sich wohl ebenso ungezwungen wie die Ausscheidung dieses Bicarbonates als einfach kohlensaurer Kalk und die concentrische Anlagerung der gleichartigen Kalktheilchen um den zuerst entstandenen Kern unter Mitwirkung eines Kalksilicates als Bindemittel. Für die allmählige Bildung dieser Concretionen spricht ebensowohl die schalige Structur der Kalkkugeln als auch die Erscheinung, dass der Schiefer um die Kugeln herum verdrückt ist. Nur da wo der Schiefer der anwachsenden Einlagerung einen stärkern Widerstand leistete, weicht diese von der Kugelform ab und zeigt eine sphäroidische Gestalt.

Die weitere Annahme, dass die zur Umwandlung des Kalkcarbonats in Apatit beanspruchten Stoffe aus dem Schiefer stammen, ist wohl auch kein Wagniss, da der Schiefer immer noch (vergl. Tab. III) Phosphorsäure in bestimmbarer Menge enthält und das Fluor sich auch noch darin nachweisen lässt. Dass die Umwandlung von Aussen nach Innen zu ging, beweisen die in einzelnen Kugeln vorfindlichen Calcitkerne. Ich nenne solche Kugeln „unvollkommen infiltrirte“ (Fig. 2, 3, 4) zum Gegensatz von jenen, welche einen solchen Kalkkern nicht haben, ja sogar statt desselben eine Kluft aufweisen („vollkommen infiltrirte“) (Fig. 1). Diese Zerklüftung sowie das strahlige Gefüge der Phosphorite deutet auf eine Contraction der Materie hin, die bei der Umwandlung der Kalkkugeln von krystallinisch körnigem Gefüge statt hatte. Die Contraction und die dadurch bedingte Aenderung im Gefüge erklärt sich aus der Volumsverminderung, die bei Umwandlung eines Kalkcarbonats in Apatit erfolgen muss, wie folgende Betrachtung lehrt:

10 Gewichtstheile kohlensaurer Kalk geben 1 Gewichtstheil Phosphorit (resp. Apatit)

$$10\,(CaCO_3) : 3\,(Ca_3P_2O_8)\,CaFl_2.$$

Das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes ist = 100, folglich 10 Gewichtstheile = 1000; das des Apatits ist = 1008.

Die mittlere Dichte des in der Natur vorkommenden kohlensauren Kalkes ist = 2·65; die des Apatits = 3·15. Berechnet man aus dem Atomgewichte und der Dichte die Volumina, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

$$\frac{1000}{2\cdot 65} = 377\cdot 4 \text{ und } \frac{1008}{3\cdot 15} = 320\cdot 0.$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Es verhält sich also das Volumen des kohlensauren Kalks zu dem des Apatits wie 377·4 zu 320·0 oder wie 100 zu 84·8, und die nothwendige Folge davon ist eine Contraction.

Diese Contraction schreitet mit der Umsetzung gleichmässig fort und wird daher um so grösser sein, je vollständiger die Umsetzung erfolgt ist.

Bei Betrachtung einer nur theilweise infiltrirten Kugel findet man, dass die strahlige Structur am äusseren Rande, wo die Infiltration am vollständigsten erfolgte, auch am deutlichsten hervortritt und in dem Masse, als der Phosphorsäure-Gehalt gegen Innen hin abnimmt, auch die strahlige Structur immer undeutlicher wird, bis sie nahe dem Centrum, wo Kalkspath schon bedeutend vorherrscht, gänzlich verschwindet. So erscheint auch bei Kugeln, deren Phosphorsäure-Gehalt nicht viel über 20 Perc. beträgt, die ganze Masse fast dicht.

Bei den vollkommen infiltrirten Kugeln ist diese Contraction nicht nur an der strahligen Structur, die hier die ganze Masse hindurch sehr ausgesprochen hervortritt, erkenntlich, sondern auch durch die im Innern stets vorhandenen Risse und Sprünge, welche im Centrum am weitesten sind und gegen den Rand hin allmählig verschwinden.

Bei allen Phosphoriten, die auf ähnliche Weise entstanden sind wie die podolischen, muss auch eine Contraction stattgefunden haben, nur ist sie nicht an allen gleich deutlich zu erkennen.

Würden die Phosphoritkugeln noch genau dieselbe äussere Begrenzung besitzen, die sie einst als Kalkkugeln hatten, würde ferner die Umsetzung ganz glatt verlaufen sein, so dass sich aus reinem kohlensauren Kalk nur wieder die äquivalente Menge reinen Apatits gebildet hätte, so müsste bei den vollkommen infiltrirten Kugeln die theoretisch berechnete Contraction „100 zu 84·8“ auch durch den Versuch zu finden sein.

Da nun im vorliegenden Falle keine von diesen Bedingungen ganz strikte eingehalten ist, so können auch die durch den Versuch gefundenen Verhältnisszahlen niemals genau mit obigen übereinstimmen.

Um den Zusammenhang der Volumsveränderung und Infiltration auch auf experimentellem Wege nachzuweisen, habe ich bei einigen in verschiedenen Stadien der Infiltration befindlichen Phosphoritkugeln die Contraction bestimmt und bin dabei zu folgenden Zahlen gelangt.

Contraction 100 zu:	pr. Ct. Apatit	pr. Ct. kohlens. Kalk	
97·9	57·18	27·14	Ganze Masse dicht
95·9	87·16	7·45	An der Peripherie porös, im Innern dicht
86·0	88·23	0·66	Ganze Masse sehr porös, im Innern ein Hohlraum

So lässt sich das fasrige Gefüge des Apatits von Estremadura, dem Amberger und Lahnphosphorite bis zum Staffelit erklären. Letztere sind, wie kaum zu zweifeln, aus dem Schalstein entstanden, der nach den Unter-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

suchungen von Dollfus und Neubauer aus Kalkspath, einem chloritischen Gestein und einem in Salzsäure unlöslichen Rückstande besteht und 0·33 bis 1·67 Perc. Phosphorsäure, die dem chloritischen Bestandtheils des Schalsteins angehört, ferner (nach Hillrichs' in Wicke's Laboratorium ausgeführter Analyse ½ Perc. Fluor, folglich wieder alle Materialien zur Apatit-Bildung enthält, und thatsächlich stellt sich nach Dr. Petersen's Analyse der Staffelit als mit Kalkcarbonat gemengter Apatit dar, und alle Lahnphosphorite überhaupt zeigen durch ihren Fluorgehalt den Charakter des Apatits.

Meine Erklärung über die Phosphoritbildung setzt voraus, dass die Phosphorsäure in löslicher Form (als saures Kalkphosphat) in den Kalkkugeln von Aussen gegen Innen vorgedrungen ist, dass also der Gehalt an Calcium, der im Apatit 39·68, im kohlensaurem Kalk 40 Perc., also ganz nahe dasselbe beträgt, bei dieser Umwandlung unverändert geblieben ist. So unwahrscheinlich dies aussieht und auch mir anfänglich erschien, so bieten doch eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuche über die Action von leicht und schwer löslichen Phosphaten auf kohlensauren Kalk Anhaltspunkte für eine solche Annahme.

Es wurden nämlich kleine Marmorkugeln von beiläufig 1½ Cm. Durchmesser mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron durch 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen.

Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Kugeln aus der Lösung genommen, gut abgewaschen, dann gepulvert, das Pulver mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich ungefähr der vierte Theil einer Kugel in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammon versetzt. Es entstand bei sehr gelindem Erwärmen sofort ein Niederschlag von phosphorsäure-molybdänsaurem Ammon.

Die ganz klare phosphorsaure Natronlösung, welche jetzt auch kohlensaures Natron enthält, wurde beim Erwärmen trübe und setzte nach kurzer Zeit einen blättrigen Körper ab, der sich bei näherer Untersuchung als basisch phosphorsaurer Kalk erwies. Es musste also bei diesem Processe saurer phosphorsaurer Kalk entstanden sein, welcher in Lösung ging und sich erst beim Erwärmen wieder in das unlösliche basische Salz verwandelte.

Nachdem nun diese Umsetzung constatirt war, wurden neuerdings 2 Versuche angestellt: der eine wieder mit phosphorsaurer Natronlösung der zweite mit im Wasser aufgeschlämmten phosphorsaurem Eisenoxyd. Die Flüssigkeiten blieben durch 30 Tage mit den Marmorkugeln in Berührung, und um den Process zu beschleunigen, wurden die Flüssigkeiten während der ganzen Versuchsdauer Tags über schwach erwärmt. Am Schluss der Digestion wurden die Kugeln in der vorerwähnten Weise gereinigt, das Pulver getrocknet und der durchschnittliche Phosphorsäure-Gehalt einer jeden Kugel bestimmt. Die mit phosphorsaurem Natron in Berührung gewesene Kugel zeigte einen Phosphorsäure-Gehalt von 0·59 p. Ctr. die zweite, welche der Einwirkung des phosphorsauren Eisenoxyds ausgesetzt war, von 0·97 pr. Ctr.

Beim Eisenphosphat findet jedenfalls der ganz analoge Process statt wie beim phosphorsauren Natron, so dass zuerst saurer phosphorsaurer Kalk entsteht, welcher erst durch weitere Einwirkung auf kohlensauren Kalk in das basische Salz übergeht.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Durch die Behandlung mit phosphorsaurem Eisenoxyd wurde die ursprünglich ganz glatte Oberfläche der Marmorkugel rauh und nach sorgfältigem Abwaschen zeigten sich daselbst viele kleine, hellglänzende, vollkommen durchsichtige Krystallblättchen, die mit Salpetersäure nur schwach brausten und mit molybdänsaurem Ammon eine sehr starke Reaction auf Phosphorsäure gaben. Aus den Reactionen zu schliessen, bestehen diese Krystalle höchst wahrscheinlich aus reinem phosphorsauren Kalk und rührt das Aufbrausen blos von dem mechanisch anhaftenden kohlensaurem Kalk her. Ich habe leider nur so wenig von diesen Krystallen erhalten, dass ich eine weitere Untersuchung damit nicht vornehmen konnte.

Die äussere, beiläufig 1 bis 2 Mm. dicke Schichte der infiltrirten Kugel zeigte einen Phosphorsäure-Gehalt von nahezu 3 pr. Ct., dagegen kaum nachweisbare Spuren von Eisenoxyd. Eisenoxydul ist gar nicht vorhanden.

Würde die Umsetzung einfach so vor sich gehen, dass die Phosphorsäure des Eisenphosphates an den Kalk tritt, Kohlensäure entweicht und Eisenoxyd abgeschieden wird, so müsste sich sowohl in den infiltrirten Marmorkugeln als auch in den natürlichen Phosphoriten viel mehr Eisen finden als wirklich vorhanden ist.

Diese Auffassung des Vorganges erklärt auch die abweichende Zusammensetzung, beziehungsweise stärkere Verunreinigung der äusseren Zone der Phosphoritkugeln, indem dort von den aus dem Schiefer ausgelaugten und für die Umsetzung nicht beanspruchten Substanzen eine grössere Menge z. B. Kieselsäure abgelagert ist. Bringt man diese Verunreinigungen, wie es in nachstehender Zusammenstellung geschehen ist, in Abzug, so stellt die Rechnung dasselbe heraus, was die angenommene, von Aussen nach Innen gehende Umwandlung verlangt, das ist: dass die äusserste, mit den Phosphatlösungen zunächst in Contact kommende Zone die phosphorsäurereichste und kohlensäurearmste ist und dass nach Innen zu dies Verhältniss sich umkehrt, was vorzüglich bei der unvollkommen infiltrirten Phosphoritkugel deutlich hervortritt.

I. Vollkommen infiltrirte Phosphoritkugel.

In 100 Theilen	Aeussere Zone	Innere Zone
3basisch phosphorsaurer Kalk	92·07	91·46
Phosphorsäure	0·03	0·30
Fluorcalciumk	7·12	7·61
Kohlensaurer Kalk . . .	0·78	0·63

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

II. Unvollkommen infiltrirte Phosphoritkugel.

In 100 Theilen	Aeussere Zone	Mittlere Zone	Kern
3 basisch phosphorsaurer Kalk	90·78	86·91	55·78
Phosphorsäure	0·03	0·45	1·00
Fluorcalcium	7·05	7·14	4·76
Kohlensaurer Kalk . . .	2·14	5·50	38·46

Die vorerwähnten Versuche über die Beziehungen des Kalkcarbonats zu Phosphaten werden noch weiter fortgesetzt, da sie nicht nur für den vorliegenden Fall und für die phosphatischen Vorkommnisse in Idria und Steiermark von Interesse und Bedeutung sind und Anhaltspunkte für die Auffindung phosphoritischer Gesteine, die an keine Formation gebunden sind, sondern in jeder vorkommen können, darzubieten vermögen, sondern auch eine hohe Wichtigkeit für die Pflanzenernährung oder die Formen der phosphatischen Dungmittel haben. Lässt uns ja schon das Wenige, was hierüber mitgetheilt wurde, auf die Umsetzungen der Eisenphosphate in kalkhältigem Boden Schlüsse ziehen, die insbesondere für den Geldbeutel des Landwirthes bedeutungsvoll werden.

Ueber den technischen Werth der podolischen Ppophorite geben die auf Tab. IV zusammengestellten Analysen von 25 Phosphoritkugeln, die verschiedenen Fundstellen entnommen und nach dem Ansehen wesentlich verschieden sind, nicht nur überhaupt Aufklärung, sondern dieselben können als Durchschnitt für das ganze Lager gelten.

Vergleicht man nach diesen Angaben den podolischen Phosphorit mit dem von der Lahngegend, dem von der Insel Sombrero und anderen phosphatischen Gesteinen, die gegenwärtig als Handelsartikel eine Rolle spielen, so ergibt sich, dass der podolische Phosphorit in vieler Beziehung einen entschiedenen Vorzug verdient.

Erstens ist das Verhältniss des phosphorsauren Kalks zum kohlensauren Kalk im grossen Durchschnitt ein weitaus günstigeres als bei den vorgenannten, und zweitens ist der Eisen- und Mangan-Gehalt ein verhältnissmässig sehr geringer, während gerade den Lahnphosphoriten, die häufig in Verbindung mit Eisen- und Manganerzen brechen, diese Verunreinigungen oft in sehr bedeutender Quantität beigemengt sind.

Jene beiden Eigenschaften lassen das Materiale den Düngerfabrikanten zur Erzeugung von Superphosphat sehr geeignet erscheinen, da es einerseits zur Aufschliessung wenig überschüssige Schwefelsäure beansprucht, andrerseits während des Lagerns vor dem Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in den unlöslichen Zustand gesichert ist.

Ein gleichfalls nicht zu unterschätzender Vortheil, den die podolischen Phosphorite gegenüber dem Lahnphosphorit und dem Sombrerogestein gewähren, ist ihre verhältnissmässig geringe Härte. Meist ist nur

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

die äussere Kruste etwas härter, das Innere aber so mürbe, dass es sich mit Leichtigkeit in feinstes Pulver verwandeln lässt.

Was die Quantität des Vorkommens betrifft, so können wohl erst zahlreiche Aufschlussbauten einen richtigen Anhaltspunkt gewähren. Den äusseren Erscheinungen nach zu urtheilen, ist gegründete Hoffnung vorhanden, dass an mehreren Stellen Podoliens ergiebige Lager aufgedeckt werden dürften, was gewiss auch für die österreichische Landwirthschaft nicht ohne Bedeutung ist, da die meisten Lager ganz nahe der österreichischen Grenze liegen und sowohl die neueröffnete Bahn nach Bar als auch die Wasserstrasse am Dniester als Verkehrsmittel dienen können.

II. Phosphoritvorkommen im österreichischen Dniester-Gebiet.

Es wurde bereits erwähnt, dass in der Silurformation des nordwestlichen Theiles der Bukowina und des daran grenzenden Gebietes von Ostgalizien jener dünnblättrige, grauschwarze, die Phosphoritkugeln-führende Thonschiefer nicht, sondern nur die grobkörnige Art dieses Gesteins vorkommt.

Obwohl auch hier kalkhältige, zum Silur und zur Kreide gehörende Gesteine neben und über dem Thonschiefer auftreten und dieser auch wieder phosphorsäurehältig ist, so wurden doch bisher nirgends Concretionen gefunden, in welchen sich die aus dem Schiefer etwa ausgelaugten Phosphate angesammelt hätten. Schon die physikalischen Eigenschaften dieses Schiefers lassen, wenn auch die übrigen Bedingungen dieselben gewesen wären, nicht annehmen, dass solche Concretionen in denselben Formen, wie man sie im dünnblättrigen Schiefer findet, auftreten werden, womit aber nicht gesagt ist, dass sich überhaupt nichts dem podolischen Vorkommen Analoges dort antreffen lassen könnte.

Dasjenige, was sich daselbst an phosphatischem Gestein findet und worüber ich berichten will, ist im geologischen Sinn wesentlich verschieden von dem Vorkommniss in Russisch-Podolien, betreffs seiner Entstehung aber wieder vollkommen identisch mit demselben. Es sind dies jene Einlagerungen im Grünsande, auf welche bereits die Herren Bar. O. Petrino und Bergrath D. Stur (Verhandlungen der geologischen Reichsanstalt, 1869 Nr. 4 und 6) unter Mittheilung der geologischen Verhältnisse aufmerksam gemacht haben. Ich beziehe mich daher auf jene Mittheilungen und beschränke mich auf die chemischen Qualitäten jener phosphatischen Gebilde, die ich bei Mitkow, Onuth u. a. O. insbesondere aber bei Chudikowce angetroffen habe, wo die bandförmige, horizontal das Grünsandgebirge durchsetzende Schichte 2—4 Zoll beträgt.

Die aus Muscheln, zertrümmerten Ammoniten, fossilem Holz und unförmlichen Knollen bestehenden Einlagerungen sind von brauner Farbe, entwickeln beim Zerreiben einen intensiv bituminösen Geruch und enthalten, wie nachfolgende Bauschanalyse zeigt, durchschnittlich 23·82 pr. Ct. Phosphorsäure, welche vom Grünsand in diese organischen Reste eingewandert ist. Wir haben es also auch hier wieder mit einer Infiltration phosphorsäurehältiger Verbindungen in Gebilde zu thun, die ursprünglich schon aus kohlensaurem Kalk bestanden oder zunächst damit imprägnirt wurden.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wenn man berücksichtigt, dass die ober dem Band liegende Grünsandschichte ziemlich mächtig ist, und der Wanderung der ausgelaugten phosphatischen Verbindungen von oben nach unten d. h. in der Richtung der Tagwässer nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Grünsandes keine Hindernisse entgegenstehen, so liegt es nahe, dass die unmittelbar über dem Phosphoritband liegenden Grünsandpartien verhältnissmässig reicher an Phosphorsäure sein werden, als die weiter aufwärts befindlichen Horizonte und dass überhaupt die Phosphorsäure unter obwaltenden Verhältnissen gegen die Tiefe stetig zunehmen müsste, nun zeigt sich aber, dass die unmittelbar unter dem Phosphoritband liegende Grünsandschichte procentisch ärmer an Phosphorsäure ist als die unmittelbar darüber liegende, was den Schluss gestattet dass die Infiltration von oben gegen unten, also unter Vermittlung der Tagwässer erfolgte.

Die auf die eben erörterten Verhältnisse Bezug habenden analytischen Daten sind folgende:

			In 100 Theilen sind enthalten:			
			Phosphorsäure	Kohlensäure	Unlösl. Rückstand	Sonstige Bestandtheile
Grünsandproben	Oberhalb	des Phosphoritbandes	0.93	Spuren	87·70	11·36
	Unterhalb		0·39	4·20	87·20	8·21
Durchschnittsproben der im Grünsand eingelagerten Phosphorite			23·82	7·10	17·90	51·18

Unter den phosphatischen Versteinerungen ist besonders das Holz Taf. VIII, Fig. 5 von Interesse.

Herr C. Etti hat auf mein Ersuchen die chemische und mikroskopische Untersuchung dieses Fossils im Laboratorium der Versuchs-Station vorgenommen und ist dabei zu folgendem Resultate gelangt.

Physikalische Eigenschaften des Holzes.

Das von anhaftendem Grünsande befreite Holz ist dunkelbraun, auf der Oberfläche des Stammes mit einem Stich ins Graue und hat Längsfurchen von verchiedener Weite.

Innen ist der Holzstamm mürber, hellbraun und längsfaserig. Auf der Oberfläche sieht man vollkommen runde, 6 Mm. weite Höhlungen eintreten, welche den Holzstamm nach Innen in verschiedener Richtung, horizontal, schief und vertical, durchziehen. Diese Höhlungen sind zum Theil von Grünsand, Eisenoxyd und Phosphorit ausgefüllt, theilweise leer. Nach Bergrath Stur's Untersuchungen rühren die Höhlungen von einer Bohrmuschel her.

Die Härte des äusseren Theils des Holzstammes ist = 4, die des inneren = 3. Das specifische Gewicht bei 17·5° C. = 2·937.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Unter dem Mikroskope sieht man auf dem Querschliffe Fig. 8 die Lumina der Holzzellen *(a)* mit krystallinischen Kügelchen entweder gänzlich ausgefüllt oder im Innern eine amorphe, braungefärbte Substanz enthaltend. Sie verlaufen in radialen Reihen von der Mitte aus bis an den Rand. Einige Reihen erreichen den Rand nicht und hören mit allmählig kleiner werdenden Zellen auf. Die Holzzellenlumina sind von einer dunkelbraunen, amorphen Substanz, überall von derselben Ausdehnung, umgeben, welche Substanz an die Stelle der ehemaligen Zellenwandung und Intercellularsubstanz getreten ist.

Der Durchmesser der Lumina, von denen die meisten kreisförmig und nur die grösseren etwas tangential gestreckt sind, beträgt 0·025 Mm. bis 0·043 Mm. Zwischen 2, öfters zwischen 5 bis 8 Reihen verlaufen die Markstrahlen in gerader Richtung als 0·017 Mm. dicke Stränge, die aus einer krystallinisch kugeligen Masse bestehen.

Auf dem rad. Längsschliffe Fig. 6 erscheinen die Holzzellen als Fasern mit parallellaufenden, braungefärbten Wandungen. Die zu diesen Holzzellen senkrecht laufenden Markstrahlen *(b)* liegen zu mehreren nebeneinander, haben eine Höhe von 0·012 Mm. und sind durch braungefärbte, bei geeigneter Einstellung das Licht stark brechende Linien getrennt. Nur an einigen Markstrahlzellen waren die Querlinien *(c)*, die senkrecht oder schwach geneigt verlaufen, deutlich sichtbar. Der Raum zwischen zwei auf einander folgenden Querlinien beträgt 0·086 Mm.

Auf dem tangentialen Längsschliffe (Fig. 7) bemerkt man, dass die Markstrahlen *(b)* einreihig sind.

Aus dieser mikroskopischen Betrachtung geht hervor, dass der anatomische Bau des fossilen Holzes dem unserer jetzt lebenden Fichte, Föhre und Tanne gleicht, da nur zwei Elemente vorhanden sind, gleichartige Holzzellen und Markstrahlen, nur fehlen die Jahresringe.

Die senkrechten oder wenig geneigten Quermembrane der Markstrahlen finden sich bei der jetzt lebenden Fichte und Föhre, die einreihigen Markstrahlen bei der jetzigen Tanne. Professor Dr. Rossmann stellt in seinem Buche „Ueber den Bau des Holzes“ eine Abbildung eines Querschnittes vom Holze einer Fichte dar, welche Forstrath Fischbach in Württemberg einer 25jährigen, auf sehr ungünstigem Boden gewachsenen Saat entnommen hat. Dieser Querschnitt gleicht vollkommen dem Querschliffe des untersuchten fossilen Holzes. Ersterer weist ebenfalls keine Jahresringe auf und sind die Holzzellen auffallend ähnlich gebaut wie die des in Rede stehenden Fossils, was die Frage aufkommen lässt, ob bei der oben erwähnten Fichtenart nicht ein Fall von Atavismus vorhanden wäre.

Mit Rücksicht auf den Entdecker dieses Fossils Herrn Baron Otto Petrino schlagt Herr Etti vor, dasselbe „*Pinus Petrinoi*“ zu nennen.

Chemische Zusammensetzung des Holzes.

Das Holz löst sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassen von schwarz aussehender, organischer Substanz und krystallisirter Kieselerde.

Die salzsaure Lösung gab Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluor, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyde zu erkennen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das Holz, in ganzen Stücken auf mit destillirtem Wasser befeuchtetes, blaues Lackmuspapier gelegt, färbte letzteres roth.

Das Pulver entwickelt, in einem Kölbchen, mit ausgekochten, destillirtem Wasser übergossen und erwärmt, Kohlensäure, die von der Zerlegung des kohlensauren Kalks durch das im Holz enthaltene sauere Kalkphosphat herrührt.

Die analytischen Bestimmungen wurden nach dem schon früher angegebenen Verfahren ausgeführt.

In 100 Theilen sind enthalten:

Kalk	52·19
Magnesia	0·46
Eisenoxyd	0·26
Thonerde	0·05
Manganoxyde	Spuren
Phosphorsäure	33·16
Kohlensäure	6·47
Schwefelsäure	1·92
Kieselsäure	0·04
Fluor	4·55
Organische Substanz	2·99
Wasser bei 150—160° C.	0·44
	102·53
Für 1 Aequ. Fluor 1 Aequ. Sauerstoff ab	1·90
	100·63

Bindet man die Säuren an Basen, so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

In 100 Theilen sind enthalten:

3 basisch phosphorsaurer Kalk	67·46
Phosphorsäure	2·26
Fluorcalcium	9·33
Kohlensaurer Kalk	13·56
Kohlensaure Magnesia	0·96
Schwefelsaurer Kalk	3·26
Eisenoxyd	0·26
Thonerde	0·05
Kieselsäure	0·04
Organische Substanz	2·99
Wasser	0·44
	100·61

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zur Taf. VIII will ich noch bemerken, dass die Figuren 1, 2, 3 und 4 die Hälften zeigen von in der Mitte auseinandergesprengten Phosphoritkugeln.

Fig. 1 zeigt eine vollkommen infiltrirte Phosphoritkugel in $^2/_3$ der natürlichen Grösse. An derselben ist das radiale Gefüge von der Peripherie bis ins Centrum deutlich wahrnehmbar. Im Innern ist die Kugel zerklüftet. Sowohl der durch die Zerklüftung entstandene Hohlraum, als auch die Hohlgänge zwischen den radialen Streifen sind mit einer dunkelbraunen erdigen Masse ausgefüllt, die der Hauptmenge nach aus Eisenoxyd und Oxyde des Mangans besteht, nebenbei auch geringe Mengen von Kieselerde, ferner Spuren von Thonerde, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure enthält.

Die Oberfläche der Kugel ist dunkelgrau gefärbt, während die Bruchfläche eine braune Farbe besitzt, welche wohl hauptsächlich von der Ausfüllungsmasse herrührt.

Die Detail-Analyse der äusseren und inneren Zone dieser Kugel ist auf Tabelle I, die Bausch-Analyse auf Tab. IV sub 7 angeführt.

Die Figuren 2, 3 und 4 zeigen unvollkommen infiltrirte Phosphoritkugeln in ihrer natürlichen Grösse.

Die Analysen dieser Kugeln sind auf Tab. IV angegeben, und zwar für Fig. 2 unter Nr. 13, Fig. 3 Nr. 22 und Fig. 4 Nr. 25.

Vergleicht man die Zeichnungen mit den Analysen so ergibt sich, dass mit der Zunahme des Phosphorsäure-Gehaltes auch die radiale Structur immer deutlicher hervortritt.

Die Kugel Fig. 4, welche am wenigsten phosphorsauren Kalk dagegen die grösste Menge kohlensauren Kalks enthält, zeigt das radiale Gefüge auch nur am äussersten Rand, und selbst da an vielen Stellen sehr undeutlich, während bei Fig. 3 und noch mehr bei Fig. 2 dasselbe schon gegen das Centrum hin vorgeschritten ist.

Fig. 5 zeigt ein Stück des fossilen Holzes „*Pinus Petrinoi* (Etti) in natürlicher Grösse und mit den leeren und ausgefüllten Höhlungen der Bohrmuschel.

Die folgenden Figuren zeigen mikroskopische Schliffe des Holzes und zwar Fig. 6 den radialen Längsschliff, Fig. 7 den tangent. Längsschliff, und Fig. 8 den Querschliff; ferner sind durch *a* die Holzzellen, durch *b* die Markstrahlen und durch *c* die Quermembranen der Markstrahlen angedeutet.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ergebnisse der Analyse nebst Charakteristik

von 25 Durchschnittproben podolischer Phosphorite.

Nr.	Procente		In 100 Theilen sind enthalten:				Fundort	Gewicht in Grammen	Durchmesser in Cm.	Gestalt	Einschlüsse:		Bemerkungen
	Phosphorsäure	Kohlensäure	Basisch phosphorsaurer Kalk	Kohlensaurer Kalk	Unlösl.[1]) Rückstand	Son-[2])stige Bestandtheile					zwischen radialen Streifen	im Centrum	
1	38·81	0·86	84·72	1·95	1·71	11·62	Kaljus	1200	10·5	Kugelförmig.	Weisse, gelbe und braune erdige Masse nebst vielen mikroskop. kleinen Kalkspathblättchen.	Sternförmiger Hohlraum mit einem Anflug einer braunen erdigen Masse.	Wurde im Strassenschotter als halbe Kugel gefunden.
2	38·00	1·68	82·95	3·82	2·66	10·57	Zurczewka	225	5	Desgleichen.	Desgleichen.	Desgleichen.	Aus dem silurischen Schiefer.
3	37·99	0·72	82·93	1·64	2·91	12·52	Minkowce	3650	12 u. 14·5	An 2 Seiten flach gedrückte Kugel.	Desgleichen.	Sternförmiger Hohlraum mit einer dunkelbraunen erdigen Masse ausgefüllt.	Gefunden in reinem Thalriss an secund. Lagerstätte (in der Opoka). Zeigt an der Bruchfläche stalaktitische Gestalten und an manchen Stellen einen schwarzen eisenglänzenden Ueberzug.
4	37·73	0·80	82·36	1·82	3·69	12·13	Ljadowa	376	5·5—6·0	Desgleichen.	Desgleichen.	Sprünge mit einem Anflug einer braunen erdigen Masse.	Aus dem silurischen Schiefer.
5	37·70	0·68	82·30	1·55	4·10	12·05	Desgleichen	1480	11	Kugelförmig.	Desgleichen.	Sternförmiger dunkel gefärbter Kalkspath.	Als halbe Kugel gefunden im Flussgerölle des Dniester.
6	37·49	1·06	81·84	2·41	3·79	11·96	Zurczewka	150	5·5	zertrümmerte Kugel.	Desgleichen.	Wie in Nr. 1.	Die stark verwitterte Oberfläche zeigt ein erosionsartiges Ansehen. Gefunden im Strassenschotter.
7	37·29	0·29	81·40	0·66	4·06	12·74	Minkowce	4350	15	Kugelförmig.	Desgleichen.	Wie in Nr. 3.	Gefunden mit Nr. 3.
8	37·29	1·09	81·40	2·48	3·40	12·72	Ljadowa	460	6—6·5	Wie Nr. 3.	Desgleichen.	Wie in Nr. 1.	Farbe dunkelgrau, gegen das Centrum hin braun. Aus dem silurischen Schiefer.
9	37·10	1·25	80·98	2·84	2·61	13·57	Kaljus	400	6·5	Kugelförmig.	Desgleichen.	Besteht aus derselben Masse wie der übrige Theil der Kugel.	Oberfläche glatt abgeschliffen. Zeigt an der Aussenseite und an der Bruchfläche rostbraune Flecken. Aus dem Flussgerölle des Dniester.
10	36·84	3·28	80·42	7·45	2·42	9·71	Minkowce	3000	16·5	Desgleichen.	Spuren einer weissen und braunen erdigen Masse, ferner Calcit, kleine Blättchen von Eisenkies und an manchen Stellen Bleiglanz.	Sternförmiger Kalkspath von lichtgrauer Farbe.	Farbe hellgrau, gegen die Peripherie hin dunkler. Aus dem silurischen Schiefer.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

11	36·79	2·52	80·31	5·73	3·63	10·33	Ljadowa	2828	10	Desgleichen.	Desgleichen.	Kalkspathadern von weisser Farbe.	Gefunden als halbe Kugel im Flussgerölle des Dniester.
12	35·28	3·18	77·02	7·23	3·50	12·25	Zurczewka	320	4·5—5·5	Kugel, an einer Seite flachgedrückt	Weisse, gelbe und braune erdige Masse nebst vielen grösseren Krystallen von Calcit.	Wie in Nr. 9.	Gefunden im Strassenschotter.
13	35·25	2·14	76·95	4·86	5·84	12·35	Desgleichen	420	6·5	Kugelförmig.	Wie in Nr. 10.	Wie in Nr. 10.	Farbe hellgrau, gegen die Peripherie hin dunkler. Aus dem silurischen Schiefer.
14	35·15	0·69	76·73	1·57	7·78	13·92	Ljadowa	116	5	Eiförmig.	Spuren einer weissen und gelben erdigen Masse, nebst sehr kleinen Calcitkrystallen.	Wie in Nr. 4.	Sehr dunkel, fast schwarz gefärbt. Wurde als halbe Kugel im Flussgerölle des Dniester gefunden.
15	35·12	1.31	76·67	2·98	6·43	13·92	Desgleichen	360	5·5	Kugelförmig.	Desgleichen.	Wie in Nr. 10.	Aus dem silurischen Schiefer.
16	34·85	0·41	76·08	0·93	7·32	15·67	Kaljus	260	7	Desgleichen.	Braune Masse sehr hervortretend.	Wie in Nr. 9.	Als halbe Kugel gefunden im Flussgerölle des Dniester.
17	34·83	0·58	76·03	1·32	8·73	13·92	Zurczewka	63	3·5	Unförmiger Knollen.	Eisenkies, weisse und gelbe erdige Masse.	Wie in Nr. 4.	Aus dem silurischen Schiefer.
18	34·33	1·51	74·94	3·43	8·28	13·35	Kaljus	268	5	Desgleichen.	Wie in Nr. 16.	Sehr porös mit einer braunen Masse ausgekleidet.	Aus dem silurischen Schiefer.
19	33·32	2·12	72·74	4·82	7·08	15·36	Minkowce	1000	8 u. 9	Desgleichen.	Wie in Nr. 12.	Wie in Nr. 5.	Aus dem silurischen Schiefer.
20	31·19	1·31	68·09	2·98	7·08	21·85	Kaljus	160	4·5—5·5	Wie Nr. 3.	Weisse, gelbe und braune Masse sehr hervortretend, Calcit sehr wenig.	Wie in Nr. 9.	Aus dem silurischen Schiefer.
21	29·59	8·03	64·59	18·25	5·11	12·05	Zurczewka	394	8	Kugelförmig.	Wie in Nr. 12.	Blättriger Kalkspath von grauer Farbe.	Im Strassenschotter gefunden als halbe Kugel.
22	26·65	5·80	58·18	13·18	11·17	17·47	Desgleichen	312	5·5—5	Wie Nr. 17.	Viele grössere und kleinere Kalkspathblättchen. Braune Masse gegen den Rand hin sehr hervortretend.	Sternförmiger Kalkspath von dunkelgraubrauner Farbe.	Aus dem silurischen Schiefer.
23	24·17	11·94	52·76	27·14	7·70	12·40	Ljadowa	940	7·5—9	Wie Nr. 17.	Die radialen Streifen fast unsichtbar, die ganze Masse mehr dicht und vielfach von Calcitblättchen durchsetzt.	Blättriger Kalkspath von grauer Farbe.	Aus dem silurischen Schiefer.
24	24·06	11·51	52·52	26·16	7·86	13·46	Zurczewka	555	5—7	scheibenförmig.	Desgleichen.	Desgleichen.	Aus dem silurischen Schiefer.
25	23·29	11·33	50·84	25·75	11·29	12·12	Kaljus	540	5—6·5	Wie Nr. 17.	Desgleichen.	Desgleichen.	Aus dem silurischen Schiefer.
					M i t t e l								
	34·00	3·04	74·23	6·92	5·61	13·20	.	.	.				

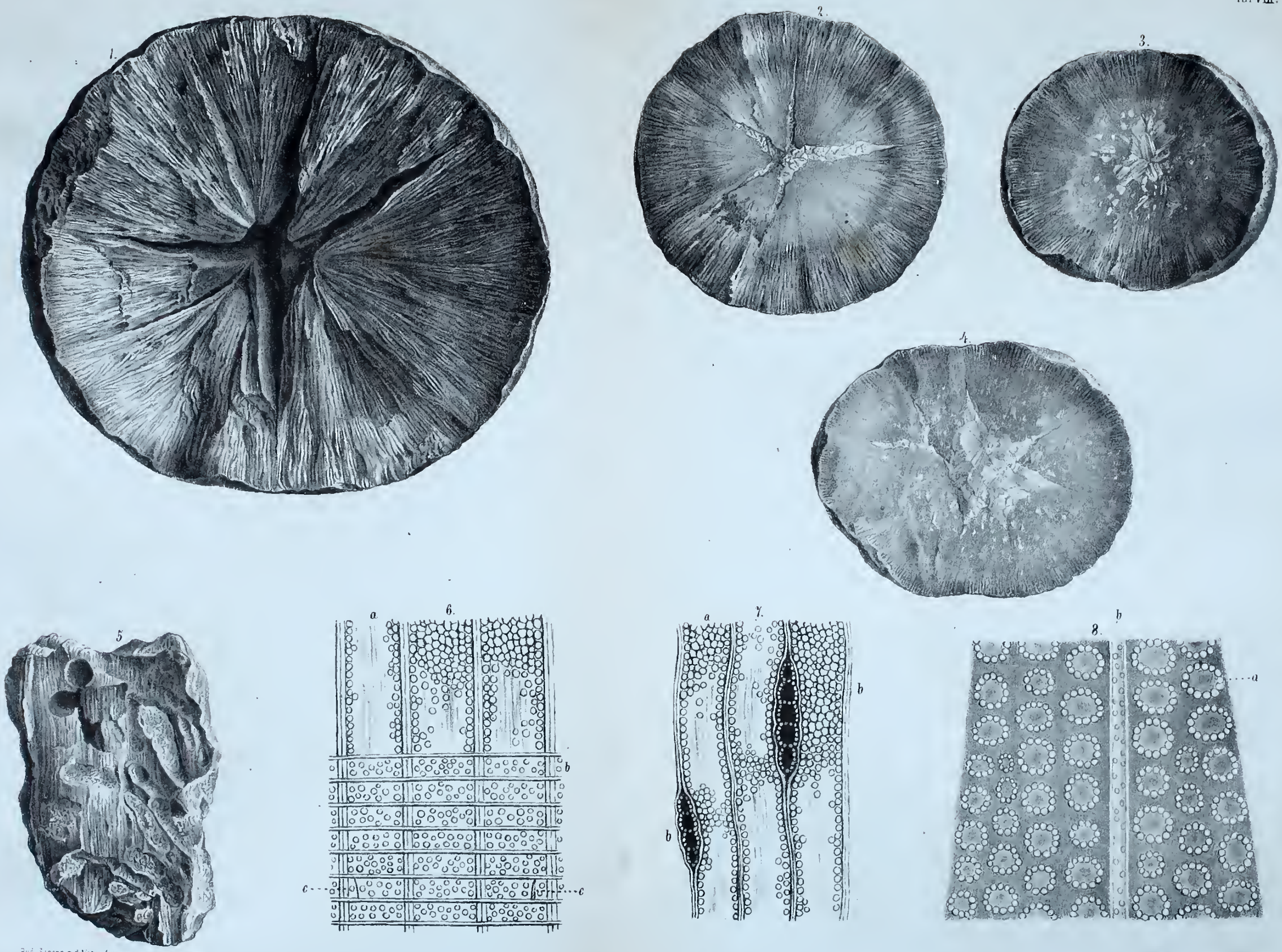
[1]) Besteht zum grössten Theile aus Kieselsäure und organischer Substanz neben sehr geringen Mengen eines Silicates, welches neben Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia enthält.

[2]) Fluorcalcium im Verhältniss zum phosphors. Kalk wie beiläufig 1:12, Eisenoxyd 0·5 bis 5%, zweifach Schwefeleisen 0 bis 1·5%, Silicate 0·5 bis 2%, Wasser 0·5 bis 1·5%; ferner Magnesia, Oxyde des Mangans, Thonerde, Schwefelblei, Schwefelsäure und Chlor in geringer Menge.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

F. Schwackhöfer, Phosphorite.

Taf. VIII.



Rud. Schönn n. d. Natur gez. u. lith.

Aus der k.k. Hof- u. Staatsdruckerei Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 021

Autor(en)/Author(s): Schwackhöfer Franz

Artikel/Article: Ueber die Phosphorit-Einlagerungen an den Ufern des Dniester in russisch und österreichisch Podolien und in der Bukowina. 211-230