

## Die Bildung der Oolithe und Rogensteine.

Von

**G. Linck** in Jena.

---

Es liegt nicht in meiner Absicht, hier eine ausführliche Beschreibung der besagten Gesteine zu geben, denn zu Bergen häufen sich bereits die Abhandlungen, welche sich mit diesem Gegenstande befassen, wie ein Blick in das Literaturverzeichniss bei ROSSBACH<sup>1</sup> oder ZIRKEL<sup>2</sup> zeigt, und auch neuerdings ist mancherlei dazugekommen. Dort sind die Einzelheiten viel besser beschrieben, als ich es hier mit kargen Worten zu thun vermöchte, und es gibt kaum ein Sedimentgestein, dessen Bestand mit minutiöserem Detail bekannt wäre, als der der Oolithe und Rogensteine. Dass alle jene Autoren auf deductivem Wege versucht haben, Hypothesen über die Entstehung dieser Gesteine aufzustellen, war ihre Pflicht, und dass keine der Hypothesen allgemein befriedigend war, nicht ihre Schuld.

Wenn ich mich nun unterfange, mich mit dem Gegenstand zu beschäftigen, so muss ich eine neue Methode anwenden und damit gewichtige Gründe haben, die Resultate dieser Methode als einen Fortschritt zu betrachten, nicht bloss die Zahl der Hypothesen um eine vielleicht bessere, vielleicht schlechtere zu vermehren. Das Problem muss der Lösung entgegengeführt werden.

So kann ich mich wohl bezüglich der Physiographie, der chemischen Zusammensetzung und des Vorkommens der Ge-

---

<sup>1</sup> ROSSBACH, Beitrag zur Kenntniss oolithischer Gesteine. Inaug.-Diss. Jena-Meiningen 1884.

<sup>2</sup> ZIRKEL, Lehrbuch der Petrographie. 1. 489.

steine auf die vorhandene Literatur berufen, ohne sie im Einzelnen anzuführen. Nur dort werde ich die betreffenden Autoren citiren, wo ihre Beobachtungen im Rahmen dieser kleinen Arbeit eine besondere Bedeutung erlangen.

Das Material, um welches es sich hier handeln soll, sind jene marinen Sedimente, welche in vielen Formationen verbreitet sind und weite Länderstrecken überdecken, die aus grösseren oder kleineren, in einem reichlicheren oder spärlichen Bindemittel liegenden, mehr oder minder deutlichen Kügelchen von Calciumcarbonat bestehen und den Namen Oolithe oder Rogensteine führen. Auch die recenten Vorkommnisse, wie sie am Strande von Canaria (L. v. BUCH<sup>1</sup>), im Karaibischen Meerbusen, an manchen Stellen des Stillen Oceans (DANA<sup>2</sup>), am Rothen Meere, in den Salzseen Nordamerikas (WALTHER<sup>3</sup>), in den Lagunen Mexicos (VIRLET-D'AOUST<sup>4</sup>) und in den Salzseen der Kalahari (KALKOWSKY<sup>5</sup>) vorkommen, gehören hierher.

Classificirt man die verschiedenen Hypothesen über ihre Bildung, so findet man, dass eigentlich schon alle Möglichkeiten, welche es für die Bildung von Sedimenten giebt, auf sie angewendet worden sind, indem man sie gehalten hat:

I. Für klastische Gesteine, welche aus abgerollten Stückchen von Muscheln und körnigen Kalksteinen entstanden sein sollten (L. v. BUCH l. c., BORNEMANN<sup>6</sup>).

II. Für organogene Gesteine, die entweder von Thieren (EHRENBERG<sup>7</sup>, FRANTZEN<sup>8</sup>) oder von Pflanzen gebildet wurden (ROTHPLETZ<sup>9</sup>, KALKOWSKY l. c.).

<sup>1</sup> L. v. BUCH, Reise nach den canarischen Inseln. 1825.

<sup>2</sup> J. D. DANA, Corals and Coral Islands. 1872.

<sup>3</sup> J. WALTHER, Die Denudation in der Wüste und ihre geologische Bedeutung. Abh. d. math.-phys. Classe d. K. sächs. Akad. d. Wissensch. 16. 1891. p. 527.

<sup>4</sup> VIRLET-D'AOUST, Sur les oeufs d'insectes donnant lieu à la formation d'oolithes dans des calcaires lacustres au Mexique. Compt. rend. 45. 1857. p. 865.

<sup>5</sup> E. KALKOWSKY, Die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalahari. Isis. 1901.

<sup>6</sup> BORNEMANN, Jahrb. d. preuss. geol. Landesanst. 1885. p. 277.

<sup>7</sup> EHRENBERG, Mikrogeologie. 1854.

<sup>8</sup> FRANTZEN, Jahrb. d. preuss. geol. Landesanst. 1887. p. 78.

<sup>9</sup> ROTHPLETZ, Über die Bildung der Oolithe. Bot. Centralbl. 51. 265—268.

III. Für chemisch-physikalische Sedimente und zwar für mit Kalksinter überrindete Mineral- oder Gesteinsstücke (AGASSIZ<sup>1</sup> und viele andere) oder Insecteneier etc. (VIRLET-D'AOUST l. c., KNOP<sup>2</sup>), oder für umrindete und ausgefüllte Gasblasen (GÜMBEL<sup>3</sup>, KNOP<sup>2</sup>), oder für Producte von im Meere vorhandenen Quellen, ähnlich dem Karlsbader Erbsenstein (QUENSTEDT<sup>4</sup>).

IV. Für gleichsam metamorphische Producte, indem sich die Körner innerhalb des fertigen aber noch plastischen (LORETZ<sup>5</sup>) oder schon festen Gesteines (ROSSBACH l. c., FOURNET<sup>6</sup>) oder in Hohlräumen (KNOP l. c.) gebildet haben sollten.

Von diesen Hypothesen nimmt der eine die eine, der andere eine zweite, der dritte mehrere zugleich für richtig an und local gewinnt bald diese, bald jene an Wahrscheinlichkeit, aber keine davon hat sich allgemeine Anerkennung zu erringen vermocht; doch scheint es mir, als ob die Mehrzahl der Fachgenossen der von der chemisch-physikalischen Natur der Oolithe den Vorzug zu geben geneigt wären (LIEBETRAU<sup>7</sup>, CREDNER<sup>8</sup>, WALTHER<sup>9</sup> etc.).

Eine Aufklärung über die Entstehung der Oolithe thut dringend noth, denn sie ist von der allergrössten Bedeutung für die Erklärung der Entstehung der Kalksteine überhaupt, welche ja durch alle Formationen vom Archaicum bis auf unsere Tage so reichlich vertreten sind und bislang nach ihrer Entstehung wesentlich als organogen angesehen wurden.

Die Oolithe und Rogensteine sind, wie jedermann weiss, marine Bildungen, d. h. in Meeren oder abflusslosen Seen

<sup>1</sup> AGASSIZ, Bull. of the mus. of com. Zoolog. Cambridge. 1869—1876. p. 365.

<sup>2</sup> KNOP, Über Kieselsäureabscheidungen und Oolithbildung. Dies. Jahrb. f. Min. etc. 1874. p. 285.

<sup>3</sup> GÜMBEL, Oolithbildung. Dies. Jahrb. f. Min. etc. 1873. p. 303.

<sup>4</sup> QUENSTEDT, Das Flötzgebirge Württembergs. 1853. 43.

<sup>5</sup> LORETZ, Untersuchungen über Kalk und Dolomit. Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 30. 1878. p. 387 und ebenda 31. 1879. p. 766.

<sup>6</sup> Siehe VIRLET-D'AOUST, l. c. p. 866.

<sup>7</sup> LIEBETRAU, Beiträge zur Kenntniss des unteren Muschelkalks bei Jena. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. p. 740. 1889.

<sup>8</sup> CREDNER, Elemente der Geologie. 9. Aufl. p. 184.

<sup>9</sup> J. WALTHER, Einleitung in die Geologie. 1894. p. 659 u. 849.

abgesetzt, in welchen ein reiches organisches Leben herrschte (FRANTZEN l. c.) — man denke auch an die Bildung der recenten Oolithe in dem korallenreichen Karaibischen und Rothen Meere und an die algenreichen Binnenseen Amerikas und Afrikas —. Sie sind vielfach gar gleichmässig über grosse Länderstrecken verbreitet, ausgezeichnet sedimentirt und z. Th. von beträchtlicher Mächtigkeit (FRANTZEN l. c.), oder sie bilden dort, wo sie an den Strand geworfen werden, auch wohl wie an der Küste von Florida Dünen mit typischer Kreuzschichtung (DANA, WALTHER l. c.).

Ihrer Masse nach sind die oolithischen Kügelchen kohlen-saurer Kalk, und zwar — das nimmt man seit den Untersuchungen SORBY'S<sup>1</sup> allgemein an — in der Modification des Kalkspaths.

Vor mehr als Jahresfrist hat uns nun W. MEIGEN<sup>2</sup> zwei Reactionen kennen gelehrt, welche gestatten, Kalkspath und Aragonit leicht von einander zu unterscheiden. Die eine beruht auf der Lilafärbung des Aragonits beim kurzen Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kobaltnitrat, die andere auf der Bildung eines grünschwarzen Niederschlags bei Berührung von Aragonit mit einer Lösung von Eisenvitriol oder MOHR'schem Salz. Kalkspath bleibt im ersteren Falle bei kurzem Kochen weiss und wird bei längerem Kochen blau, im letzteren Falle wird durch Kalkspath nur Eisenhydroxyd gefällt.

Mit Hilfe dieser Reaction kann ich nun in der That bestätigen, dass alle fossilen Oolithe bzw. Rogensteine, soweit sie untersucht wurden, aus Kalkspath bestehen, dass dagegen die mir vorliegenden<sup>3</sup> recenten Oolithe von der Rhede von Sues, vom Wadi Dehēese am Sinai, von der Küste von Florida Aragonit sind. Ein anderer, offenbar schon fossiler Oolith vom Wadi Dehēese zeigt keine Aragonitreaction, ist also Kalkspath.

<sup>1</sup> SORBY, The anniversary address on the origin of limestones. p. 56 ff. Quart. Journ. of the Geol. Society of London. p. 35. 1879.

<sup>2</sup> MEIGEN, Die Unterscheidung von Kalkspath und Aragonit auf chemischem Wege. Ber. d. oberrhein. geol. Ver. p. 35. 1902.

<sup>3</sup> Ich verdanke sie der Freundlichkeit meines Collegen JOH. WALTHER.

Aus diesen Beobachtungen zog ich den Schluss, dass alle Oolithe und Rogensteine in recentem Zustand aus Aragonit bestehen oder bestanden haben und es galt nun, festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen sich aus dem Seewasser Aragonit auf chemisch-physikalischem Wege abscheiden könne und von welchem Habitus diese Abscheidungen sein mochten.

Zur Abscheidung von Calciumcarbonat aus dem Seewasser giebt es in der Natur nur zwei leicht und vielfach vorkommende Wege, nämlich:

A. Die Abscheidung des dem Seewasser durch die Flüsse zugeführten kohlensauren Kalkes infolge von Übersättigung entweder durch Anreicherung des zugeführten Monocarbonats oder durch Überführung des Bicarbonats in Monocarbonat.

B. Die Fällung des Calciumcarbonats aus dem Calciumsulfat des Seewassers durch kohlensaures Natron oder -Ammoniak. Das erstere kann minerogenetischer Entstehung sein und aus Quellen kommen, deren Wasser dem Meere zugeführt wird (Karlsbad, Vichy etc.), oder dem Eiweiss der im Meere lebenden Thiere entstammen<sup>1</sup>. Das kohlensaure Ammoniak wird bekanntlich in den Flüssen und im Meere durch verwesende organische Substanzen in grosser Menge erzeugt.

Diese beiden Aufgaben wurden von mir in folgender Weise experimentell gelöst. Nach einer Analyse (von v. BIBRA<sup>2</sup>) des Wassers des Atlantischen Oceans wurde Seewasser von folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Auf 1000 Theile Wasser:	Auf 100 Theile Salz:
Na Cl . . . . .	27,90 g	78,14 ‰
Mg Cl . . . . .	2,34 „	6,54 „
K Cl . . . . .	1,55 „	4,33 „
Na Br . . . . .	0,52 „	1,46 „
Ca S O <sub>4</sub> . . . . .	1,56 „	4,36 „
Mg S O <sub>4</sub> . . . . .	1,85 „	5,17 „
Sa. . . . .	35,72 g	100,00 ‰

Aus dem so hergestellten künstlichen Seewasser wurde mit Natrium- bzw. Ammoniumcarbonatlösung Calciumcarbonat

<sup>1</sup> Vergl. BIEDERMANN, Untersuchungen über Bau und Entstehung der Molluskenschalen. Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft. p. 36. 1901.

<sup>2</sup> Vergl. BISCHOF, Chemische Geologie. 1. 428.

gefällt. Die Natriumcarbonatlösung enthielt in 100 cbcm Lösung 0,832 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die Lösung des Ammoniumcarbonats eine äquivalente Menge, nämlich 0,620  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ .

### I. Versuche mit Natriumcarbonatlösung.

100 cbcm Seewasser werden unter Umrühren langsam versetzt mit Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

	cbcm	Temperatur	Verhalten der Mischung
1. . . . .	5	20° C.	Bleibt zunächst klar, nach einigen Stunden bildet sich ein Niederschlag.
2. . . . .	5	40° C.	Ebenso.
3. . . . .	12	17° C.	Beginnende flockige Trübung, nach einigen Stunden krystallinischer Niederschlag.
4. . . . .	8,5	40° C.	Ebenso.

Nach den obigen Angaben über die Carbonatlösung sind enthalten in 100 cbcm Seewasser bei

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$
1. . . . .	0,0396 g äquivalent	0,0373 g
2. . . . .	ebenso	„ ebenso
3. . . . .	0,0950 „	„ 0,0897 „
4. . . . .	0,0673 „	„ 0,0635 „

Die nach etwa 12 Stunden erfolgte Prüfung der Niederschläge mit dem Mikroskop ergab folgendes:

1. Der Niederschlag ist durchaus krystallinisch und besteht im Wesentlichen aus winzig kleinen Sphärolithen mit schönem schwarzen Kreuz zwischen gekreuzten Nicols und vielfach mit einem oder zwei farbigen Ringen. Ihr Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Die am Boden des Gefäßes liegenden Sphärolithe sind verhältnismässig glatt, die an der Oberfläche schwimmenden besonders rauh und stachelig durch vorstehende Krystallspitzen. Neben den Sphärolithen finden sich, durch alle Übergänge mit ihnen verbunden, kleine desminbündelartige, faserige Aggregate, die einen schwarzen Balken zeigen, wenn die Bündelachse einem Nicolhauptschnitt parallel geht. Ferner finden sich noch ziemlich zahlreiche kurz säulenförmige, an den Enden — wie es scheint — domatisch begrenzte Kryställchen. Die Kryställchen sowohl, als auch die die Bündel und Sphärolithe zusammensetzenden

Fasern haben den kleineren Brechungsexponenten in der Längsrichtung und löschen gerade aus. Bemerkenswerth ist noch, dass die Sphärolithe meist vollkommen kugelförmig, vielfach zu zweien oder mehreren nach Art von Globigerinen zusammenaggirt sind, und dass man sie durch Aufdrücken des Deckglases leicht durch die Mitte entzwei spalten kann.

2., 3. und 4. Diese Niederschläge verhalten sich im Grossen und Ganzen dem vorhergehenden durchaus analog, nur treten die einzelnen Krystalle und die desminartigen Bündel sehr zurück und die Sphärolithe erreichen dagegen etwas grössere Dimensionen. Sie haben einen Durchmesser bis zu 0,02 mm.

Die sämmtlichen Niederschläge wurden mit Wasser ausgewaschen und mittelst Lösung von Kobaltnitrat geprüft. Sie geben alle ausgezeichnete Aragonitreaction.

## II. Versuche mit Ammoniumcarbonatlösung.

100 cbcm Seewasser wurden unter Umrühren langsam versetzt mit Lösung von

	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	Temperatur	Verhalten der Mischung
5.	17,5 cbcm	17° C.	Es beginnt eben eine flockige Trübung, das Krystallinischerwerden dauert etwas länger als beim Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , etwa 3 Stunden.
6a. . . . .	17,5 „	40° C.	Ebenso.
6b. . . . .	20 „	40° C.	Zu Anfang Trübung stärker, sonst ebenso.

Nach den früheren Angaben über die Lösung des Ammoniumcarbonats sind in 100 cbcm Seewasser enthalten bei

	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
5. . . . .	0,0923 g äquivalent	0,117 g
6a. . . . .	ebenso	„ ebenso
6b. . . . .	0,1033 „	„ 0,130 „

Es ist hier auffallend, dass das Calcium des Seewassers durch Ammoniumcarbonat nicht so schnell gefällt wird als durch Natriumcarbonat, was am besten zum Ausdruck kommt, wenn man die Menge des vor der Fällung in dem Seewasser vorhandenen Kalkes vergleicht. Unter sonst gleichen Umständen sind beim Beginn der Trübung bei Verwendung von Natriumcarbonat in der Kälte 0,0897%, in der Wärme 0,0635%

$\text{CaCO}_3$ , bei Verwendung von Ammoniumcarbonat in Kälte und Wärme 0,117 %  $\text{CaCO}_3$  in dem Seewasser vorhanden. Gerade das Letztere, dass die Fällung mit Ammoniumcarbonat bei niedrigerer und erhöhter Temperatur in gleicher Weise geschieht, ist auch noch ein erwähnenswerther, bis jetzt unerklärter Umstand. Bezüglich der absoluten Menge des verwendeten Ammoniumcarbonats will ich freilich eine Unsicherheit nicht verschweigen, die darin begründet ist, dass der Gehalt des Carbonats an Kohlensäure nicht analytisch bestimmt wurde. Vielleicht habe ich ein anderes Mal Gelegenheit, diesen Mangel auszugleichen, denn für die vorliegenden Untersuchungen ist er irrelevant.

Die ebenfalls nach etwa 12 Stunden erfolgte mikroskopische Prüfung der Niederschläge zeigte, dass sie mit den durch Natriumcarbonat erzeugten Niederschlägen vollkommen übereinstimmen. Auch hier finden sich vorzugsweise Sphärolithe und daneben in der kälteren Mischung mehr, in der wärmeren weniger desminartige Aggregate und einzelne Krystalle. Die Sphärolithe erreichen nur etwas bedeutendere Dimensionen, ja in dem Versuch 6b wurden sogar solche bis zu 0,2 mm Durchmesser gefunden.

Alle Niederschläge geben mit Kobaltnitrat ausgezeichnete Aragonitreaction.

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, dass die Versuche 1—6 alle mehrfach mit genau dem gleichen Resultat wiederholt wurden.

### III. Verhalten des Calciumbicarbonats im Seewasser.

Weiterhin wurden Versuche angestellt über die Art der Abscheidung von Calciumcarbonat aus im Seewasser enthaltenem Bicarbonat des Calciums. Stark kohlenensäurehaltiges Wasser (käufliches Sodawasser) wurde mit präcipitirtem kohlen-sauren Kalk im verschlossenen Gefässe öfters aufgeschüttelt, die so kalt gesättigte Lösung nach einiger Zeit filtrirt und mit dem Filtrat nach dem oben angegebenen Recept Seewasser hergestellt. Von diesem Seewasser wurden nun

7. 100 ccm bei 17° C. längere Zeit stehen gelassen,

8. 100 ccm langsam auf ca. 60° C. erwärmt.

Bei dem Versuche 7 bildete sich der Niederschlag ausserordentlich langsam, und erst nach 24 Stunden war eine zur Untersuchung genügende Menge entstanden, bei dem anderen Versuch war schon nach einer halben Stunde ein erheblicher Niederschlag vorhanden.

Die mikroskopische Untersuchung lehrte, dass in dem Sediment des Versuches 7 nur winzige Kryställchen und Krystallgruppen von steilen hexagonalen Pyramiden oder Skalenoëdern zugegen waren, während der Versuch 8 fast nur gedrungene spindelförmige Krystalle und einzelne desminbündelartige Aggregate lieferte. In keinem der Präparate sind Sphärolithe vorhanden.

Der Absatz bei Versuch 7 giebt keine Spur einer Aragonitreaction, welche bei Versuch 8 ausgezeichnet gelang; jenes ist also Kalkspath, dieses Aragonit.

#### IV. Fällung von reinen Calciumsulfatlösungen mit Natrium- und Ammoniumcarbonat.

Es war erwünscht, die gleichen Versuche, wie sie oben beschrieben wurden, auch bei Abwesenheit des Salzgehaltes des Seewassers anzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Calciumsulfatlösung von gleicher Concentration wie im Seewasser hergestellt, und je 100 cbcm davon bis zu beginnender Trübung mit den beiden früher verwendeten Lösungen von Natrium- und Ammoniumcarbonat versetzt.

##### A. Fällung mit Natriumcarbonat.

	Verwendete $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung	Temperatur	Verhalten der Lösung
9. . . . .	2,8 cbcm	18° C.	Beginnende Trübung, später krystalliner Niederschlag.
10. . . . .	2,5 „	40° C.	Ebenso.

In 100 cbcm der  $\text{CaSO}_4$ -Lösung waren sonach enthalten bei

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	äquivalent	$\text{CaCO}_3$
9. . . . .	0,0227 g		0,0214 g
10. . . . .	0,0203 „	„	0,0192 „

**B. Fällung mit Ammoniumcarbonat.**

	Verwendete (NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub> -Lösung	Temperatur	Verhalten der Lösung
11. . . . .	4,1 cbcm	18° C.	Beginnende Trübung, später krystallinischer Niederschlag.
12. . . . .	4,1 „	40° C.	Ebenso.

In 100 cbcm der CaSO<sub>4</sub>-Lösung waren demnach enthalten bei

	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
11. . . . .	0,0244 g äquivalent	0,0309 g
12. . . . .	ebenso „	ebenso.

Die chemischen Verhältnisse bei den vier Versuchen 9—12 sind analoge wie bei denen von 1—6. Natriumcarbonat fällt den Kalk leichter in warmer als in kalter Lösung, leichter als Ammoniumcarbonat, und für dieses ist die Fällung gleich schwer in kälterer oder wärmerer Lösung. Hervorzuheben ist aber, dass eine viel geringere Menge von Natrium- bzw. Ammoniumcarbonat nöthig ist, um eine sonst salzfreie Lösung von Gyps, als um Seewasser zu trüben. Dort sind in der Kälte 0,0227 g, in der Wärme 0,0203 g, hier dagegen in der Kälte 0,0950 g und in der Wärme 0,0673 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 100 cbcm Seewasser nöthig.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Niederschläge der Versuche 9—12 zeigte sich, dass die mit Natrium- und Ammoniumcarbonat bei gleicher Temperatur hergestellten sich genau gleich verhalten. Man sieht bei 9. und 11. nur sehr kleine, gerundete, ziemlich steile Rhomboëder (2R?), bei 10. und 12. also in den bei erhöhter Temperatur dargestellten Präcipitaten kleine, scharfe (primäre) Rhomboëder.

Keiner der vier Niederschläge zeigt Aragonitreaction und sie bestehen demnach aus Kalkspath.

**V. Abscheidung von Calciumcarbonat aus reinen Lösungen von Calciumbicarbonat.**

Die weiter oben beschriebene Lösung von Calciumbicarbonat wurde

13. bei 17—18° C. dem freiwilligen Verdunsten überlassen und
14. durch Erwärmen auf ca. 60° C. gefällt.

Es bilden sich dann in der Kälte (Versuch 13) nur schöne, ziemlich grosse Rhomboëder von steiler Gestalt (2R?), die keine Aragonitreaction zeigen, also Kalkspath sind. In dem in der Wärme hergestellten Niederschlag (Versuch 14) dagegen finden sich neben wenigen grossen Rhomboëdern (R) weitaus vorherrschend lang spindelförmige Nadeln und Gruppen von solchen. Der Niederschlag zeigt schöne Aragonitreaction, aber nur die Nadeln, nicht auch die Rhomboëder färben sich lila.

Hier ist noch zu bemerken, dass die Rhomboëder wahrscheinlich schon während des langsamen Erwärmens der Lösung, also bei niederer Temperatur entstanden sind, dass dagegen bei höherer Temperatur vermuthlich überhaupt kein Kalkspath sich bildet.

### VI. Bestimmung der maximalen Löslichkeit des kohlen-sauren Calciums im Seewasser.

Aus dem Versuch 1 ergibt sich schon, dass die Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes im Seewasser geringer ist als 0,0373 g in 100 cbcm. Um die Grenze der Löslichkeit genauer festzustellen, wurden mit dem oben beschriebenen Seewasser und der ebenda erwähnten Lösung von Natriumcarbonat noch folgende Versuche angestellt:

Auf 100 cbcm Seewasser wurden bei 17—18° C. zugesetzt

	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung	Verhalten der Mischung
15. . . . .	4 cbcm	Zuerst keine Trübung, nach 12 Stunden deutlicher krystalliner Niederschlag, der sich nach 28 Stunden etwas vermehrt hat.
16. . . . .	3 „	Nach 12 Stunden noch kein Niederschlag, nach 28 Stunden Spuren eines krystallinischen Sedimentes.
17. . . . .	2,5 „	Nach 24 Stunden minimale Spuren eines Niederschlags, nach 48 Stunden nicht vermehrt.
18. . . . .	2 „	Nach 48 Stunden keine Spur eines Niederschlags. Auch nicht nach 8 Tagen.
19. . . . .	1,5 „	Ebenso.

Die Niederschläge bestehen aus Aragonit, doch sind keine Sphärolithe, sondern nur Kryställchen, desminartige Bündel und kurze faserige Spindeln vorhanden. In 100 cbcm

Seewasser waren nach den Angaben auf p. 500 demnach enthalten:

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$		$\text{CaCO}_3$
15. . . . .	0,0320 g	äquivalent	0,0302 g
16. . . . .	0,0242 "	"	0,0228 "
17. . . . .	0,02029 "	"	0,0191 "
18. . . . .	0,01632 "	"	0,0154 "
19. . . . .	0,01230 "	"	0,0116 "

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass in 100 cbcm Seewasser von der p. 499 gegebenen Zusammensetzung bei 17—18° C. im Maximum 0,0191 g  $\text{CaCO}_3$  löslich sind, während, wie Versuch 9 zeigt, die Löslichkeit in einer wässrigen, sonst salzfreien Calciumsulfatlösung wesentlich geringer ist, denn bei dieser Concentration (0,0214 : 100) fällt dort bereits gleich zu Beginn Kalkspath aus.

An dieser Stelle mag auch bemerkt werden, dass das Calciumsulfat in Seewasser ebenfalls leichter löslich ist als in Süßwasser. Eine zahlenmässige Feststellung wurde zunächst unterlassen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ist nun zu folgern:

1. Die maximale Lösungsfähigkeit des Seewassers für den kohlen sauren Kalk ist etwa 0,0191 %  $\text{CaCO}_3$ .

2. Das aus Calciumbicarbonat im Seewasser sich etwa bildende Calciumcarbonat wird, wenn die Löslichkeitsgrenze des letzteren überschritten ist, in gemässigten Klimaten stets als Kalkspath, in tropischen Klimaten dagegen je nach Jahreszeit bzw. Temperatur des Wassers auch als Aragonit ab geschieden. Sphärolithbildung findet dabei nicht statt.

3. Das aus dem Calciumsulfat des Seewassers mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat niedergeschlagene Calciumcarbonat tritt in wärmeren und kühleren Klimaten stets in der Modification des Aragonits und stets zum grössten Theil in Form von Sphärolithen auf.

4. Aus sonst salzfreien Lösungen von Calciumbicarbonat schlägt sich das Calciumcarbonat in gemässigten Klimaten stets als Kalkspath, in den Tropen, je nach Jahreszeit bzw. Temperatur des Wassers, meist als Aragonit nieder.

5. Aus sonst salzfreien Calciumsulfatlösungen wird durch Natrium- bzw. Ammoniumcarbonat das Calcium in Wärme (40° C.) und Kälte (18° C.) als Kalkspath gefällt.

6. Dies beweist, dass die Löslichkeit des Aragonits grösser ist in salzarmen oder -freien Lösungen als in salzreichen, dass sie grösser ist in kälteren als in wärmeren Lösungen. Der Kalkspath verhält sich genau umgekehrt. Es löst infolgedessen bei gleicher Temperatur Seewasser mehr Calciumcarbonat auf als Süsswasser, aber es wird Umstände geben, unter denen Aragonit und Kalkspath im gleichen Maasse löslich sind, sich also auch gleichzeitig bilden können<sup>1</sup>.

7. Calciumcarbonat und Calciumsulfat sind im Seewasser leichter löslich als in reinem Wasser.

#### Anwendung der Resultate.

Mit Hilfe dieser sieben Sätze erhalten wir nun leicht einen Einblick in die Bildungsart der marinen Oolithe und Rogensteine, sowie der marinen anorganogenen Kalksteine überhaupt, wie es im Nachfolgenden darzustellen versucht werden soll.

Der kohlen saure Kalk, welcher dem Meere oder abflusslosen Seen durch die Flüsse zugeführt wird, wird offenbar durch die ein Kalkskelet oder Kalkschalen bildenden Organismen zum grössten Theile verbraucht, denn seine Menge bleibt fast überall im Seewasser unterhalb der Grenze seiner Löslichkeit<sup>2</sup>. Aber selbst wenn wir annehmen würden, dass das Seewasser eine gesättigte Lösung von Calciumcarbonat darstellt, haben wir zu erklären, wo der Überschuss des zugeführten Calciumcarbonats hinkommt. Die von STEINMANN<sup>3</sup> gegebene Erklärung, dass er durch im Meere vorhandene, von Pflanzen als Stoffwechselproduct abgeschiedene Schwefel- oder Salzsäure in Sulfat oder Chlorid übergeführt werde, ist chemisch unhaltbar, denn auf der einen Seite soll aus dem

<sup>1</sup> Vergl. auch FOOTE, Über die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit. Zeitschr. f. phys. Chemie. 33. 740. 1900. oder dies. Jahrb. 1901. II. -351-.

<sup>2</sup> Vergl. ROTH, Chemische Geologie. I. 503 ff.

<sup>3</sup> STEINMANN, Über Schalen- und Kalksteinbildung. Ber. d. naturf. Gesellsch. zu Freiburg i. B. IV. 288. 1889.

Seewasser dauernd Calciumcarbonat abgeschieden werden, es enthält das Eiweiss selbst, das im organismenreichen Meere in grosser Menge vorhanden ist, Natriumcarbonat, und es liefern die Stoffwechsel- oder die Fäulnissproducte der Thiere kohlen-saures Ammoniak und auf der anderen Seite sollen freie Säuren existiren. Wie reimt sich das zusammen? Bildet sich wirklich freie Säure (HCl) als Stoffwechselproduct von Pflanzen oder besonders Schwefelsäure als ein Fäulnissproduct des Eiweisses, oder kommen sie als vulcanische Emanationsproducte in das Meer, so werden und müssen sie sich sofort mit dem vorhandenen kohlen-sauren Natron oder soweit dieses nicht ausreicht mit dem kohlen-sauren Ammoniak unter Abspaltung der Kohlensäure zu Chloriden und Sulfaten des Natriums oder Ammoniums verbinden, und nur dort, wo diese beiden nicht ausreichen, würden sich die Säuren des Kalkes aus dem Calciumcarbonat bemächtigen, wo und wie sie es nur finden, also nicht bloss desjenigen, das sich in Lösung befindet. Schwefelsaures Natrium oder -Ammonium, Chlor-natrium und -Ammonium sind ohne Wirkung auf Calciumcarbonat, denn dies ist von allen das am schwersten lösliche Salz. Demnach kann die Entstehung von Calciumsulfat aus Calciumcarbonat in dem Meere höchstens eine ganz locale, ziemlich bedeutungslose Erscheinung sein. Es wird also das Verschwinden des dem Meere durch die Flüsse zugeführten Calciumcarbonats, wenn das Seewasser keine damit gesättigte Lösung darstellt, nach wie vor auf die Thätigkeit der Organismen zurückgeführt werden müssen, falls das Seewasser aber irgendwo an Calciumcarbonat übersättigt wäre, so müsste sich auf anorganischem Wege in kälteren Klimaten Kalkspath, in wärmeren Aragonit oder beides daraus abscheiden. Dass die Thiere allerdings nicht nothwendigerweise kohlen-sauren Kalk oder nur dieses Kalksalz brauchen, vielmehr auch aus anderen Kalksalzen, z. B. aus Calciumsulfat kohlen-sauren Kalk abzuschcheiden vermögen, wissen wir lange schon durch die Untersuchungen von HERBST<sup>1</sup>, sowie durch die von IRVINE und MURAY<sup>1</sup>.

Da es nun aber scheint, dass der Gehalt des Seewassers

---

<sup>1</sup> s. BIEDERMANN, l. c.

an Calciumcarbonat im Allgemeinen unterhalb der Grenze der Löslichkeit bleibt, so ist damit auch erwiesen oder wahrscheinlich gemacht, dass eine directe Abscheidung von Calciumcarbonat aus dem Meere im Allgemeinen nicht, sondern höchstens nur local stattfinden kann, und dass dort, wo es sich um anorganogene Kalksteinbildungen in grösserem Maassstabe handelt, andere Factoren wirksam sein, andere Processe sich abspielen müssen, und da ist eben das Nächstliegende, ja das einzig Denkbare, sogar das gesetzmässig unabweisbar Erforderliche die Einwirkung des Natrium- und Ammoniumcarbonats auf das Calciumsulfat des Seewassers. Hätten diese beiden Carbonate ihren Ursprung einzig auf dem Festlande, so müssten die Kalkabscheidungen immer auf eine litorale Zone beschränkt sein. Jene Kalkablagerungen aber, mit denen wir uns hier beschäftigen, bedecken ganze Länderstriche und sind meist eben und vollkommen geschichtet. Sie wären also dann nicht zu erklären. Jene fossilen Ablagerungen sind aber meist auch sehr reich an Versteinerungen (FRANTZEN), und documentiren dadurch, dass sie gleich wie ihre recenten Verwandten in durch Organismen reich bevölkerten Meeren gebildet wurden. In diesen Meeren muss also das aus dem Eiweiss stammende Natriumcarbonat, das von Stoffwechsel- und Fäulnissproducten herrührende Ammoniumcarbonat reichlich vorhanden sein, und diese müssen nothwendigerweise die Abscheidung von Calciumcarbonat aus dem Calciumsulfat auf anorganischem Wege bedingen. Dass diese Processe in der Jetztzeit sich nur in tropischen Gegenden abspielen oder abzuspielen scheinen, hängt offenbar mit dem dort reicheren organischen Leben, mit den sich schneller abspielenden Verwesungsvorgängen zusammen.

Das auf diese Weise abgeschiedene Calciumcarbonat tritt aber — wie die vorstehend beschriebenen Versuche lehren — stets in der Modification des Aragonit auf und dieser ist bei reichlichem Vorhandensein der Alkalicarbonate in seiner weit- aus überwiegenden Menge in Form von Sphärolithen aggregirt.

Diese Sphärolithe sind nun nichts Anderes als die runden Körner der Oolithe und Rogensteine. Sie bilden sich auf anorganischem Wege als sphärische Concretionen mit oder ohne Kern, wo und wie sie es haben können. In litoralen

Gebieten oder in der Nähe von Korallenriffen, wo die brandenden Wogen fortwährend Sandkörnchen, Bruchstückchen organogener Kalkmassen (Muscheln, Korallen, Foraminiferen etc.) in flottirender Bewegung erhalten, lagern sich die Aragonitfasern um sie an; draussen auf offenem Meere oder in ruhigen abgeschlossenen Seen bilden sie sich ohne Kern, oder die Einzelkryställchen von Aragonit (Algenstäbchen ROTHPLETZ l. c.) dienen als solche, oder sie umschliessen organische Massen (Insecteneier, Algen etc.) und auch Gasbläschen können von ihnen überkrustet werden. Die Sphärolithe sind etwas porös, schwimmen leicht auf dem Wasser und werden durch die Wellen in Bewegung erhalten, geringe Mengen von Thon setzen sich auf der Oberfläche der Kügelchen ab, wenn die Bildung von Aragonit zeitweilig weniger intensiv ist und später wächst die nächste Schale an, in welche die Krystallenden der vorhergehenden hineinragen (LANG<sup>1</sup>).

So glaube ich mit Bestimmtheit sagen zu können, dass alle Oolithe und Rogensteine anorganogene Bildungen sind und dass, wo man organische Reste in den Körnern findet, diese von dem krystallisirenden Aragonit mechanisch eingeschlossen wurden, oder dass die Sphärolithe den betreffenden Organismen (z. B. Algen) zeitweilig als Anheftungsstelle gedient haben.

Draussen im offenen Meere sinken die Sphärolithe mit ihrer wohlerhaltenen rauhen und stacheligen Oberfläche (EWALD<sup>2</sup>, SORBY l. c.), grosse und kleinste gemischt (ZIRKEL<sup>3</sup>) zu Boden und werden dort eingebettet in weichen klastischen Schlamm oder in den schlammgleichen Sand feinsten, mit ihnen gebildeter Aragonitkryställchen, so bald mergelige, bald kalkige Oolithe und Rogensteine von vortrefflicher Schichtung liefernd (ZIRKEL<sup>3</sup>).

In der Nähe des Strandcs werden die Körner aneinander gerollt, ans Ufer geworfen, vom Winde erfasst und fortgetragen, nach der Grösse sortirt zu Dünen aufgeweht (DANA<sup>4</sup>)

<sup>1</sup> LANG, Über Sedimentärgesteine aus der Umgegend von Göttingen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 33. 257. 1881.

<sup>2</sup> EWALD, Vortrag über Rogensteine. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 22. 718. 1870.

<sup>3</sup> ZIRKEL, Lehrbuch der Petrographie. 3. 471.

<sup>4</sup> DANA l. c. Vergl. auch WALTHER l. c.

und in Kreuzschichtung gelegt. Zwischen den einzelnen Körnern verbleiben Hohlräume. Alles dies sind demnach Zeichen litoraler Bildung.

Und dann werden die Oolithe fossil, sie werden aus dem Seewasser herausgehoben, mit süßem Wasser immer und immer wieder durchtränkt und es geschieht mit ihnen, was mit den aus Aragonit bestehenden (MEIGEN l. c.) Muschelschalen, Korallen etc. geschieht (LANG l. c.), was mit ihnen nach dem Löslichkeitsverhältniss von Aragonit und Kalkspath im süßen Wasser und in erwärmtem Zustand — Erdwärme grösserer Tiefen — geschehen muss<sup>1</sup>. Sie werden in Kalkspath umgewandelt. Dabei bleibt manchmal ihre Structur vollkommen erhalten, manchmal auch wird sie mehr und mehr verwischt (LANG l. c.), so dass sie nur noch an den sphärisch eingelagerten thonigen oder sonst färbenden Bestandtheilen erkenntlich und der radialfaserige Aragonit theils durchaus gleichmässig, theils zonenweise durch körnigen Kalkspath ersetzt ist (FRANTZEN, EWALD, COHEN u. A. l. c.). Ferner kann es besonders dort, wo sie wie bei der Sedimentation durch Wind im Wesentlichen ohne Bindemittel abgelagert sind, vorkommen, dass sie vollständig weggelöst werden und das Material theils fortgeführt, theils in den Zwischenräumen zwischen den Kügelchen abgelagert wird. Wenn dies im schon festgewordenen Gesteine geschieht, so bleiben an Stelle der Oolithkörner gleich geformte Hohlräume (Schaumkalk bei Jena, SCHILLBACH<sup>2</sup>). Wenn es aber im noch theilweise lockeren Gesteine vor sich geht, so mag es leicht vorkommen, dass die Hohlräume deformirt werden. Werden nun endlich gar solche deformirte Hohlräume nachträglich wieder mit Kalkspath erfüllt, so erinnert kaum noch etwas an die ursprüngliche Structur.

So hätte ich nun versucht, das kaleidoskopartige Bild, welches die Oolithe und Rogensteine zeigen, zu enträthseln — zu ermessen, in wie weit dies gelungen ist, überlasse ich den Fachgenossen.

Es sei mir nur noch gestattet, anhangsweise einiges

<sup>1</sup> Vergl. auch FOOTE l. c.

<sup>2</sup> SCHILLBACH, Mikroskopische Untersuchung des Schaumkalks bei Jena. Inaug.-Diss. Jena 1890.

Andere hier anzufügen, was sich nicht direct auf die oolithischen Kalksteine bezieht.

1. Die Karlsbader Sprudelsteine unterscheiden sich von den recenten Oolithen nur dadurch, dass ihre Abscheidung aus sehr heissem, sprudelndem Wasser geschieht, und dass dieses Wasser ärmer an Salz, aber reicher an kohlsaurem Natron ist als das Meerwasser. Solche Bildungen hat es in früheren Epochen sicher auch gegeben, aber fossile Pisolithe aus Aragonit sind — so viel ich weiss — nicht bekannt geworden. Vielleicht gehören hieher manche Dinge, die man bisher nicht zu deuten vermochte, besonders sogen. Riesenoolithe.

2. Den Dolomitgehalt mancher Oolithe (LORETZ l. c.) halte ich für secundär, denn im Aragonit ist nie ein beträchtlicherer Magnesiumgehalt beobachtet worden, auch kennt man keine dem Aragonit entsprechende Modification des Magnesiumcarbonats. Es muss demnach in solchen dolomitischen Oolithen bei der Umwandlung des Aragonits in Kalkspath eine Zufuhr von magnesiumhaltigen Lösungen stattgefunden haben.

3. Ebenso, und zwar aus den gleichen Gründen, für secundär halte ich die Eisenoolithe, die in manchen Formationen und Ländern (Lothringen) eine so grosse Rolle spielen. Sie sind in ähnlicher Weise aus Oolithen entstanden, wie nach Ansicht der russischen Geologen die Eisenspäthe im Ural aus Kalksteinen, indem der Aragonit zunächst infolge von Durchtränkung mit eisenhaltigen Lösungen durch Eisencarbonat ersetzt wurde und dieses sich nachher in Brauneisenerz umwandelte (VIRLET-D'Aoust und SORBY l. c.).

### Rückblick.

So sind es also im Wesentlichen zwei Wege, auf denen, abgesehen von den Süsswasserbildungen, der Kalksteine Entstehung sich vollzogen hat. Die einen stellen den unverwehlichen Rückstand von Thieren und Pflanzen dar (zoogene und phytogene Kalksteine), die anderen sind in directer Richtung anorganogene Bildungen, als Aragonit aus dem Seewasser niedergeschlagen, und vielfach sind beiderlei Arten gemischt. Beim Vorherrschen der anorganogenen Bildung, wo also diese Prozesse intensiv verlaufen, bilden sich Oolithe aus dem Ara-

gonit; wo hingegen die organogenen Kalkabsätze stark vorherrschen, die chemischen Prozesse also wenig intensiv (wie meist inmitten grosser Oceane) verlaufen sind, fehlen die Oolithe, der Aragonit hat sich mehr in einzelnen Kryställchen, in Krystallbündeln, spindelförmigen Körpern und in Coccolithen(?) niedergeschlagen. Alle diese Kalksteine bestehen ursprünglich fast nur aus Aragonit und verändern sich später, indem sich der Aragonit in Kalkspath umlagert. Darum sind auch die meisten Kalksteine mehr oder minder grobkrySTALLINISCH und die darin enthaltenen feineren Fossilreste vielfach in schlechtem Erhaltungszustand oder zerstört.

Nimmt man das Obige als für die meisten marinen Kalksteine gültig an, so muss man sich doch fragen, ob es denn gar keine solchen giebt, die schon in recentem Zustand den kohlensauren Kalk als Kalkspath enthielten? Die Antwort lautet: ja es kann solche geben, aber — vielleicht abgesehen von arktischen bis jetzt von mir nicht untersuchten Verhältnissen — nur dort, wo, wie der Versuch 13 zeigt, die Abscheidung des Calciumcarbonats aus Bicarbonat erfolgt, wo also das Meerwasser an Calciumcarbonat direct übersättigt wird. Das kann aber nur bei litoralen Bildungen in der Nähe von Flussmündungen und an geschützten Stellen sein, wo die Vermischung des Flusswassers mit den Wassern des Oceans langsam vor sich geht. Solche Kalke werden dadurch charakterisiert sein, dass sie wie die Solnhofener Schiefer sehr dicht, mit thonigem Material vermengt sind, eine gemischte Land- und Wasser-Fauna und -Flora enthalten und dass, weil sie ja keine Umkrystallisation erfahren haben, die in ihnen enthaltenen Versteinerungen sehr wohl erhalten sind.

Jena, mineralog. und geolog. Institut, im März 1903.