

Zeitschrift für praktische Geologie.

März 1911.

Über Phosphatlagerstätten.¹⁾

Von

O. Stutzer in Freiberg, Sa.

Phosphatproduktion.

Angaben über Phosphatproduktion finden wir in dem bekannten Werke: Ingalls, The Mineral Industry during 1908. Danach nehmen die erste Stelle mit 2 251 459 t (1907) die Vereinigten Staaten von Nordamerika ein. Hierauf folgt Tunis mit 1 040 300 t, dann Frankreich mit 375 000 t, Algier mit 315 000 t, Belgien mit 180 000 t und mit geringeren Werten Canada (680), Norwegen (1830), Schweden und Spanien. In den allerletzten Jahren sind zu plötzlicher Bedeutung emporgeschwenkt die Phosphate der Südsee, und dürften dieselben heute bereits den dritten oder vierten Platz in der Weltproduktion einnehmen.

Die Gestalt der Phosphatlagerstätten.

Die Gestalt der Phosphatlagerstätten ist bei allen Vorkommen nicht die gleiche.

Am verbreitetsten ist die Form phosphathaltiger Sedimente, wie bei den Vorkommen von Tunis und Algier, von Tennessee und von anderen Orten. Die räumliche Ausdehnung dieser Lager ist meist sehr groß. Einen mehr beschränkten Umfang besitzen die sedimentären Vorkommen Nordfrankreichs (Orville, Beauval), die sich einst in mehreren abgeschnürten Lagunen von 100—3000 m Durchmesser gebildet haben.

Durch Metasomatose von Kalkstein entstehen oft nesterartige Vorkommen, wie in der Lahn- und Dill-Gegend.

Gangförmige Lagerstätten sind in Norwegen und Canada (Apatitgänge), sowie an einigen Orten Frankreichs (Phosphorite von Lot) und Spaniens (Estremadura) bekannt.

Sekundäre Tiefenunterschiede bei Phosphatlagerstätten.

In Florida hat man bisweilen festgestellt, daß das Phosphat direkt unter dem Grund-

wasserspiegel (Cementationszone) phosphatreicher ist als oberhalb desselben.

Zudem hat man in Tennessee, Arkansas und an anderen Orten gesehen, daß verwitterte Phosphatknollen reicher an Phosphorsäure sind als unverwitterte. Es beruht dies darauf, daß durch Verwitterung etwa beigemengtes Calciumcarbonat verloren geht, wodurch der Durchschnittsgehalt an Phosphorsäure zunimmt.

Durch Bitumen oder organische Substanz dunkel gefärbte Phosphate werden zudem im Ausgehenden durch Oxydation (Entweichen von CO₂ und H₂O) in ihrer Farbe heller. Ausnahmsweise werden in Arkansas grau gefärbte Phosphate durch beginnende Verwitterung dunkler, indem die hellen, leichter löslichen Bestandteile, vor allem Calcit, zuerst entfernt werden.

Da die meisten Phosphate oberhalb des Grundwassers vorkommen und nicht unter dieses hinabreichen, so sind sekundäre Umsetzungen zwar häufig, ein Unterschied im Charakter der Lagerstätte nach ihrer Tiefe hin ist aber meist nicht vorhanden.

Das Nebengestein der Phosphatlagerstätten.

Die wichtigsten Nebengesteine der Apatitlagerstätten sind Gesteine der Gabbrofamilie, mit welchen die meisten Apatitgänge genetisch verknüpft sind. Außerdem treten als Nebengesteine der Apatitlagerstätten kristalline Schiefer und Eruptivgesteine auf.

Die übrigen Phosphatlagerstätten sind fast ausnahmslos an Sedimentgesteine gebunden. Diese Sedimente können Ton-schiefer, Kalksteine oder Sandsteine sein. Das wichtigste Sediment ist der Kalkstein. An ihn sind primäre und sekundäre Phosphatlagerstätten gebunden; so als primär-sedimentäre Gebilde die wichtigsten Vorkommen Frankreichs, Belgiens und Maltas; als sekundäre Gebilde der Hard-Rock-Phosphat Floridas, die Vorkommen Westindiens, der Südsee und der Lahn-Gegend.

¹⁾ Literaturnotizen, Abbildungen und weitere Ausführungen sind in einem Anfang 1911 erscheinenden Werke über „Nichtmetallische Lagerstätten“ I. Teil enthalten.

Über den Phosphorsäuregehalt der Phosphatlagerstätten.

Der Phosphorsäuregehalt der einzelnen Phosphatlagerstätten ist verschieden.

Als die phosphatreichsten Vorkommen müssen die Südseephosphate bezeichnet werden. Dieselben enthalten mehr als 80 Prozent Tricalciumphosphat, im Durchschnitt 83 Proz., dabei verschwindend wenig Tonerde und Eisen sowie wenig oder gar kein wertloses Nebenmaterial.

Der „Hard-Rock-Phosphate“ Floridas enthält durchschnittlich auch noch 80 Proz. Tricalciumphosphat. Seine Gewinnung ist jedoch schon schwieriger als wie in der Südsee. Zudem finden sich Ton und Sand mit der Phosphatbreccie oft vermenget.

Die Phosphate Westindiens sind sehr hochprozentig und wertvoll. Curaçao enthält im Durchschnitt 80 Proz., Aruba 75—80 Proz., Sombbrero 75 Proz. Tricalciumphosphat.

Einzelne Phosphate Nordfrankreichs (Beauval und Orville) enthalten bis 78 Proz., andere Phosphate Frankreichs bedeutend weniger.

Die wichtigen schwarzen Phosphatschichten Tennessees führen im Durchschnitt 70 Proz. Tricalciumphosphat.

Tunis und Algier haben gegen 61 Proz. (Gafsa 60—63 Proz., Kouif 58—65 Proz.).

Die podolischen Phosphatknollen besitzen im Durchschnitt 70 Proz., die Knollen Malτας nur 40 Proz. Tricalciumphosphat.

Bewertung der Phosphate.

Bei der Bewertung der Phosphate spielt neben dem Gehalt an Phosphorsäure bzw. Tricalciumphosphat auch der Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde eine große Rolle. Beide Verbindungen sind in größerer Menge (mehr als 3 Proz.) schädlich, da aufgeschlossene Phosphorsäure mit Eisen und Aluminium schwer lösliche Verbindungen eingeht, wodurch ein Teil der Phosphorsäure wieder unlöslich, d. h. vernichtet wird. Auch der Gehalt an kohlenurem Kalk ist bei der Bewertung wesentlich, da zur Zersetzung desselben eine große Menge Schwefelsäure erforderlich ist, welche das Aufschließen verteuert. Die Menge des kohlenurem Kalkes soll in der Regel 5 Proz. nicht übersteigen. Geringe Mengen von Calciumcarbonat sind aber nützlich, da die beim Zersetzen dieses Minerals sich entwickelnde Kohlensäure die Masse porös und geeigneter zum Trocknen macht. Fluorcalcium ist schädlich, da es viel Schwefelsäure verzehrt, durch die entwickelten Gase

die Arbeiter stört und das Gewicht erhöht. Kieselsäure schadet nichts, ist aber nutzlos und überflüssig.

Phosphatstrukturen.

Über die Strukturverhältnisse der Apatitvorkommen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. Hier seien nur kurz die Strukturen der organischen Phosphate besprochen.

I. Phosphatknollen.

Phosphatknollen liegen auf primärer oder sekundärer Lagerstätte in Tonschiefern, Sandsteinen, Kalksteinen oder innerhalb loser Ablagerungen. Ihre Gestalt ist sehr wechselnd. Sie sind abgeplattet, kugelförmig oder langgestreckt, dabei zackig oder glatt, groß oder klein. Ihre Entstehung ist durch primäre oder sekundäre Konzentration fein verteilter Phosphorsäure zu erklären. Fossilien oder anorganische Substanzen (wie Kalksteingerölle) haben hierbei Phosphorsäure randlich angezogen. Eine randliche Anreicherung der Phosphorsäure ist bei Phosphatknollen daher oft festzustellen. So gibt es Knollen, die randlich aus Phosphat und in ihrem Innern aus Kalkstein bestehen. Die Rinde dieser Knollen hat dann oft einen dunklen, glänzenden Firnis, das Innere einen matten erdigen Bruch. In Tunis haben auch die Knochenfragmente der Lager randlich Phosphorsäure angezogen und besitzen außen einen höheren Phosphorgehalt als in der Mitte. Knollen primärer Phosphatlagerstätten zeigen dagegen auch oft eine sekundäre Anreicherung an ihrem Außenrande, deren Entstehung auf Verwitterung beruht, vor allem auf einem Entweichen des leichter löslichen Calcits aus der Rinde der Knollen und auf einer dadurch verursachten relativen Anreicherung der Phosphorsäure.

In den weißen Tonen von Mount Holly Springs in Pennsylvania werden zum Zwecke der Phosphorgewinnung Wawellitknollen in einem weißen Tone abgebaut. Dieselben haben im Innern eine radialstrahlige Struktur.

II. Sedimentäre Phosphatschichten.

Die Struktur sedimentärer Phosphatschichten ist die normaler Sedimente. Die Phosphorsäure findet sich in diesen Sedimenten in Form organischer Reste, wie Knochen, Zähne oder Koprolithen, oder sie ist den Sedimenten fein verteilt als Tricalciumphosphat beigemengt. Es sind auch sedimentäre Phosphate bekannt, die durch mechanische Zertrümmerung und Wiederverkittung früherer Phosphatlagerstätten entstanden sind. Diese Phosphate zeigen in ihren Bruchstücken oft

noch die Struktur ihres Mutterlagers. Auch diese verkitteten Trümmerlagerstätten können ihrerseits wieder zerstört und von neuem verkittet werden. Der Habitus dieser Trümmersedimente ist oft konglomeratartig.

III. Chemisch umgelagerte Phosphate verschiedener Form.

Die chemische Umlagerung der Phosphate erfolgt durch Auflösung phosphorhaltiger Substanzen und durch darauffolgenden Wiederabsatz der Phosphorsäure in Form von Phosphaten. Letzteres kann auf zweierlei Wegen geschehen. Erstens durch metasomatische Verdrängung von Kalkstein, wobei dichte kalksteinähnliche Phosphate entstehen. Zweitens aber auch durch direkten Absatz aus phosphathaltigen Lösungen, was zur Bildung traubiger, gebänderter und kalksinterähnlicher Massen führt. Beides findet sich oft vereint zusammen.

Durch direkten Absatz aus phosphathaltigen Lösungen entstehen bisweilen lagenförmige, stalaktitische oder glaskopfförmige Formen mit muscheligen Brüchen. Dieselben sind häufig durchscheinend. Bisweilen zeigen sie auch Schwundrisse, Wabenstruktur mit großen Hohlräumen (z. B. Curaçao) und andere Eigenschaften, die man im Mineralreiche vor allem bei Gelen antrifft. Schon in älterer Literatur wird auf diese wachsähnlichen Bildungen, die dem Halbopal gleichen, hingewiesen. Stelzner spricht sogar die Vermutung aus, daß diese Phosphate durch Erhärten gelatinöser Massen entstanden seien. Sie absorbieren wie andere kolloidale Mineralien auch zahlreiche fremde Körper, so nach Untersuchungen von Carnot z. B. Fluor, nach Untersuchungen anderer Forscher Jod, ferner auch Chrom (daher grüne Färbung einiger Vorkommen) und anderes. Sie sind öfter auch vereint mit anderen Gelen, wie mit kolloidalem Eisensphosphat und Tonerdephosphat. An einzelnen Orten (z. B. Los Roques, Redonda und Alta Vela in Westindien) können letztere sogar vollkommen vorherrschen. Der Sombrophosphat enthält bis 9 Proz. Tonerde-Gel im freien Zustande. Er ist also bauxithaltig.

Eine andere interessante Struktur chemisch umgesetzten Phosphates ist die Oolithstruktur, wie wir sie in Westindien und in der Südsee oft antreffen. Sie entstand dadurch, daß sich in einer in Bewegung befindlichen Lösung Phosphate um einen kleinen festen Mittelpunkt herum absetzten. Diese Oolithe werden heute in losen Massen oder auch verkittet auf manchen Südsee-Inseln gewonnen.

Schließlich muß als Absatz phosphathaltiger Lösungen auch noch der tuffartige Absatz phosphathaltiger Quellen in Tennessee erwähnt werden (White Breccia Phosphate partim), dessen poröse Massen Travertin gleichen.

IV. Phosphatbreccien.

Scheinbare Phosphatbreccien kennen wir von einigen westindischen Phosphatvorkommen (z. B. Curaçao), wo metasomatisch in Phosphat umgewandelter Korallenkalk durch etwas verschiedene Färbung eine Maschenstruktur zeigt und damit eine Breccie vortäuscht.

Richtige Phosphatbreccien können entstehen durch Metasomatose einer vorher vorhandenen Kalksteinbreccie oder durch Zertrümmerung und Wiederverkittung einer Phosphatschicht.

Das großartigste Beispiel einer Phosphatbreccie ist der Hard-Rock-Phosphat von Florida. Durch Unterspülung und Auflösung der liegenden Gesteine stürzten diese harten tertiären Phosphate zusammen und bildeten eine riesige Breccie, die heute abgebaut wird.

Die Einteilung der Phosphatlagerstätten.

Rein wissenschaftlich lassen sich die Phosphatlagerstätten nach stratigraphischen, petrographischen oder rein genetischen Gesichtspunkten einteilen. Der genetischen Einteilung dürfte bei einer rein wissenschaftlichen Klassifikation der Vorzug gebühren.

Eine stratigraphische Einteilung würde die Phosphate nach ihrem geologischen Alter ordnen. Eine derartige Einteilung findet sich öfter in der geologischen und auch agrikulturnchemischen Literatur durchgeführt. Statt des Alters der Phosphate wird hierbei meist das Alter des Nebengesteins der Phosphate angegeben. Dasselbe ist dann aber bei den häufig vorkommenden metasomatischen Phosphatlagerstätten fast stets zu alt für die Phosphate. So finden sich die Phosphate der Lahn- und Dill-Gegend in mitteldevonischem Stringocephalenkalke. Ihrem Alter nach dürften sie aber nicht als mitteldevonisch, sondern nur als post-mitteldevonisch bezeichnet werden. Nach einer derartigen Einteilung müßten wir unterscheiden:

1. Archaische Phosphate, wie die Apatite Canadas und Norwegens.
2. Paläozoische Phosphate, wie die silurischen, meist allerdings unabbauwürdigen Phosphate in vielen Tonschiefern (z. B. Podolien,

Vogtland), wie die untersilurischen Phosphate in Arkansas und wie die devonischen Phosphate in Tennessee.

3. Mesozoische Phosphate, wie die cretaceischen Phosphate in Frankreich, Belgien usw.

4. Känozoische Phosphate, wie die tertiären Phosphate in Alger-Tunis und in Florida oder die rezenten Phosphate in Westindien und in der Südsee.

Eine rein petrographische Einteilung stellt z. B. Penrose auf. Dieselbe ist folgende:

- I. Mineralphosphate mit bestimmter chemischer Zusammensetzung.
 - a) Apatite.
 1. Fluor-Apatite.
 2. Chlor-Apatite.
- II. Gesteinsphosphate ohne bestimmte chemische Zusammensetzung.
 - a) Amorphe Phosphatknochen.
 1. In losen Massen.
 2. Verkittet.
 - b) Phosphathaltiger Kalkstein.
 - c) Guano.
 1. Mit löslichen Substanzen.
 2. Ausgelaugt.
 - d) Knochenbreccie (Bonebed).

Eine genetische Einteilung der Phosphatlagerstätten müßte vor allem auf den Ursprung der Phosphorsäure zurückgreifen. Es würde sich hierdurch zunächst von selbst eine Zweiteilung ergeben, eine solche in Phosphate organischer und anorganischer Entstehung. Eine derartige Einteilung könnte etwa in folgender Weise aufgestellt werden:

- I. Phosphate anorganischer Entstehung.
 - a) Apatitlagerstätten.
 1. Imprägnationen eruptiver Gesteine (z. B. Cabo de Gata).
 2. Gangbildungen (Norwegen, Canada).
 - b) Anorganische Phosphatlagerstätten als Gänge und als metasomatische Lagerstätten in Kalkstein (Estremadura, Lot, Lahn).
- II. Phosphate organischer Entstehung.
 - a) Sedimentäre Phosphatlagerstätten.
 1. Landablagerungen: Guano, Knochenbreccie.
 2. Wasserablagerungen (z. B. Tunis).
 - b) Metasomatische Lagerstätten, entstanden durch chemische Umlagerung sedimentärer Phosphate.
 1. Entstanden durch Auslaugung von Guano (z. B. Südsee).

2. Entstanden durch chemische Auslaugung ursprünglich marin sedimentärer Schichten (z. B. die weißen Phosphate Tennessees).

c) Lagerstätten, entstanden durch mechanische Umlagerung sedimentärer Phosphate (Beispiel: Die „Pebble“-Phosphate Floridas).

Bei der Einordnung der verschiedenen Phosphatvorkommen in diese Tabelle ist stets nur das Bild der Lagerstätte im ganzen zu betrachten, da Umsetzungen und Umlagerungen im kleinen bei allen Vorkommen beobachtet werden können.

Von rein praktischem Standpunkte aus sind diese wissenschaftlichen Einteilungen alle zu verwerfen. In praktischer Beziehung hat nur eine geographische oder eine die Qualität berücksichtigende Einteilung Berechtigung.

Die Entstehung der Phosphatlagerstätten.

Die Phosphatlagerstätten lassen sich nach dem Vorhergehenden genetisch in zwei Hauptgruppen einteilen, in Phosphatlagerstätten organischer und anorganischer Entstehung.

Anorganische Phosphatlagerstätten.

I. Apatitlagerstätten.

Abbauwürdige Apatitvorkommen finden sich gangförmig in Canada, Norwegen, Schweden und Spanien; ferner als Imprägnation eines Eruptivgesteines am Cabo de Gata in Spanien.

A. Apatit als Imprägnation eines Eruptivgesteines.

Am Cabo de Gata in Spanien ist ein „Trachyt“ („Jumillit“ Rosenbusch) so reichlich mit Fluorapatit imprägniert, daß ein lokaler Abbau zur Herstellung von Düngemittel dort stattfindet. Ein kleiner Teil des Apatites mag gleichzeitig mit den Mineralbestandteilen des „Trachytes“ auskristallisiert sein. Der größte Teil verdient aber nicht die Bezeichnung einer magmatischen Ausscheidung, wie bisweilen angeführt. Er ist vielmehr jünger als sein Nebengestein. In dünnen Adern durchzieht er oft letzteres und hat den „Trachyt“ am Salbände dieser Adern stark verändert. Seine Entstehung wird daher am besten durch eine Art Fumarolentätigkeit im unmittelbaren Gefolge der „Trachyteruption“ gedeutet.

B. Apatitgänge.

Apatitgänge finden sich vor allem in Norwegen und Canada, ferner auch in

Schweden (analog Norwegen) und in Spanien (zusammen mit Phosphoriten). Die beiden Hauptvorkommen, die von Norwegen und von Canada, unterscheiden sich in erster Linie durch den Charakter ihres Apatites. Der Apatit der norwegischen Gänge ist Chlorapatit, der in Canada Fluorapatit. Die genetische Deutung beider Vorkommen ist ähnlich.

1. Die Apatitgänge Norwegens.

Die Form der Apatitlagerstätten Norwegens wird von allen Forschern übereinstimmend als Gang bezeichnet. Gleichzeitig wird der genetische Zusammenhang dieser Vorkommen mit den benachbarten Gabbros (Olivingabbro, ophitischer Olivin-Hyperit) allgemein anerkannt. Keine vollkommene Übereinstimmung herrscht über die Vorgänge bei der Gangfüllung. Betreffs der Ansichten von Lang (Lateralsekretion) und Sjögren (Auslaugung durch Meereswasser und Wiederabsatz auf Klüften) sei auf deren eigene Ausführungen verwiesen. Desgleichen betreffs der zuletzt geäußerten Ansichten von Vogt (Pneumatolyse, 1895) und von Reusch und Brögger (Absatz von Lösungen und Wechselwirkung von Gasen, 1880).

Wir selbst schließen uns größtenteils der älteren, von Brögger und Reusch (1875) aufgestellten Hypothese an. Danach erblicken wir in den norwegischen Apatitgängen pegmatitähnliche Gebilde, welche wie Eruptivgänge auf einmal in die Spalten eindringen und hier auskrystallisierten. Sie hätten sich demnach nicht innerhalb langer Zeiträume aus verdünnten Lösungen, seien sie gasförmig oder flüssig, allmählich abgesetzt.

Für die Ansicht einer pegmatitähnlichen Bildung kann vor allem Mineralkombination und Struktur angeführt werden. Unter den Mineralien findet man Magnesiaglimmer, Enstatit, Augit, Hornblende, Orthoklas, Mikroklin, Albit, Oligoklas, Titanit, Zirkon usw., — alles Mineralien, deren Entstehung in Pegmatitgängen nicht ungewöhnlich ist, die in sonstigen Gängen hydatogenen oder pneumatolytischen Ursprungs aber meist fehlen.

Betreffs der Struktur sei vor allem an sphärolithisch angeordnete Hornblenden inmitten des Ganges (Kragerö) erinnert, ferner an die Lagenstruktur der Gänge, an zum Rande senkrecht stehende Glimmer, auch an die feinkörnige Struktur der Gangmasse am Rande und an die grobkörnige in der Mitte, dann auch an Korrosionserscheinungen von Apatit und Feldspat inner-

halb der Magnetkiesmasse, an die Seltenheit der Drusen und an Übergänge in apatitführende Pegmatite.

Nach unserer Ansicht sind demnach die norwegischen Apatitgänge pegmatitähnliche Gebilde (teils linsenförmige Injektionsgänge), die genetisch und auch zeitlich aufs engste mit den benachbarten Gabbromassiven zusammenhängen. Durch Einwirken pneumatolytischer Chlorverbindungen auf den angrenzenden Gabbro wurde dieser gleichzeitig am Kontakte der Gänge in Skapolith-Hornblendefels verwandelt, wie es früher von Brögger, Vogt und anderen nachgewiesen wurde.

2. Die Apatitgänge Canadas.

Diese Vorkommen werden heute vorwiegend als Gänge bezeichnet. Von den norwegischen Gängen unterscheiden sie sich vor allem durch einen höheren Fluorgehalt, durch einen geringeren Gehalt an Chlor, Magnesia und Titansäure und durch Zunahme der Zirkonsäure. Zudem führen sie stellenweise recht viel Calcit. Ihre engen Beziehungen zu basischen Eruptivgesteinen sind oft nachzuweisen, wenn auch nicht immer so deutlich wie in Norwegen. Die Füllung der Gangspalten und der linsenartigen Hohlräume erfolgte nach unserer Ansicht in Canada ebenso wie in Norwegen durch Injektion, d. h. durch einmaliges Eindringen einer konzentrierten Lösung und nicht durch langsamen allmählichen Absatz aus verdünnter Lösung. Es müßten hier dieselben Gründe angeführt werden wie bei den norwegischen Vorkommen: Mineralkombination (Feldspat, Zirkon, Pyroxen usw.) und Struktur (Ansammeln der zuerst ausgeschiedenen Krystalle am Rande; Korrosion von Pyroxen und Titanit usw.).

Das Nebengestein wurde auch hier von den Gängen aus pneumatolytisch verändert. Teilweise wurde es skapolithisiert, wenn auch wegen eines geringeren Chlorgehaltes nur in geringem Maße, teilweise wurde es imprägniert mit Mineralien der Gangmasse, wobei sich unter anderem der sog. Leopard-Granit bildete, d. h. ein heller Granit, in dessen großmaschigen Absonderungsklüften sich dunkle Mineralien der Gangmasse ansiedelten.

3. Die Apatitgänge Schwedens.

Die Apatitgänge bei Gellivare (am Dundret) haben eine ähnliche Mineralkombination wie die südnorwegischen, hängen genetisch mit Olivingabbro zusammen und haben diesen Gabbro auch an ihrem Kontakte skapolithisiert. Für ihre Entstehung wichtig ist ihr Übergang in Pegmatite. Durch Aufnahme von viel Plagioklas und etwas Quarz verwandelt sich hier ein Hornblende-

Apatitgang allmählich in einen Pegmatitgang mit vereinzelt Apatitschnüren. Die pegmatitähnliche Entstehung der analogen süd-norwegischen Vorkommen wird durch diese Beobachtungen von neuem gestützt.

Auch die bei Kiruna auftretenden Apatitgänge sind nach Ansicht von Geijer und uns nur als magmatische Gänge zu deuten, worauf Struktur (Fluidalstruktur!) und Mineralkombination hinweisen. Diese Gänge sind jedoch von den anderen beschriebenen Vorkommen etwas verschieden. Sie hängen nicht mit Gabbro, sondern mit Keratophyren genetisch zusammen und haben meist keine grobkörnig pegmatitische, sondern mehr eine feinkörnige apatitähnliche Struktur.

II. Sonstige anorganische Phosphatlagerstätten.

Während die Apatitlagerstätten Norwegens, Canadas und Schwedens sich wohl alle bei sehr hoher Temperatur gebildet haben, ist dieses bei den anderen Phosphatlagerstätten nicht mehr der Fall.

Von diesen seien zunächst diejenigen besprochen, die ihren Phosphatgehalt nach Ansicht vieler Autoren eher anorganischen als organischen Phosphatverbindungen entlehnten. Es sind dies die Phosphatvorkommen Spaniens, der Lahn- und Dill-Gegend in Deutschland und einiger Vorkommen in Frankreich.

1. Die Phosphatvorkommen Spaniens.

Die Phosphorite Spaniens finden sich vor allem in Estremadura. Sie treten hier als Gänge und metasomatische Stöcke im Kalkstein auf, ferner als Gänge im Schiefer, als Gänge im Granit und als sekundäre Verwitterungsrückstände (Seifen) innerhalb von Kalksteinmulden. Genetisch sind am interessantesten die Phosphoritgänge im Granit, da dieselben stellenweise in Quarz-Apatitgänge übergehen. Mit den canadischen und norwegischen Vorkommen können diese Gänge wegen ihrer verschiedenen Mineralkombination und ihrer Struktur nicht verglichen werden. Es sind rein thermale Absätze, die im Kalkstein, analog wie bei den Galmeivorkommen, große metasomatische Phosphoritstöcke geschaffen haben. Die Herkunft der Thermallösungen ist in Dunkel gehüllt. Ihr Phosphatgehalt ist scheinbar anorganischer Entstehung. Ähnlich ist die Entstehung der Phosphate der Sierra Morena, wo Kalksteine metasomatisch ebenfalls in Phosphate verwandelt wurden.

Durch Verwitterung und Denudation wurden diese Phosphate im Laufe der Zeit auch abgetragen, und es konnten sich hier-

bei Gerölle und Detritusmassen von Phosphat nach Art der Bohnerze in Terrainmulden wieder ansammeln. Derartige Vorkommen wurden früher bei Aliseda z. B. abgebaut. Randlich war in den meisten Fällen der Untergrund dieser Mulden Kalkstein. Derselbe konnte dann seinerseits auch wieder durch in Lösung gegangenes Phosphat in Phosphat metasomatisch verwandelt werden. Es entstanden hierdurch tertiäre oder noch höher gliedrige Lagerstätten.

2. Die Phosphoritgänge von Quercy in Frankreich (Departement Lot usw.).

In der Umgegend von Caylus und Saint Antonin durchschwärmen zahlreiche Phosphoritgänge den dortigen Kalkstein, an wenigen Stellen finden sich die Phosphorite auch als konkretionäre Massen in einem Basalte und dessen Tuffen. Die Gänge öffnen sich bisweilen zu Höhlen. Zahlreiche gut erhaltene Knochen einer frühtertiären Fauna finden sich mit den Phosphoriten an einzelnen Stellen vereint. Die überaus gute Erhaltung der Knochen spricht gegen eine Herkunft der Phosphorsäure aus diesen. De Launay und andere Forscher nehmen daher für die Entstehung der Phosphoritgänge aufsteigende Thermen in Anspruch. Es wären nach dieser Ansicht diese Phosphorite anorganischer Entstehung.

Ein Absatz aus absteigenden Quellen, die ihren Phosphorgehalt organischer, jetzt zerstörter Materie entlehnten, erscheint uns wahrscheinlicher.

3. Die Phosphatlagerstätten der Lahn- und Dill-Gegend.

Die wichtigsten Nebengesteine der Phosphoritvorkommen der Lahn- und Dill-Gegend sind Schalsteine (zersetzte Diabase und Tuffe) sowie devonische Stringocephalenkalke. Die Phosphate treten meist im Kalkstein auf, in welchem sie metasomatisch abgesetzt wurden. In Phosphat umgewandelte Korallen sowie Pseudomorphosen von Phosphat nach Calcit und die Lagerung der Phosphate beweisen dies. Die Herkunft der phosphorsäurehaltigen Lösungen kam von oben. In der Nähe, oft sogar im direkten Hangenden der Lagerstätte findet sich äußerst zersetzter Schalstein. Auf Grund dieser Lagerung herrscht daher zurzeit vorwiegend die Ansicht, daß der Phosphorsäuregehalt der Lahn-Phosphorite diesem ursprünglich phosphorsäurehaltigen Eruptivgestein entstammt, dessen Auslaugungsprodukte sich dann im Kalkstein wieder absetzten. Es wäre demnach die Phosphor-

säure ihrer Herkunft nach anorganischer Natur, d. h. sie wäre ursprünglich in dem Apatit des Diabases und Diabastuffes enthalten gewesen.

Auffallend ist dagegen, daß in anderen Gegenden (z. B. im Harz) zersetzter Schalestein auf Kalkstein bisweilen auflagert und keine Phosphorite gebildet hat; ferner daß der Schalestein auch in manchen Gegenden der Lahm- und Dill-Gegend keinen Phosphorit im unterlagernden Kalkstein entstehen ließ, an anderen Stellen aber Phosphatlagerstätten von großer Mächtigkeit bildete, die zu dem überlagernden Schalestein in keinem rechten Verhältnis stehen.

Es dürfte daher die Frage nach der Entstehung der Lahm-Phosphorite noch nicht endgültig entschieden sein. Möglich ist es immerhin, daß Guanolager ursprünglich die Oberfläche dieser Gegend bedeckten, und daß die von diesen herabsickernden Lösungen den Kalkstein in Phosphorit umwandelten. Es würde sich hierdurch auch leichter der jetzt noch recht bedeutende, auffallend hohe Phosphorgehalt der zersetzten Schalesteine erklären. Die Phosphate hätten sich alsdann in früherer Zeit ebenso gebildet wie in der Jetztzeit die Südseephosphate. Dieser letzteren Anschauung gibt Verfasser den Vorzug.

Organische Phosphatvorkommen.

Organische Phosphatvorkommen bilden sich primär durch direkten Absatz organischer Substanz, sei es auf dem Lande, sei es unter Wasser. Diese sedimentären Phosphate können später wieder aufgelöst und von neuem abgesetzt werden, wobei metasomatische Bildungen (meist Verdrängung von Kalkstein), gangförmige Bildungen und auch Quellsinter-Phosphate entstehen.

1. Organische Phosphate sedimentärer (primärer) Entstehung.

a) Bildungen des Festlandes.

Unter den organischen Phosphat-Anhäufungen des Festlandes sind zunächst die gewaltigen Knochenanhäufungen in manchen Höhlen zu nennen, die ihres Phosphatgehaltes wegen oft ausgebeutet wurden. Andere Anhäufungen von Knochen, welche bisweilen vorkommen, haben für die Praxis keine Bedeutung (Zusammentreiben und Sterben gewaltiger Tiermengen durch Überschwemmungen, Steppenbrände, vulkanische Eruptionen (z. B. Java) und anderes).

Als weitere Quelle phosphathaltiger Substanzen muß der Guano erwähnt werden. Er bildet sich in regenarmen Gegenden

durch Anhäufung von Tierexkrementen und Tierkadavern. Den größten Teil des Guanos liefern Seevögel (vor allem Pelikane), daneben aber auch andere Seetiere (Seelöwen, Seehunde) und mitunter sogar Fledermäuse (Fledermausguano). Zur Erhaltung der Guanolager ist ein regenloses Klima erforderlich. Ein warmes Klima mit Niederschlägen oder Meeresüberflutungen zersetzt dagegen die abgelagerten organischen Substanzen sehr schnell. Ein Teil der sich hierbei bildenden Zersetzungsprodukte, wie kohlen-saures Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, entweicht in die Luft, ein anderer Teil entschwindet in Form löslicher Salze (Alkalisalze), während nur die schwerer löslichen Substanzen, wie vor allem der phosphorsaure Kalk, zurückbleiben. So enthält ein ganz zersetzter Guano einer vulkanischen Insel, die nur aus Lava und Bimsstein und keiner Spur von Kalkstein bestand, nach H. Voß folgende Bestandteile:

Feuchtigkeit (Verlust bei 100° C)	1,72
Organische Substanz, Konstitutionswasser kein Stickstoff	5,42
Phosphorsäure	39,15
85,47 Proz. Tricalciumphosphat	
Kalk	40,62
Alkalische Salze, Magnesia usw.	5,69
kein Kali	
Unlösliche kieselige Substanz	7,40
	<hr/>
	100,00

Dieses Produkt enthielt neben Tricalciumphosphat auch Bicalciumphosphat. H. Voß versuchte diesen Prozeß der Natur auch künstlich durch Waschen und Verbrennen von Guano nachzumachen. Er ging hierbei aus von einem Guano folgender Zusammensetzung:

Feuchtigkeit (Verlust bei 100° C)	21,44
Organische Substanz, Ammoniumsalsze, Konstitution-wasser	40,46
(darunter 9,76 N = 11,85 NH ₃)	
Phosphorsäure	13,98
(entspr. 30,52 Proz. Tricalciumphosphat)	
Kalk	12,38
Alkalische Salze, Magnesia usw.	9,79
(darunter 2,83 Proz. Kali)	
Unlösliche kieselige Substanz	1,95
	<hr/>
	100,00

und erhielt durch Waschen und Verbrennen:

Feuchtigkeit	0,02	0,35
Organische Substanz	0,70	3,10
Tricalciumphosphat	53,57	49,07*)
Bicalciumphosphat	23,39	23,31
Magnesiaphosphat	4,95	3,30
Eisen und Tonerdephosphat	6,15	7,60
Alkalien	5,18	7,51
Unlösliche kieselige Substanz	6,04	5,76
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

*) Entsprechend 95,86 bzw. 90,42 Tricalciumphosphat = 43,91 bzw. 41,42 Proz. P₂O₅.

Durch Oxydation und Auslaugung von Guano können also Phosphate entstehen. —

Abbauwürdige Lagerstätten erfordern zu ihrer Bildung aber noch einen Untergrund aus Kalkstein, mit welchem sich die löslichen Phosphatverbindungen zu unlöslichem Tricalciumphosphat umsetzen können. Die Übergangsglieder zwischen Guano und Phosphat kann man als Phosphat-Guano und Guano-Phosphat bezeichnen. Eine scharfe Grenze zwischen ihnen besteht naturgemäß nicht.

b) Bildungen unter Wasser.

Zahlreiche Organismen des Meeres enthalten in nicht unbeträchtlicher Menge phosphorsauren Kalk. Es sei hier vor allem an Fische und Krebse erinnert. Durch spätere Verwesung und Auflösung dieser Organismen gelangt der phosphorsaure Kalk ins Wasser, löst sich hier auf und kann gleichzeitig mit den Sedimenten wieder ausfallen und sich am Boden des Meeres absetzen. Infolgedessen finden wir auch am Grunde der heutigen tiefen Ozeane öfter Phosphatknollen. Als bekanntes Beispiel dieser Art werden gewöhnlich Phosphatknollen angeführt, welche die Challenger-Expedition am Kap der guten Hoffnung aus 570 m Tiefe fischte.

Vertrauter sind uns aber Phosphatknollen aus den Ablagerungen früherer Meere, d. h. aus jetzigen Sedimentgesteinen.

Diese phosphatführenden Sedimentgesteine können petrographisch einen ganz verschiedenen Charakter besitzen. Wir kennen Phosphatknollen innerhalb von Sandsteinen, Tonschiefern und Kalksteinen. Die Natur dieses Nebengesteins erlaubt uns sogar häufig näheren Einblick in die Bildungsgeschichte der Phosphate. So zeigt sie uns, daß die nötigen Voraussetzungen zur Phosphatbildung sowohl in der Tiefsee als auch im seichten Wasser an der Küste gegeben sind.

Als Beispiel einer Tiefseebildung müssen vor allem die tertiären Phosphate von Malta genannt sein. Dieselben haben sich gleichzeitig mit dem sie umgebenden Kalkstein gebildet. Da dieser Kalkstein aber Globigerinenkalkstein¹⁾ und infolgedessen nach der herrschenden Ansicht eine Tiefseebildung ist, so müssen auch die gleichzeitig entstandenen Phosphate als Tiefseebildung gedeutet werden.

Phosphatknollen in Tonschiefern und Schiefer-ton finden sich, besonders in unabbauwürdiger Menge, äußerst weit verbreitet. Es seien hier nur die obersilurischen Schiefer des Vogtlandes, die untercambrischen Schiefer Schwedens, die Ekka-Schiefer Natal

und die paläozoischen Schiefer Ontarios (Canada) genannt. Der Phosphatgehalt dieser Schiefer ist primär, wie genaue Untersuchungen ergeben haben. Die Konzentration des Phosphatgehaltes zu Phosphatknollen erfolgte teilweise aber erst nach Ablagerung des jetzigen Schiefermaterials, wenn auch gewiß nicht sehr viel später, wie man wenigstens aus Untersuchungen von Kruft an den Schiefen des Vogtlandes schließen kann. Nach diesen Forschungen enthalten die obersilurischen Sedimente im Vogtland auffallenderweise dort Phosphorsäure, wo Knollen fehlen, während in der Umgebung der Phosphatknollen die Schiefer keine Phosphorsäure führen. Die früher dort sicher auch vorhandene Phosphorsäure hat sich in den jetzigen Knollen konzentriert. Als Mittelpunkt dieser Konzentration diente meist ein Fossil, das gleichsam anziehend auf die fein verteilte Phosphorsäure wirkte.

Von abbauwürdigen Phosphatknollen in Tonschiefern seien als Beispiel die devonischen Vorkommen aus Tennessee genannt. Dieselben sind jedoch nur dort abbauwürdig, wo sie mit den reicheren schwarzen Phosphatschichten eng verknüpft auftreten.

Unter besonders günstigen Umständen konnten sich in flachen seichten Meeresbecken abbauwürdige phosphatreiche Sedimente ohne Phosphatknollenkonzentrationen bilden. Es konnte dies geschehen durch Verwesung einer in diesen Meeren lebenden reichen Tierwelt und durch Erhaltung und Niederschlag der hierbei in Lösung gehenden Phosphorsäure, zudem auch durch Anhäufen phosphorhaltiger Skeletteile (Knochen, Zähne, Krebspanzer). Auf diese Weise haben sich die wichtigen devonischen Phosphatschichten Tennessees und die untersilurischen Phosphatschichten von Arkansas gebildet.

Auch die Phosphatvorkommen von Tunis und Algier erweisen sich als primäre sedimentäre Ablagerungen innerhalb eines flachen Meeresbeckens. Diese Ablagerungen erfolgten hier zu Beginn der Tertiärzeit, im untersten und mittleren Eocän. Bohrlöcher im Untergrund und Austerbänke in den jetzigen Phosphatschichten weisen auf die Nähe einer Küste bei Bildung dieser Lager hin, während Knochenreste, Koprolithe, Fischzähne und Muschelschalen die überaus reiche Tierwelt verraten, die sich damals in diesen Gewässern tummelte. Die Phosphorsäure dieser Schichten ist teilweise bereits als Tricalciumphosphat (Knochen, Zähne!) abgelagert, teilweise wohl auch erst als Ammoniumphosphat (Zersetzungsprodukt der Tierkörper) in Lösung gegangen und in Berührung mit kohlen-saurem Kalk als phosphorsaurer Kalk dann wieder ausgefällt.

¹⁾ Globigerinen finden sich in ungeheurer Menge im Tiefseeschlamm der heutigen Ozeane.

An einzelnen Stellen, z. B. in der Gegend von Souk-Arras und Gelma, finden sich mit dem Phosphat zusammen Lagen von Gips, Strontianitknollen und alkalische Salze. Es deutet dieses auf zeitweise Abschnürung des betreffenden Wasserbeckens vom Weltmeere hin, wobei das eingeschlossene Meereswasser unter entsprechenden Klimabedingungen eindunsten und sich konzentrieren konnte.

9 Millionen Tonnen Guano. Die Zersetzungs-Übergänge zwischen Guano und Phosphat bei Kalkuntergrund, die je nach ihrem Stickstoff- und Phosphorgehalt als Phosphat-Guano oder Guano-Phosphat bezeichnet werden können, treffen wir noch jetzt an mehreren Stellen der Südsee an. Die chemische Natur dieser Übergänge ist ersichtlich aus folgenden Analysen (nach H. Voß):

	Peru-Guano				Phosphat-Guano und Guano-Phosphat			Phosphat	
	Neue Ablagerungen		Alte Ablagerungen		5. Seychelles	6. Maldon	7. Arbrothlos	8. Ocean	9. Nauru
	1. Ballastas	2. Majorca	3. Lobos de Afuera	4. Tortugas					
1. Feuchtigkeit (Verlust bei 100° C) . . .	17,11	21,44	14,43	12,50	18,92	5,62	6,30	3,60	3,74
2. Organische Substanz, Ammoniumsalze, Konstitutionswasser	37,56	40,46	9,65	13,35	10,23	4,65	9,10	1,72	2,30
3. Phosphorsäure	11,60	13,98	30,35	28,24	28,71	33,02	30,65	38,00	37,35
4. Kalk	10,26	12,38	30,49	25,03	36,98	47,43	41,21	50,78	49,72
5. Alkalische Salze, Magnesia usw. . . .	9,31	9,79	7,03	18,53	5,07	9,19	8,89	5,76	6,30
6. Unlösliche kieselige Substanz	14,16	1,95	8,05	2,35	0,09	0,09	3,85	0,14	0,59
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2. enthaltend Stickstoff	9,63	9,76	1,79	2,53	0,55	—	0,47	—	—
= entsprechend Ammoniak	11,69	11,85	2,17	3,08	0,67	—	0,57	—	—
3. entsprechend Tricalciumphosphat . . .	25,32	30,52	66,26	61,65	62,73	72,08	66,91	82,96	81,61
5. enthaltend Kali	2,32	2,83	1,10	4,89	—	—	—	—	—

Auch die primären Phosphatkalke von Orville und Beauval in Nordfrankreich haben sich zur oberen Kreidezeit (Senon) in ähnlicher Weise gebildet. Austernschalen, Höhlungen von Bohrmuscheln und Schottermassen weisen auch hier auf die Nähe alter Küsten. Die Ablagerungsbecken sind hier zu denken als seichte kleine Wannen, die nach Art von Lagunen ihren Zusammenhang mit dem offenen Meere oft verloren.

Wie in Wasserbecken mit tonigem oder kalkigem Meeresschlamm, so konnte sich Phosphorsäure auch auf sandigem Meeresboden niederschlagen. So entstanden die glaukonitischen Sandsteine und die Phosphorite Norddeutschlands und anderer Länder. Letztere bestehen häufig nur aus Sand, der durch phosphorsauren Kalk verkittet wird. Diese meist knolligen Gebilde sind oft unter dem falschen Namen „Koprolith“ in den Handel gekommen.

2. *Phosphate, entstanden durch chemische Umlagerung ursprünglich sedimentär abgesetzter organischer Phosphate.*

a) Phosphate, welche auf ehemalige Guanolager zurückzuführen sind.

Phosphorreiche Vogelexkremeute können sich auf gewissen Inseln in großer Mächtigkeit ansammeln. So lieferten die Chinchas-Inseln in Peru allein innerhalb 20 Jahren

Bei vielen Phosphatvorkommen, wo heute keine Reste von Guano mehr erhalten sind, kann man trotzdem ziemlich sicher auf das frühere Vorhandensein von Guanomassen als auf die ursprüngliche Quelle des Phosphorgehaltes schließen. Dies gilt vor allem von vielen Vorkommen der Südsee, wie von den dortigen großen Phosphatinseln Nauru und Ozean-Inland. Diese Inseln bestehen nur aus Korallenkalk. Eruptivgesteine oder krystalline Schiefer, denen ein fein verteilter Phosphorgehalt entzogen sein könnte, fehlen vollkommen. In ähnlicher Weise ist auch die Entstehung der rezenten Phosphatvorkommen Westindiens (Curaçao, Aruba, Sombrero usw.) zu erklären. ferner die der tertiären „Hard-Rock-Phosphate“ von Florida und vielleicht auch die der Phosphorite unserer Lahn- und Dill-Gegend in Deutschland, deren Phosphorgehalt allerdings von vielen Forschern noch für anorganisch (Auslaugung aus Schalsteinen) erklärt wird.

Der Absatz des phosphorsauren Kalkes in allen diesen aus Guano entstandenen Ablagerungen erfolgte auf zweierlei Wegen. Erstens durch direkten Absatz aus Lösungen, wahrscheinlich durch Mischung phosphorsäurehaltiger Lösung mit einer solchen, die Calciumcarbonat enthielt. Durch diesen Absatz bildeten sich reguläre Sedimente in Hohlräumen, gebänderte Ausfüllungen von Spalten und Phosphatstalaktiten

Sodann fand aber auch eine metasomatische Verdrängung im Korallenkalk oder sonstigen Kalkstein statt. Es wurde hierbei Calciumcarbonat durch Tricalciumphosphat ersetzt. Derartige Verdrängungen zeigen sich am deutlichsten in Pseudomorphosen von Phosphat nach Calcitkrystallen sowie in den Phosphatversteinerungen, die man zahlreich in den verschiedensten Phosphatlagerstätten antrifft.

b) Chemisch umgelagerte Phosphate ursprünglich marin-sedimentärer Entstehung.

Wie der Phosphorsäuregehalt der Guanolager, so kann auch der Phosphorsäuregehalt aller übrigen Phosphatlagerstätten sich umlagern und unter Umständen neue abbauwürdige Phosphatlagerstätten bilden.

Ein derartiges Wandern der Phosphorsäure erblickt man im kleinen an beinahe allen Phosphatlagerstätten. In etwas größerem Stile kennt man diese Erscheinung z. B. in Tennessee, wo in den dortigen devonischen Phosphatschichten Phosphorsäure von Quellen gelöst und an anderen Stellen wieder als Tricalciumphosphat abgesetzt wurde. So entstand durch Thermal-Metasomatose eines carbonischen Kalksteins in Tennessee der sog. weiße „Stony-Phosphate“, während an anderen Stellen desselben Landes, wo warme Quellen zwischen Feuersteinen zutage austraten (z. B. bei Linden in Tennessee), sich travertinähnliche Phosphattuffe bildeten. An noch anderen Stellen Tennessees konnten diese phosphathaltigen Gewässer abbauwürdige gebänderte Phosphate am Boden großer Höhlen im dortigen silurischen Kalkstein schaffen.

Auf Auslaugung und darauffolgende Konzentration eines ursprünglich fein verteilten Phosphorgehaltes werden auch die Lagerstätten Belgiens größtenteils zurückgeführt. Man nimmt hier an, daß phosphorsaurer Kalk in geringen Spuren (1 Proz.) in Kalksteinschichten der Kreide vorhanden war. Durch Verwitterung, Zersetzung und Auflösung des Kreidekalkes reicherte sich derselbe als schwerer löslicher Teil mechanisch immer mehr an und setzte sich dann auch chemisch in den unterlagernden Kalksteinbänken als reichere Schicht wieder ab.

Diese Umlagerung der Phosphate ist nur ermöglicht durch eine gewisse, wenn auch sehr geringe Löslichkeit des Tricalciumphosphates. Dieselbe ist nach Bischof in kohlenensäurehaltigem Wasser bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur folgende:

Name des Phosphates	Anzahl der mit Kohlensäuregas gesättigten Teile Wasser, welche nötig sind, um 1 Teil Phosphat zu lösen
1. Apatit	393 000
2. Apatit, nach starkem Schütteln	96 570
3. Künstlich dargestellter basisch phosphorsaurer Kalk, wie er durch Fällen erhalten wird	1 102
4. Dasselbe wie 3, nur vorher getrocknet	5 432
5. Dasselbe wie 4, vorher stark gegläht	13 115
6. Frische Ochsenknochen	4 610

Bei den Umlagerungen braucht sich die Phosphorsäure aber nicht immer als Calciumphosphat wieder abzusetzen. Sie kann dies auch in der Form des Aluminiumphosphates tun. So entstanden in den weißen Tonen bei Mount Holly Springs in Pennsylvania Wavellitablagerungen ($<HO Al>_3 P_2O_6 + 5 H_2O$), die ihres Phosphorgehaltes wegen auch abgebaut werden.

3. Phosphatlagerstätten, entstanden durch mechanische Umlagerung ursprünglich sedimentär abgesetzter organischer Phosphate.

Mechanisch umgelagerte und konzentrierte Phosphate als Relikte der Verwitterung phosphathaltiger Gesteine hatten wir soeben aus den Lagerstätten Belgiens erwähnt. Andere Verwitterungsresidua wurden früher schon aus Spanien genannt, wo Phosphatgerölle ähnlich wie Bohnerze, in Terrainmulden angehäuft sind und auch abgebaut wurden. Als derartige mechanische Konzentrationsprodukte phosphatführender Kalkschichten (Senon) sind auch die bekannten phosphatführenden Sande Nordfrankreichs anzusehen.

Volkswirtschaftlich am wichtigsten sind unter den mechanisch umgelagerten Phosphaten die Pebble-Phosphate in Florida, sowohl die Land-Pebble als auch die River-Pebble. Ähnlich steht es mit den entsprechenden Bildungen in Carolina.

Die tertiären Phosphatlagerstätten Englands sind ebenfalls mechanisch umgelagerte Phosphate. Desgleichen die betreffenden Ablagerungen der englischen Kreide (z. B. bei Ely). Die abgerollte Form der Phosphate und das Anhaften zahlreicher Muscheln (*Plicatula*) auf den Phosphatknollen von Ely beweist hier die sekundäre Lagerstätte.

Auch die Phosphate Podoliens werden auf sekundärer Lagerstätte abgebaut. Sie

haben jetzt die Form einer Kugel (Kinds-
kopfgroße) und lagern vor allem im Cenoman.
Ihre Heimat ist aber die tieferliegende Silur-
formation, in deren Schiefeln unregelmäßig
begrenzte Phosphatkonkretionen eingeschlossen
sind. Diese Phosphate wurden erst durch
natürliche Aufbereitung und Wiederabsatz
in der jüngeren Cenomanzeit abbauwürdig.

Die Phosphate der Südseeinseln sind
zum Teil ebenfalls mechanisch aufbereitet,
zerkleinert, abgesetzt und wieder durch
phosphorsauren Kalk verkittet. Dieser sek-
undäre Phosphatfels kann dann noch einmal
mechanisch umgelagert und wiederum verk-
kittet werden, welcher Prozess sich auch noch
öfter wiederholen kann. Es ist dies vor
allem eine Folge der Niveauschwankungen
dieser Koralleninseln. Als interessante Er-

scheinung während der ersten Umlagerung
dieser Phosphate darf die Bildung typisch-
oolithischer Strukturen gelten, welche vor
allem durch fortwährende Bewegung der feinen
Phosphatsande infolge Wellenschlags, Ebbe
und Flut usw. zustande kam. Durch diese
Bewegungen konnten stellenweise sogar die
Phosphatrümpfer in ihrem Behälter nach
Schwere und Größe wie in einem Setzkasten
sortiert werden. Meist liegen jedoch auch
diese sekundären Phosphate wirt durchein-
ander. —

Aus dieser Übersicht ersieht man, daß
die wichtigsten Phosphatlagerstätten alle
organischer Entstehung sind, und daß bei
ihrer Bildung Umsetzungen und Kon-
zentrationprozesse eine wichtige Rolle
spielten.