

III. Ueber Phosphatkugeln aus Kreide-Schichten in Russisch-Podolien.

Von Professor A. Alth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1869.)

Unter den in verschiedenen Gesteinen vorkommenden, fremdartigen Concretionen, welche schon von jeher die Aufmerksamkeit der Lithologen erweckten, gehören die Phosphatknollen offenbar zu denjenigen, die diese Aufmerksamkeit im höchsten Grade verdienen, und dies nicht nur wegen der Schwierigkeit, ihre Bildung in vielen Fällen zu erklären, sondern auch wegen ihrer ökonomischen Bedeutung.

Diese Umstände werden mich entschuldigen, wenn ich die Aufmerksamkeit hier auf ein derartiges Vorkommen lenke, wenn auch dasselbe ausserhalb der Grenzen der Monarchie gelegen ist.

Ich meine die vorherrschend aus phosphorsaurem Kalke bestehenden Kugeln, welche in überaus grosser Menge die Gehänge der tief eingeschnittenen Thäler des Dniester und der in denselben mündenden Ladawa in Russisch-Podolien bedecken.

Die erste kurze Notiz darüber gab, meines Wissens, Baumer, der in seinem Aufsatz: Mineralogische Bemerkungen über Podolien und die Moldau (in den Schriften der russ. kais. Gesellschaft für die gesammte Mineralogie zu St. Petersburg, I. Bd., 2. Abth., Petersburg 1842) p. 164 hierüber Folgendes sagt: „Man findet hin und wieder eine Art Kugeln aus mit Thon vermischem Kalkstein von braunschwarzer Farbe, ungefähr von der Grösse einer 8—12pfündigen Kanonenkugel. Das Gefüge ist concentrisch strahlig; auch Kugeln von strahligem Eisenkies liegen hie und da in der Opoka zerstreut.“

Ausführlicher sind die Nachrichten, welche wir dem um die Geologie und besonders die Paläontologie Russlands hochverdienten Eichwald verdanken, der in seinem Werke: Naturhistorische Skizze von Lithauen, Volhynien und Podolien (Wilna 1830) pag. 28 hierüber Folgendes sagt: „Ungefähr 18 Werst nördlich von Mohilew bemerkt man ein eben so ausgezeichnetes Kreidelager bei Ladawa, am Ufer des Dniester. In der Tiefe folgen Grauwacke, Thonschiefer, Mergelschiefer und Kalkstein aufeinander, bis endlich auf der letzten kaum zwei Fuss mächtigen, sehr blättrigen Thonschieferschicht mit einigen Gypskristallen, ein ziemlich hartes Mergel-Conglomerat in einem Lager von mehrere Klaffer zu Tage ansteht; sein Gefüge ist ziemlich fest, es zerfällt daher nicht im Wasser,

stösst aber einzelne kleine Bläschen aus, braust nicht mit Säuren, sondern diese ziehen sich in ihn, wie in einen Thon hinein, es ist von kleinen Kieselkörnern durchsetzt, die schwärzlich, braunroth, ja grünlich, wie Pistazitkörner erscheinen; ausserdem finden sich reine Thonausscheidungen mit blättrigem Gefüge in ihm, und zwischen ihnen oft Fasergyps oder zahlreiche Gypskrystalle in dünnen Lagen auf Drüsenräumen. Die ganze Masse durchsetzen aber eine grosse Menge Kieselgeschiebe, die meist klein, selten bohnergross, und von braunrother oder schwärzlicher Farbe sind; ihnen zugesellt, finden sich endlich weit grössere, sehr feste, äusserlich ganz glatte Mergelkugeln, die meist zwei Zoll im Durchmesser, oft jedoch die Grösse eines Kindskopfes erreichen; sie sind meist vollkommen rund, seltener etwas plattgedrückt und ziemlich schwer, so dass man sie für metallisch halten sollte; ihr Gefüge erscheint im Innern blättrigstrahlig, doch so fest, dass man nur in der Mitte, wo jede Kugel hohl erscheint, diese Blätterbildung erkennt; die Farbe der Bruchfläche ist schwärzlichgrau, auf dem Strich wird sie weiss und etwas glänzend, nach dem Rande hin aber fein weissgestreift; diese weissen Streifen zeigen alsdann die Grenzen der einzelnen Strahlenblätter an; nach dem Mittelpunkt hin stehen sie von einander ab und enthalten zwischen sich sowohl, als auch in der mittleren Höhlung selbst, bald rostbraunen, bald braunschwarzen Brauneisenrahm, der als erdiger Anflug die Oberfläche der Strahlenblätter deckt, er färbt etwas ab und zeigt mit Säuren alle Charaktere eines Eisenoxydes; zuweilen wird seine Farbe bläulichschwarz, und seine äussere Gestalt erscheint knollig eierförmig, so dass er alsdann dem Schwarzeisenstein sich annähert. Erst auf diesem thonigen Conglomerat ruht das mächtige Kreidelager etc.“

Wenn auch Eichwald hier von Mergelkugeln spricht, so zeigt doch eine Vergleichung mit den vorliegenden Exemplaren und mit der unten folgenden näheren Beschreibung derselben, dass er nur eben diese Kugeln meint, welche den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung bilden. Ueber das Alter der Lagerstätte dieser Kugeln lässt uns Eichwald im Dunkeln, da er dieselben nur als zwischen Uebergangskalk und Kreide liegend bezeichnet, so dass man sie sowohl zu der einen, als auch zu der andern dieser beiden Formationen zählen könnte.

Blöde rechnet dieselbe wirklich zur Uebergangsformation, indem er ¹⁾ sagt: „Von fremdartigen Vorkommnissen dieser Formation erringt nur eine, noch problematische Mineralsubstanz, das besondere Interesse, die in vollkommenen Kugeln, von Flintenkugeln- bis Kopf-Grösse gestaltet ist, und an einigen Orten in bedeutender Frequenz im Thon- und Grauwacken-Schiefer vorkommt. Näheres darüber hoffe ich später mittheilen zu können.“

Mir ist nicht bekannt, ob Blöde irgendwo wirklich nähere Aufschlüsse über diese Kugeln und deren Vorkommen gegeben hat; Eichwald's Beschreibung der Lagerstätte aber, und das was ich sonst hierüber vernommen (denn selbst habe ich den Ort nicht gesehen), lässt mich nicht zweifeln, dass wir es hier nicht mit Schichten der Uebergangsfor-

¹⁾ Beiträge zur Geologie des südlichen Russlands. L e o n h. Jahrb. für Mineralogie 1841, pag. 516.

mation, sondern mit einem unteren Gliede der Kreidebildung zu thun haben. Ausser den oben citirten Angaben Eichwald's und Blöde's sind mir über das Vorkommen dieser Kugeln folgende Details bekannt geworden: Nach mündlichen Mittheilungen des gegenwärtig in Krakau wohnenden Herrn Dr. Alexander Kremer, der mehrere Jahre als praktischer Arzt in Kamieniec podolski lebte, und daher vielfach Gelegenheit hatte das Vorkommen dieser Kugeln zu sehen, finden sich dieselben im Uszycer Bezirke in Russisch-Podolien an vielen Orten, und zwar: beim Städtchen Kalusz (nicht Kalusz), bei Mińkowce, Dzwidzówka, Chrepciw, Gruszka und Sokalce. Das Thal des Dniester's und die Thäler seiner Nebenflüsse zeigen hier denselben Charakter, welcher dem ganzen Mittellaufe des Dniester's von Nizniow abwärts bis zu den Stromschnellen von Jampol bei Mohilew eigen ist. — Es sind tief eingeschnittene, gewundene Schluchten, in welchen der concave Thalrand gewöhnlich fast senkrechte mauerähnliche Wände zeigt, während die convexe Seite jeder Biegung mehr weniger sanft zum Flusse abfällt. Diese manchmal terrassenähnlichen Abhänge sind jedoch keineswegs das Resultat von Anschwemmungen, sondern die Folge einer allmählig tiefer gehenden Auswaschung des Thales, wobei der Fluss immer mehr nach der concaven Seite des Thalrandes hingedrängt wurde. Auch an dieser steilen Seite dauert die mauerähnliche Bildung gewöhnlich nur so lang, als die Abhänge von den silurischen Kalksteinen und Schiefeln gebildet werden; höher hinauf, im Bereiche der Kreide- und noch mehr der Tertiär-Bildungen dagegen, treten mehr gerundete Abhänge auf.

Anders wieder gestalten sich die Thäler dort, wo die paläozoischen Schichten aus leicht verwitternden Mergel-Schieferlagen mit dünnen Zwischenlagen von Kalkstein, die Schichten der Kreideformation dagegen aus festen Gesteinen bestehen. Hier nämlich zeigt der untere Theil des Thales ziemlich stark geneigte, mit verwittertem Schiefer und oft sehr zahlreichen aus demselben herausgewitterten Petrefacten bedeckte Lehnen, aus welchen die Schichten der unteren Kreideformation mauerähnlich hervorragen.

An den oben angeführten Orten des Uszycer Bezirkes liegt unter der Dammerde zu oberst eine mehr weniger mächtige Lage von Lehm, darunter ein muschelreicher Tertiärkalk, dessen untere Lagen mehr rogensteinartig werden; dann folgt Kreide, und unter derselben, oder wo sie fehlt, unmittelbar unter den Tertiärbildungen, liegen grüne, der Kreideformation angehörige Sandsteine, voll kleiner abgerundeter schwarzer Kiesel, welche Sandsteine manchmal so mürbe sind, dass sie fast als lockere Sande oder reine Glaukonitlagen auftreten, und grüne Schiefer; oft 8 bis 10 Klafter mächtig, und in diesen Schiefeln sollen nach Dr. Kremer die erwähnten Phosphatkugeln sein. An andern Orten wieder liegen dieselben an secundärer Lagerstätte in einem braunen, die Spalten der Kreide ausfüllenden Thone, oder bedecken die Gehänge des Thales.

Berücksichtigen wir diese verschiedenen Angaben über das Vorkommen der Phosphatkugeln, so erscheinen die Angaben Eichwald's noch immer als die genauesten, mit grösster Bestimmtheit ausgesprochenen, und da sie von einem Fachmann herrühren, so können sie allein als Grundlage für die Altersbestimmung dienen.

Eichwald citirt aus diesen Schichten keine Versteinerungen, es können uns daher nur die allgemeinen geognostischen Verhältnisse und die Aehnlichkeit mit andern benachbarten Bildungen bei dieser Altersbestimmung leiten.

Wie bekannt fehlen im östlichen Galizien, in Podolien alle Zwischenglieder zwischen den paläozoischen Bildungen und der Kreideformation. Die ersteren reichen nur im westlichen Theile des Zaleszczyker und im Kolomeaer Kreise Galiziens bis in die devonischen rothen Sandsteine hinauf; weiter nach Osten sind nur die darunterliegenden Kalksteine, Schieferthone und Mergelschiefer entwickelt, deren bekannte Versteinerungen für obersilurische Bildungen sprechen. Darunter liegen in Podolien noch andre Sandsteine und Thonschiefer, aus welchen bisher keine organischen Reste bekannt sind. Die Kreidebildung vertritt einerseits die obere weisse Kreide mit Feuersteinen, deren Aequivalent der Kreidemergel von Lemberg bildet, andererseits aber tiefer liegende turonische Bildungen, die uns hier zunächst interessiren.

In den östlichen Theilen des Zaleszczyker Kreises und der nördlichen Bukowina bis an die russische Grenze hin, sind es eben grüne sandige Schichten, mit einer Unzahl kleiner glänzender Geschiebe von meist schwarzem Horn- oder Feuerstein, dann mit grösseren theils knollen-, theils mehr lagenförmigen Kieselconcretionen, die gewöhnlich sehr reich an verkieselten Schalen einer *Exogyra* sind, die der *Exogyra columba* sehr ähnlich ist, stets aber kleiner bleibt als diese. Ausserdem finden sich kleine undeutliche Korallen und kleine Fischzähne.

Diese Schichten entsprechen ganz der oben angeführten Beschreibung Eichwald's, auch sind dieselben Schichten mit Exogyren von vielen Orten von Russisch-Podolien bekannt. Die phosphatführenden Schichten Podoliens sind nach allen Angaben grün, sie enthalten nach Eichwald eine grosse Menge kleiner Kieselkörner, und überdies kleine, selten bohngrosse, braunrothe und schwärzliche Kieselknollen, sie liegen endlich zwischen der weissen Kreide und den paläozoischen Schichten. Diese letzteren haben nirgends in Galizien einen solchen conglomeratartigen Charakter, nirgends führen sie ähnliche Kieselkörner und Kieselgeschiebe. Ich kann daher auch die Schichten mit Phosphatkugeln nicht, wie Blöde meint, zu den paläozoischen Schichten, sondern muss sie zu den chloritischen Kreide-, den turonischen Bildungen rechnen, und dies umsomehr, als fast alle bisher bekannten Fundorte von Phosphatknollen eben dieser Formation angehören.

So liegt bei Kursk in Russland zwischen den untersten Bänken der weissen Kreide und einem gelben mit grünen Körnern untermischten Sande, ein eisenschüssig sandsteinartiges hartes Gestein, mit Austernschalen und Haifischzähnen, welches zu 60 Perc. in Säuren auflöslich ist, und nach Klaus 30 Perc. phosphorsauren Kalk, 8 Perc. kohlen-sauren Kalk und 5 Perc. Fluorcalcium enthält.

Dieselbe Schicht, welche oft nur wenige Zoll und höchstens 1½ Fuss mächtig ist, zeigt sich auch an der Weduga unweit Woronesch, und ist überhaupt längs des ganzen Nordrandes des russischen Kreidebassins auf einer Strecke von 800 Wersten bekannt. Bei Woronesch besteht dieses Gestein nach Chodnew aus 40-98 Perc. unlöslicher Theile, 2-82 Perc. Verlust, 1-12 Perc. Schwefel, der aus Eisenkiestheilchen stammt, 23-98

Perc. kohlsaurem Kalk und 31·10 Perc. phosphorsaurem Kalk, Thonerde und Eisenoxyd ¹⁾).

Ebenso gehören auch die Phosphatschichten der Pays de Brays und Boulonnaix in Frankreich, von Follstone, Wardour, Guidford und Farnham, von Sandy, in Bedfordshire und bei Upware in Cambridgeshire in England den turonischen Bildungen an.

Nur der Phosphorit in Nassau scheint eine Ausnahme zu bilden und gegenwärtig auf tertiärer Lagerstätte sich zu befinden. Es ist dies aber nicht seine ursprüngliche Lagerstätte, da er unregelmässige, oft deutlich gerollte Concretionen in einem Thone bildet, welcher Spalten in den dortigen devonischen Gebilden ausfüllt.

Nach diesen Bemerkungen, über das wahrscheinliche Alter der podolischen Phosphatkugeln, gehe ich auf eine nähere Beschreibung derselben über, da dieselben manche Eigenthümlichkeit zeigen, die sie vor allen andern ähnlichen Gebilden auszeichnet.

Alle bis jetzt bekannten Phosphatknollen sind entweder wirkliche Koprolithen, oder es sind unförmliche Knollen ohne bestimmter Form, oft mit deutlichen Zeichen eines Gerolltseins und ohne bestimmter innerer Structur. Anders verhält sich das podolische Gebilde, hier haben wir es meistens mit mehr weniger regelmässigen Kugeln zu thun, die im Innern eine deutliche, strahlig blättrige Structur zeigen. Diese Structur und die im Innern stets vorhandenen Sprünge, welche, im Centro am weitesten, nach der Peripherie stets enger werden und ganz verschwinden, beweisen, dass wir es hier mit wirklichen, an Ort und Stelle gebildeten Concretionen zu thun haben, mit Bildungen, ähnlich den häufig vorkommenden Schwefelkieskugeln, den Feuerstein- und Menilitknollen. An der Oberfläche sind sie gewöhnlich glatt, schwärzlichgrau oder bräunlich, manchmal mit rostgelben Flecken, und blättern sich öfters wie Schieferthon ab. Im Innern sind sie ebenfalls schwärzlichgrau, nach der Oberfläche zu gewöhnlich dunkler. Das Gefüge ist sehr fein strahlig blättrig. Die Blättchen kreuzen sich federartig und berühren sich entweder unmittelbar oder sind durch feine, lineare Zwischenräume getrennt. Diese Zwischenräume sind bald leer, bald mit einer weissen erdigen Substanz oder mit krystallinischen Kalkspath ausgefüllt, in andern Kugeln ist diese Ausfüllung ein braunschwarzes Pulver. Besonders schön zeigt sich diese Structur in einem dünngeschliffenen Blättchen, solche Blättchen sind gelbbraun, fast ganz von feinen federartig sich kreuzenden Fasern gebildet, und erinnern an manche Algen. Zerstreut liegen schwarze, unregelmässige kleine Flecken, die stellenweise bräunlichroth durchscheinen. Dass diese Structur keine krystallinische ist, geht schon daraus hervor, dass solche Blättchen, mit Ausnahme des manche Klüfte ausfüllenden Kalkspathes, im polarisirten Lichte beim Drehen des Nicols keine Farben, sondern nur eine Abwechslung von Licht und Dunkel zeigen.

Die chemische Beschaffenheit dieser Kugeln scheint nicht bei allen gleich zu sein, wofür schon die verschiedene Ausfüllung der Klüfte und auch der Umstand spricht, dass manche sehr reich an kleinen Eisenkieskryställchen sind, welche in andern fast ganz fehlen. In einer dieser

¹⁾ Schriften der kais. russ. Gesellschaft für gesammte Mineralogie in St. Petersburg, Jahrgang 1845 und 1846, pag. 140—144.

Kugeln fand sich sogar in der Centralhöhlung ein bis 2 Linien im Durchmesser haltender, krystallinisch blättriger Bleiglanz. Herr Prof. Czjrnian'ski untersuchte eine dieser Kugeln blos qualitativ. Ein Stückchen, mit Salzsäure übergossen, brauste schwach und nur kurze Zeit, und erst bei Erwärmung kehrte das Brausen wieder. Der grösste Theil wurde in erwärmter Salzsäure aufgelöst, und es blieben nur winzige farblose Kryställchen eines Thonsilicats zurück. Der aufgelöste Theil bestand vorherrschend aus phosphorsaurem Kalk, ausserdem fand sich Magnesia, Eisen, Mangan, etwas Thonerde und organische Materie.

Eine durch Herrn Dr. Teofil Hoff, gewesenen Assistenten an der Lehrkanzel der Chemie in Krakau, vorgenommene quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

Feuchtigkeit.....	0·65	Kobalt.....	4·60
Kieselsäure.....	14·18	Mangan.....	1·40
Kalkerde.....	26·12	Schwefelsäure.....	2·10
Fluor.....	11·69	Magnesia.....	3·52
Thonerde.....	0·99	Kali.....	1·20
Phosphorsäure.....	23·50	Verlust.....	0·82
Eisen.....	9·23		
			100·00

Das in den Klüften mancher Kugeln vorfindige schwarzbraune Pulver dagegen besteht nach Hoff vorherrschend aus Manganhyperoxyd, mit kleinen Mengen von Eisen, Magnesia, Kalk und Baryt.

Diese Verschiedenheit der erhaltenen Resultate lässt eine neue Analyse als sehr wünschenswerth. Herr v. Hauer hatte die Güte, eine solche zu übernehmen; die Resultate derselben sind jedoch noch nicht bekannt. Unzweifelhaft ist der bedeutende Gehalt dieser Kugeln, und dieser begründet die hohe Wichtigkeit derselben besonders für die Agri-cultur. Dieser Gehalt stimmt sehr nahe überein mit dem Phosphorsäure-gehalte der Phosphatknollen von Sandy in Bedfordshire, welche enthalten:

Wasser.....	5·17	Kohlensäure.....	3·06
Phosphorsäure.....	22·39	Eisenoxyd.....	8·08
Kalk.....	32·73	Kieselerde.....	21·93
Magnesia, Alumina und Flour .	6·64		

Dagegen enthalten gewaschene Coprolithen:

Wasser.....	5·67	Kohlensäure.....	2·18
Phosphorsäure.....	15·12	Eisenoxyd.....	20·61
Kalk.....	26·69	Kieselerde.....	25·22
Magnesia, Alumina und Flour .	4·51		

Weder die Art des Vorkommens noch die chemische Beschaffenheit der podolischen Phosphatkugeln gibt uns Anhaltspunkte über die Art ihres Entstehens. Die Phosphatkugeln von Cambridgeshire leitet Seeley¹⁾ von Seetangen ab, deren Asche bis 2 Perc. Phosphorsäure enthält, woraus sich nach seiner Ansicht am Meeresufer gallertartige Phosphorsäure absetzen muss. Möglich, dass auch die podolischen Knollen einen ähnlichen Ursprung haben.

¹⁾ Geolog. Mag. III. 1866, pag. 305.