

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band II.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

77 H.F.

gefundenen Rindes nicht näher bestimmt werden. Noch ist zu bemerken, dass auch hier in Bayern, wie es schon Rütimeyer für die Pfahlbauten der Schweiz hervorgehoben hat, die Mehrzahl der Knochenrümmen der Torfkuh, dem Hirsch und dem Sumpfschwein angehörten.

Jedenfalls haben unsere Nachforschungen ergeben, dass die Pfahlbauten auch den bayrischen Seen nicht fehlen und dass die Küchenabfälle dieser urältesten menschlichen Wohnungen auch in Bayern auf dasselbe Material hinweisen, mit welchem jene ältesten Menschen-Racen der Schweiz gewirthschaftet haben. Es dürfte sich daher verlohnen, in Bayern Nachgrabungen nach diesen ältesten menschlichen Denkmälern in einem grösseren Maassstabe vorzunehmen, als es uns mit den wenigen zur Disposition gestellten Geldmitteln erlaubt war.

Herr Gümbel hielt einen Vortrag:

„Ueber ein neu entdecktes Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in den jurassischen Ablagerungen von Franken“.

Die grosse Rolle, welche die Phosphorsäure in dem Gesammthaushalte der Natur spielt und die Bedeutung, welche sie insbesondere für den rationellen Fortbetrieb unserer Landwirthschaft erlangt hat, machen es zu einer wichtigen Aufgabe der geognostischen Forschungen, nach natürlichen Niederlagen zu suchen, an welchen, ähnlich wie bei den Kohlenlagern, frühere Perioden der Erdbildung von ihrem aus dem Kreislaufe durch das Organische ausgeschiedenen Vorräthen an bestimmten Orten grössere Massen auf-

gespeichert hat. Solche natürliche Ablagerungen Phosphorsäure-haltiger Mineralien oder Gesteinsbildungen sind, wenn wir den nicht hierher zu ziehenden Guano und das Sombrero-Phosphat¹⁾ abrechnen, im Ganzen zur Zeit nur wenige in solchen Quantitäten bekannt, dass sie einen ergiebigen und dauernden Bezug von Phosphorsäure-haltigen Stoffen in Aussicht stellen.

Wir wissen, dass die Phosphorsäure in der Natur in vielerlei Mineralien als constituirender Bestandtheil auftritt; im Apatit und seinen Abänderungen (Phosphorit und Osteolith), im Zwieselit, Wagnerit, dann im Coerulescit²⁾, Vivianit, Triphylin, Triplit, Monazit, Kryptolith, Xenotim, Wawellit, Kakoxen, Kalait, Gibbsit, Childrenit, Amblygonit, Svanbergit, Uranit, Chalkolith, Pseudotriplit, Heterosit, Hureaulit, Melanchlor, Grüneisenstein, Diadochit, in den verschiedenen Kupferoxydphosphaten, Bleioxydphosphaten und Beudantit, abgesehen von kleinen Quantitäten Phosphorsäure, welche sich noch in einigen andern Mineralien vorfinden. Die allermeisten dieser Mineralien gehören zu den Seltenheiten und die wenigen, die häufiger vorkommen, wie etwa Apatit, Vivianit und Wawellit, finden sich gleichwohl nicht in solchen Anhäufungen, dass man sie für Agrikulturzwecke benützen könnte. Mithin bleiben hierfür nur die dichten und erdigen phosphorsauren Kalk-haltigen Mineralien übrig, der Phosphorit und Osteolith, welche an einzelnen Stellen in

1) Fr. Sandberger; das Sombrero-Phosphat, Verh. d. phys. med. Ges. in Würzburg 1864. S. 153.

2) Schon 1853 habe ich bei Aufzählung der in der Oberpfalz vorkommenden Mineralien (Korresp. d. zool. min. Vereins in Regensburg 1853, 7. S. 143 u. ff.) den Vorschlag gemacht, das ursprüngliche weisse, erst unter dem Einflusse der Luft sich bläuende Eisenoxydulphosphat ($3\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8 \text{Aq}$), aus welchen der Vivianit entsteht, als Coerulescit zu bezeichnen.

bedeutenden Quantitäten vorkommen, so namentlich bei dem Dorfe Logrosan südöstlich von Truxillo in Estremadura und bei Amberg in Bayern. An dem ersten Fundorte bildet der Phosphorit³⁾ auf Apatit-haltigem Granit aufliegend in den tiefsten Lagen des versteinerungführenden Thonschiefers gegen zwei Meter mächtige Bänke, in welcher jedoch nur die mittlere gegen $\frac{3}{4}$ Meter mächtigen Lagen stellenweise einen Gehalt von 81% phosphorsauren Kalk besitzen, so dass der Versuch, die ganze Masse für die Zwecke der Landwirthschaft abzubauen, als nicht rentabel wieder aufgegeben wurde.

Ein ähnliches Resultat hatte auch der Versuch, das Lager von Phosphorit bei Amberg auszubeuten, weil es bei beschränkter Ausdehnung für eine einiger Maassen grossartige Produktion zureichendes Material nicht nachhaltig liefern konnte. Der Amberger Phosphorit, welcher nach Mayer's⁴⁾ Analyse besteht aus:

Fluor		2,00
Jod		kleine Menge
Phosphorsäure		43,53
Kalk		53,55
Magnesia		0,10
Eisenoxid		0,90
Kali und Natron		0,73
		100,81

liegt unterhalb des Pulvermagazins am Erzberge in der nächsten Nähe des mächtigen Brauneisensteinflötzes von Amberg und senkt sich unter ungefähr 45° nach SW. ein, ohne aber nach der Tiefe zu auszuhalten. Stellenweise 1 $\frac{1}{2}$ ' stark wächst es bis über 8' Mächtigkeit an und er-

3) Geol. Quart. Journ. 1845. N. 1, p. 52—55.

4) Rammelsberg Handb. der Mineralchemie, S. 353.

streckt sich in putzenförmigen Absätzen auf eine Länge von etwa 170', wobei die bekannt gewordene Breitenausdehnung zwischen 3½' und 36' wechselt. Von nur 2'—3' hohen Ackererde bedeckt bricht der Phosphorit deutlich als Gesteinsmasse (nicht beigeschwemmt) und besteht aus theils derben, theils bröcklichen, wie durch Austrocknung zerrissenen Parthieen, in welchen Knollen bis zu Kopfgrösse eingebettet liegen. Brauner und gelber Letten füllen häufig die Spaltenrisse in Phosphorit aus. Auch das Liegende wird ohne scharfe Abgrenzung von weisslichem, gelblichem, grüngelbem und zu unterst rothbraunem Letten mit Mangan- und Brauneisenstreifen in eine Gesamtmächtigkeit von ungefähr 2—3' gebildet. Die Grünoolithkalke des Jura und die hangendsten Schichten des Dogger können als das ältere Liegende der ganzen Phosphoritlagerstätte angesehen werden. Ihre Schichten schiessen in der Nähe (am Bergrücken) unter 68° in St. 3 nach SW. ein.

Wir haben es zweifelohne hier mit einem grossen, bloss oberflächlichen Putzenwerk zu thun, dessen Entstehungszeit nahe mit der des benachbarten Brauneisenerzes zusammenzufallen scheint; wahrscheinlich sind beide alttertiäre Ablagerungen. Diese ganz besondere concentrirte Anhäufung so grosser Menge von phosphorsaurem Kalk an einem so beschränkten Orte kann nur durch das Zusammentreffen ganz aussergewöhnlicher Verhältnisse erklärt werden, z. B. als Folge der Anhäufung ungeheurer Mengen von Knochen, welche bekanntlich nach und nach bei Verlust jeder Spur organischer Struktur in unförmlich klumpige Massen sich verwandeln oder von Thierexkrementen, aus denen vielleicht das Phosphat sich allmählig concentrirte und im Liegenden absetzte in ähnlicher Weise, wie das schon erwähnte Sombrero-Phosphat in der Jetztzeit. Wir werden später noch eine Quelle kennen lernen, aus welcher der Phosphorit von Amberg möglicher Weise stammen kann.

Die auf der Eisenerzlagerstätte von Amberg vorkommenden Phosphorsäure-haltigen Mineralien, Vivianit und Kakoxen, scheinen noch bestimmter die innigen Beziehungen anzudeuten, welche zwischen der Ablagerung des Phosphorits und der Bildung des Brauneisenerzflötzes stattfinden. Der Vivianit kommt nach den bisherigen Beobachtungen hier nur in Altungen der Grubenbaue, häufig auf faulendem Grubenholze vor, ist also zwar sekundärer Entstehung, in Folge wechselseitiger Zersetzung von Eisensalzen und phosphorsaurem Kalke entstanden, aber der letztere scheint doch innerhalb der Eisenerzlagerstätte selbst mit und neben dem Kakoxen oder in seiner nächsten Nähe vorzukommen. Man müsste sonst annehmen, die Phosphorsäure stamme aus den organischen Massen, die allerdings in Altungen sich oft sehr anhäufen, wie denn auch die Phosphorsäure des Vivianits in den Schwefelkiesbauen zu Bodenmais wohl keinen andern Ursprung haben kann.

Ausser dem Vorkommen von Phosphorit bei Amberg sind in Bayern noch einige Orte bekannt, an welchen sich dieses Mineral in mehr oder weniger grossen Nestern vorfindet und zwar in der Nähe jener Braunkohlenablagerungen, welche in dem basaltischen Gebirge zwischen Fichtelgebirge und Oberpfälzerwalde und in der Rhön verbreitet sind. Man hat dergleichen Putzenwerke von Phosphorit auf der Braunkohlengrube „Sattlerin“ bei Fuchsmühl unfern Kemnath beim Betrieb der Stollen aufgefunden und zwar immer nur in zerstreuten Nestern auf der Grenze der Tertiärschichten und der basaltischen Gesteine. Aehnlich verhält es sich mit dem Phosphoritvorkommen auf der Braunkohlengrube „Schindellohe“ bei Redwitz⁵⁾ und mit jenem des Rhöngebirgs. Nirgends ist die Masse des Phos-

5) Nauck in Zeitsch. d. deutsch. geol. Ges. 2. 1850 S. 39 ff.

phorites auch an diesen Fundstellen eine so bedeutende, dass an eine lohnende Gewinnung für Agrikulturzwecke gedacht werden könnte.

Man hat nun ausser in den eigentlichen, reineren Mineralausscheidungen des Phosphorits noch in verschiedenen Gesteinsbildungen einen ziemlich grossen Gehalt an phosphorsaurem Kalke nachgewiesen. In erster Linie stehen hier die Koprolithen, insbesondere die der Liasschichten Englands, welche in gewissen Lagen so häufig abgelagert sind, dass dieses an Koprolithen reiche Gestein zur Herstellung von künstlichem Dünger benutzt wird, da manche derselben, wie jene von Bourdiehouse nach Connel 83,3 bis 85,1% phosphorsauren Kalk enthalten. Durchschnittlich jedoch wechselt ihr Gehalt zwischen 20 und 60%. Solche Koprolithen finden sich zwar an vielen Orten und in den verschiedensten Formationen⁶⁾ auch in Bayern, wie ich in meiner geognostischen Beschreibung des bayerischen Alpengebirgs nachgewiesen habe⁷⁾; aber sie liegen hier meist so einzelt und zerstreut in den Gesteinsschichten, dass es sich nicht lohnt, behufs ihrer Gewinnung ganze Gesteinsmassen herauszunehmen und zu zerschlagen.

Ausser in den Koprolithen findet sich weiter noch phosphorsaurer Kalk untermengt mit Thon und sonstigen erdigen Theilen und daher äusserlich (ohne chemische Analyse) vollständig unkenntlich in knolligen Concretionen verschiedener Gesteinsschichten. Solche Nieren mit einem Gehalt an CaO, PO_5 zwischen 40—67,5% wurden in den silurischen Schichten

6) Z. B. trifft man in den Höhlen die Exkremente der diluvialen Bewohner derselben; von Bären und Hyänen, Koprolithen im Rothliegenden Böhmens nach Reuss, in der Kreideformation, im Rothliegenden des Landsbergs in der Rheinpfalz, sehr selten in dem Posidonomyenschiefer Schwabens u. s. w.

7) Geog. Beschreib. d. bay. Alpengebirgs 1861. S. 557.

am Lac des Alumetes, am Ouello R. und an anderen Orten in Canada ⁸⁾ entdeckt, werden aber von Einigen für Koprolithen angesehen. Dagegen enthalten die in grossen Geoden ausgeschiedenen, thonigen Sphärosiderite des Kohlengebirgs und der postcarbonischen Schichten, welche Englands Eisenreichthum begründen und auch bei uns, aber weit spärlicher sich vorfinden, wenigstens geringe Mengen von Phosphorsäure. Sie findet sich wieder in den knolligen Absonderungen des böhmischen Pläners, wie in jenen der englischen Kreide und des Grünsandes ⁹⁾; in den knolligen Massen der alttertiären Ockerablagerung am Battenberg in der Rheinpfalz, wie in dem Bindemittel eines braunen Sandsteins von Kursk im mittleren Russland ¹⁰⁾, um von geringen Mengen an Phosphorsäure ganz zu schweigen, welche nach den Untersuchungen Fowne's ¹¹⁾, Sullivan's ¹²⁾ und Thomson's ¹³⁾, in den meisten Gebirgsarten u. s. w. auch in Liaskalk, Amaltheenthon und oberen Posidonomyenschiefer nach Faist ¹⁴⁾ anzutreffen sind. Ja selbst in dem Quellwasser fehlt sie nicht, wie Berzelius in den heissen Quellen von Carlsbad ¹⁵⁾ (mit $\frac{1}{4500000}$ phosph. Kalk) zuerst und nach ihn Viele in anderen Quellen nachgewiesen haben.

So verbreitet die Phosphorsäure demnach in der Natur ist, so selten dagegen trifft man sie, wie wir gesehen haben, in grösserer Menge angehäuft, um sie für Zwecke der Landwirtschaft gewinnen zu können. Die wenigen Koprolithen-

8) Logan, geol. Survey for. 1851—52.

9) Herapath, Jahresber. 1849. S. 823.

10) N. Jahrb. für Min. etc. 1853. S. 454.

11) Edinb. new philos. Journ. 1844. S. 294.

12) Journ. für prakt. Ch. 36. S. 251.

13) Philos. Mag. 27. S. 310.

14) Württ. naturw. Jahresb. 1850. S. 75.

15) Gilberts Ann. Bd 75 S. 136.

lager¹⁶⁾ verschwinden in der Grösse des allgemeinen Bedürfnisses. Gleichwohl ist es für jede Gegend wichtig, wenigstens für sich einer solchen, wenn auch schwachen Quelle des Phosphorsäurebezugs sich erfreuen zu können. Intelligente Landwirthe haben daher längst ihr Augenmerk auf das Vorkommen von Koprolithen gerichtet, welche gemäss der Analogie in den Gebirgsverhältnissen mit jenen Englands auch in den Liasschichten unseres Landes vermuthet werden durften. In der That liegen sie auch, aber höchst spärlich im sogenannten Posidonomyenschiefer des oberen Lias eingebettet. Auch in den Schichten des Lias, welche den eben erwähnten zunächst unterbreitet sind, stösst man auf knollige Concretionen von Ei- und Walzen-förmiger Gestalt, welche durch die Verwitterung des sie umhüllenden Mergels häufig über die Oberfläche ausgestreut, ihrer Form nach einiger Maassen an Koprolithen erinnern, aber sonst auch nicht entfernt vermuthen lassen, dass sie an phosphorsaurem Kalk reich sein könnten. Es war ein glücklicher Griff des Hrn. Oekonomen Martius auf dem Leimershof bei Bamberg, diese Knollen wegen ihrer Aehnlichkeit mit Koprolithen einer chemischen Analyse unterwerfen zu lassen, bei welcher sofort ein erstaunlich grosser Gehalt an phosphorsaurem Kalke sich herausstellte¹⁷⁾.

Bei dem so bedeutenden Gehalte dieser Knöllchen an phosphorsaurem Kalke, der mehr als 60% beträgt, gewinnt die Frage nach der Natur und dem geognostischen Vorkommen derselben eine um so grössere Bedeutung, als je nach der Art und Häufigkeit ihrer Einlagerung an die Möglichkeit gedacht werden könnte, sie für Zwecke der Landwirthschaft zu verwenden.

16) Quenstedt's Jura S. 221.

17) Sitzungsab. der k. Akad. d. Wiss., math.-phys. Classe vom 12. Nov. 1864.

Die mir zur Untersuchung vom Hrn. Geheimrath Dr. v. Martius anvertrauten Originalstücke vom Leimershof stimmen vollständig mit gewissen knolligen Absonderungen, welche ich vielfach in Franken bis in der Gegend von Bayreuth in gewissen Schichten des Lias zu beobachten Gelegenheit hatte. Eine chemisch quantitative Analyse solcher Knöllchen aus dem Bayreuth'schen, welche von Hrn. Dr. Wittstein vorgenommen wurde, weist einen fast gleichen Gehalt von nahe 60% $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ mit 27,50% PO_5 nach, so dass auch chemisch die Identität der Substanz von beiden Fundstellen festgestellt ist. Bei einer grösseren Anzahl Stückchen aus verschiedenen Gegenden Frankens habe ich den Gehalt an Phosphorsäure qualitativ gleichfalls erkannt, so dass diese an $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ reichen Knollen eine sehr grosse Verbreitung zu besitzen scheinen.

Es handelt sich zunächst um die Frage, ob wir diese an $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ so reichen knolligen Ausscheidungen als Koprolithen oder als Geoden anzusehen haben. Ihre äussere Form ist zwar im Ganzen ziemlich übereinstimmend länglich rund, am nächsten mit der Form der Lösskindchen vergleichbar oder gewissen Varietäten von Kartoffeln ähnlich, welche sich durch ihre walzenförmige Gestalt auszeichnen. Doch nähert sich die Form unserer Knollen mehr der linsenförmigen. Ihre Grösse dagegen ist eine sehr verschiedene und wechselt von 10^{mm} Länge und 4^{mm} Dicke bis zu 70^{mm} Länge und 30^{mm} Dicke; dabei kommen sehr vielfache Unregelmässigkeiten, lokale warzenartige Anschwellungen oder Einbuchtungen vor, und dieser Wechsel in der Grösse und Form allein reicht schon hin, aufs bestimmteste zu erkennen, dass sie sich nicht den Koprolithen zuzählen lassen, welche immer eine gewisse Formgleichheit besitzen. Auch fehlt unseren Knollen jede Spur jener ring- oder spiraligen Aufschuppungen der ächten Koprolithen, welche als Eindrücke der Afterklappen gelten müssten; unsere

Knöllchen sind glatt und müssten, wären es Koprolithen, als abgerollt betrachtet werden. Dass sie aber nicht durch Abrollung ihre glatte Oberfläche erhalten haben, geht aus dem Umstande hervor, dass zuweilen in denselben Ammoniten eingebacken vorkommen, welche über die Oberfläche mit einem Theil der Schale hervorragen und keine Spur einer erlittenen Abreibung an sich tragen. Diese oft sehr grossen Exemplare von *Ammonites margaritatus* können zugleich als ein schlagender Beweis für die Nichtkoprolithennatur angeführt werden, weil solche Schalen unmöglich in der Grösse, und in dem hohen Grad von guter Erhaltung, in der sie vorkommen, durch den Organismus von Saurien oder dergl., welchen diese Koprolithen zugeschrieben werden müssten, unzerbrochen hindurchgegangen sein können. Auch besitzen unsere Knollen im Innern eine solche gleichartige Masse ohne Spur einer Beimengung von Knochen- oder Schuppentheilchen, dass diese Beschaffenheit gleichfalls verbietet, sie den Koprolithen zuzuzählen. Fügt man endlich hinzu, dass ähnliche Gestaltungen bis zu Kopfgrösse in diesen und andern Schichten des Lias zu den gewöhnlichen Erscheinungen der Geoden oder Concretionenbildung unzweifelhaft gerechnet werden müssen, so bleibt mir nicht das geringste Bedenken, diese Knollen für blosse Concretionen zu erklären.

Ihre Entstehung muss der Bildung aller Geoden-artigen Ausscheidungen analog gedacht werden. Es ist eine Art der Concentrirung gleicher Stoffe um gewisse Centren, wie wir sie in den Geoden der thonigen Sphärosideriten, der Kreide- oder Jura-Hornsteinknollen, bei den Lösskindchen oder den Schwefelkiesknollen sich wiederholen sehen. Dabei wirkt gleichzeitig ein Auslaugungs- und Concentrations-Prozess zur Erzeugung solcher Concretionen zusammen. Denkt man sich nämlich eine weiche, schlammartige Thonmasse, ein Zustand, in welchem der die Knollen einhüllende Mergel nach der Sedimentation zweifelsohne sich befand,

und in demselben die sich später concentrirende Substanz ziemlich gleichmässig vertheilt, so werden sich bei der allmählichen Verfestigung der Massen da und dort zuerst feste Theilchen ausgeschieden haben, vielleicht um einen organischen Körper, und diese bildeten nun den Mittelpunkt, um welchen sich, analog wie bei der Krystallisation in Flüssigkeiten die gelösten Stoffe zu dem erstgebildeten Krystalltheil aus der ganzen Flüssigkeitsmasse sich nach und nach heranziehen, die homogenen Massentheilchen aus der nächsten Nachbarschaft der erhärtenden Schlammlage ansammelten und sich zwischen die Thon- oder Mergelpartikelchen festsetzten, bis der Stoff in der Nähe der Centren erschöpft war und ein neuer Zuzug nicht mehr stattfinden konnte. Daher rührt auch die allmähliche Verringerung der sich ansammelnden Stoffe vom Centrum der Geoden gegen ihre Peripherie und der allmähliche Uebergang in die Umhüllungsmasse her, welche man wahrnimmt, da wo die Geoden noch auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte zu beobachten sind. Bei der Verwitterung widerstehen dann nur die festeren Kerntheile der Zerstörung und so gewinnen die abgewitterten Stücke das Ansehen ziemlich gleichartig gemischter Massen.

Schwieriger, als die Entstehung und Form unserer Knollen ist ihr grosser Gehalt an phosphorsaurem Kalke zu erklären. Diese Geoden liegen allerdings in Schichten, welche an organischen Substanzen ziemlich reich sind, aber bei Weitem nicht in gleichem Maasse, wie viele andere Lagen derselben Formation, z. B. die höher liegenden sogenannten Posidonomyenschichten. Dass der phosphorsaure Kalk von den organischen Einschlüssen herrühren müsse, bedarf wohl nicht erst eines Beweises. Wir wissen, dass alles Organische, Pflanzen wie Thiere, phosphorsauren Kalk enthält, und dass dieses Salz im Wasser, welches Kohlensäurehaltig ist, sich auflöst, wodurch es geschieht, dass Knochen

und Schalen, welche lange im Boden liegen, zuweilen alles phosphorsauren Kalkes beraubt werden¹⁸⁾. Aber es sind nicht bloss die Knollen, sondern auch die Steinkerne der in gleichen Schichten vorkommenden Thierreste, welche einen selbst bis auf 40% steigenden Gehalt an Phosphorsäure besitzen.

Die Schichten, in welchen die Knollen und die Steinkerne mit so hohem Gehalt an $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ eingebettet sind, gehören zu der Stufe des mittleren Lias, welche durch das Vorkommen des *Ammonites margaritatus* charakterisirt ist. Diess wird ausser Zweifel gestellt durch einzelne Exemplare der Knöllchen selbst von der typischen Fundstelle bei dem Leimershof, welche diesen Ammoniten in deutlich erkennbaren Stücken eingeschlossen erkennen lassen. Diese Schichten enthalten bekanntlich zahlreiche Versteinerungen; man überzeugt sich aber erst recht von der ungeheuren Menge thierischer und pflanzlicher Körper, welche bei der Entstehung dieser Ablagerungen von der Schlammmasse eingehüllt wurden, wenn man noch nicht zersetztes Gestein näher untersucht, bei dessen Verwitterung der grössere Theil der organischen Einschlüsse zerfällt und unkenntlich wird. Schon der grosse Gehalt des Gesteins an Bitumen deutet die Fülle eingeschlossener Thier- und Pflanzenreste an, wie diess auch durch die mikroskopische Untersuchung der Rückstände nach Wegschlännen des Thons und Mergels direkt nachgewiesen wird. Es kommen hierbei nicht nur zahlreiche Foraminiferen, Ostrokopoden etc. zum Vorschein, sondern auch eine sehr grosse Menge zerfallener, organischer Theilchen, die man in dieser Trümmerform freilich auf bestimmte Arten vom Organismus nicht mehr zu beziehen vermag.

Durch solche Untersuchungen wird es mehr als wahr-

18) Compt. rendu. 1846. p. 1050 und Journ. für pract. Chemie XII, S. 172.

scheinlich, dass die in den Niederschlägen ursprünglich eingehüllten organischen Stoffe ihrer Menge nach wohl genügen, um der hohen Gestalt an $3\text{CaO},\text{PO}_5$ zu erklären, der sich jetzt in den einzelnen Knollen concentrirt findet.

Die Veränderungen, welche die thierischen und pflanzlichen Stoffe auf dieser Lagerstätte erlitten haben, muss dem Prozess analog sein, welche heut zu Tage noch vor sich geht, wo organische Reste im Schlamm vergraben eine Art von Versteinerung erleiden. Dieser besteht hauptsächlich darin, dass die organische Materie abnimmt und der phosphorsaure Kalk daraus verschwindet, indem CaCO_2 an seine Stelle tritt. Die sich zugleich entwickelnde CO_2 vermittelt offenbar die Auflösung des $3\text{CaO},\text{PO}_5$. Ein ähnlicher Vorgang wird auch nach der Umhüllung der organischen Reste in dem Schlamm der *Ammonites margaritatus*-Stufe die Loslösung des $3\text{CaO},\text{PO}_5$ aus der Verknüpfung mit dem Organischen bewirkt und so möglich gemacht haben, dass der gelöste $3\text{CaO},\text{PO}_5$ dem Zug nach gewissen Concentrationspunkten folgen konnte.

Wir haben hier noch einige Bemerkungen anzufügen, welche sich auf die Art der Verbreitung dieser interessanten Knöllchen und dann auf die Frage beziehen, ob wohl in ähnlichen Concretionen versteinerungsreicher Mergel und Thonlagen eine ähnliche Anhäufung von $3\text{CaO},\text{PO}_5$ vermuthet werden darf.

Es ist zunächst zu bemerken, dass diese Art der Geoden sich nicht bloss auf den ursprünglichen Fundort am Leimershof beschränkt, sondern dass gleichgehaltreiche Knollen ziemlich durch ganz Franken verbreitet zu sein scheinen. Wenigstens lieferte eine aus gleichem Horizonte stammende Knolle aus der Gegend von Bayreuth, wie schon erwähnt, nahezu gleiche Menge an $3\text{CaO},\text{PO}_5$, wie die Originalstücke aus der Gegend von Bamberg. Auch ergab sich bei einer vorläufigen chemischen Untersuchung verschiedener Stücke von verschiedenen Fundorten in Franken immer ein

namhafter Gehalt an Phosphorsäure, so dass ein ähnliches Verhalten bei allen Knollen aus geognostisch-gleicher Lage durch ganz Franken fast mit Bestimmtheit angenommen werden darf, um so mehr, als auch ein Stückchen aus der Gegend von Boll in Württemberg eine sehr bestimmte Reaktion auf grössere Mengen von Phosphorsäure gab. Ob aber alle Stücke auch nahezu gleiche Mengen von $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ enthalten, wie nicht wahrscheinlich ist, dass kann nur durch quantitative Analysen, welche bei der Wichtigkeit des Gegenstandes möglichst vielseitig gewünscht werden müssen, festgestellt werden. Hier begnüge ich mich vorerst mit dem Nachweis des bestimmten geognostischen Horizontes, auf welchen sich solche Knollen finden und mit der Andeutung der Verbreitung durch das ganze nordbayerische Liasgebiet.

Diese Knollenbildung beschränkt sich aber nicht auf die engen Grenzen der sogenannten *Ammonites margaritatus*-Stufen, sondern sie beginnt schon in tiefern Lagen des Lias und setzt bis in die unteren Stufen des Jura (sogenannten weissen Jura) fort.

Bereits die ersten und tiefsten Schichten des Lias, welche den Horizont des *Ammonites planorbis* und *angulatus* repräsentiren, sind stellenweise mit weissen Knöllchen und Thongeoden erfüllt, wie z. B. in den Steinbrüchen bei Unterbrunn unfern Ebensfeld. Doch herrschen hier die eisenhaltigen Concretionen vor. In höhern Lagen sind es die meist versteinerungsleeren Mergel über dem grobkörnigen Arietensandstein, welche zahlreiche kleine Knöllchen umschliessen, wie in Schwaben die Numismalimergel. Dann folgt erst der Haupthorizont der phosphorsauren Kalk-haltigen Geoden in den *Ammonites margaritatus*-Schichten. Hier bleiben die Geoden durchschnittlich sehr klein. Zu fast riesiger Grösse dagegen schwellen sie in den zunächst aufgelagerten Lagen des *Ammonites spinatus* an. Hier sind es jene oft

kopfgrossen und noch umfangreicheren knolligen Ausscheidungen, welche sehr häufig im Innern von Rissen durchzogen (dem sogenannten *lusus Helmontii* gleich) und auf diesen Zerspaltungen mit weissem Kalkspath bedeckt oder mit Schwefelkies, Zinkblende und Schwerspath erfüllt, ganz besonders unsere Aufmerksamkeit fesseln. Zahlreiche Ammoniten, welche in diesen Geoden gleichsam zusammengehäuft vorkommen, vermehren dieses Interesse. Zugleich sind diese Riesengeoden in manchen Gegenden so häufig, dass sie in grossen Quantitäten gewonnen werden könnten. Viele dieser Concretionen, welche herausgewittert an der Oberfläche liegen, zeichnen sich durch ihre Schwere und braune Färbung aus. Man kann es nicht erkennen, dass sie reich an kohlensaurem Eisenoxydul sind und einen geringhaltigen, thonigen Sphärosiderit darstellen, dessen theilweise Zersetzung an der Luft ihre braune Färbung erzeugt. Andere bleiben grau und nehmen an der Luft eher eine hellere Farbe an. Ich habe zwar in verschiedenen Proben Spuren von Phosphorsäure gefunden, nach den Untersuchungen jedoch, welche Herr Geheimrath Baron v. Liebig vornehmen liess, sind zwei Proben als sehr arm an Phosphorsäure zu bezeichnen. Indessen halte ich es für wünschenswerth, noch weiter möglichst viele Proben von verschiedenen Fundorten zu prüfen, da gerade diese Art Concretionen am häufigsten und massenhaftesten in der Natur vorkommt und am ehesten eine Benützung für Agrikulturzwecke in Aussicht stellen würde.

In der nächst höheren Stufe des Lias folgen nun die sogenannten Posidonomyenschichten, welche in manchen Lagen von organischen Ueberresten strotzen, wie namentlich in den bituminösen Fisch- und Saurienknochen-reichen Stinkkalkschichten, dem Hauptlias-Koprolithenlager. In diesen meist wohlgeschichteten und dünngeschiefertten Mergeln fehlen eigentliche Geodenbildungen fast ganz und es liegen nur

hier und da bis zu riesiger Grösse anwachsende Kalkklötze im Schiefer, welche gewöhnlich Theile eines Sauriers, Fisches etc. umgeben. Auch hierin zeigen sich, wie in fast allen Gesteinsschichten des oberen Lias, allerdings nur sehr geringe Spuren von Phosphorsäure, wie später an mehreren Proben nachgewiesen werden wird. Indessen verdienen diese Schichten gleichwohl alle Aufmerksamkeit, weil ich nicht zweifle, dass sich darin einzelne Lagen ausfindig machen lassen, welche wegen ihres Gesamt-Kalk- und Phosphorsäure-Gehaltes wenigstens in der Nähe ihres Vorkommens zur Aufbesserung kalkarmen Sandbodens eine vielleicht lohnende Verwendung finden könnten.

Knollige Concretionen bemerkt man nun weiter wieder, sobald in dem Aufbau der Liasschichten aufs Neue Thon und Mergel eintreten, nämlich in dem sogenannten Jurensis-mergel, welcher die Schiefer des oberen Lias bedeckt und den Schluss der Liasformation ausmacht. Es zeigt sich dabei recht deutlich, dass die Bedingung, unter welcher die beschriebenen knolligen Geoden sich auszuscheiden vermochten, in der thonigen Beschaffenheit der Gesteinsmasse begründet ist, welche dieselbe in sich schliessen und dass die Concretionen nur in einer anfänglich weichen, schlammartigen Thon- oder Mergelmasse sich bilden konnten, nicht aber in den kalkig-geschiefertten der Posidonomyenschichten.

Die Knollen in den Jurensismergel enthalten nach einem qualitativen Versuche, gleichfalls, wie ich vermuthe, sogar ziemlich reichlich Phosphorsäure. Doch sind sie zu selten und klein, um besondere praktische Bedeutung zu gewinnen. Die Knollenbildung setzt sich aber auch über die obere Grenze des Lias fort und ist ganz besonders reich in der sogenannten Opalinusstufe des Doggers entwickelt. Hier liegen grosse linsenförmige Geoden bis hinauf zu dem Eisen-sandstein (Schichten des *Ammonites Murchisonae*). Viele dieser Geoden des Opalinusthons künden sich durch ihre

braune Verwitterungsrinde als eisenhaltig an, namentlich jene an der Grenze gegen den aufliegenden Sandstein. Andere dagegen bleichen an der Oberfläche aus und gerade diese sind es, bei welchen ein Gehalt an phosphorsaurem Kalk vermuthet werden dürfte. Leider scheinen auch sie sehr arm an Phosphorsäure zu sein. Dagegen fand sich in den Knollen der Ornatenthonschichten wieder eine so reiche Menge von phosphorsaurem Kalke, dass dieser Horizont mindestens als ebenso reich, als jener des mittleren Lias bezeichnet werden darf. Diese Knollen liegen dicht unter der Grenze des Jurakalkes in überaus grosser Häufigkeit, und zeichnen sich ebensowohl durch ihre Härte, wie durch ihre schwarze Färbung aus. Zahlreiche Ammoniten (*A. athleta*), *Posidonomya ornata*, und weisse Flecke, welche von einer Alge herzurühren scheinen, lassen diese Knollen leicht erkennen.

Die bisher näher untersuchten Proben aus den verschiedenen, soeben erwähnten Lagen des Lias und Jura lassen bereits jetzt schon einen bestimmtern Ueberblick gewinnen. Hierbei verdanke ich der gütigen Mittheilung des Herrn Geheimrath Baron von Liebig das vorläufige Ergebniss der chemischen Untersuchung einiger von mir vorgelegten Proben, bei welchen ich bereits einen Gehalt von Phosphorsäure erkannt oder vermuthet hatte. Nach der Menge der in denselben enthaltenen Phosphorsäure geordnet schliessen sie sich in folgender Weise an einander:

A. Sehr arm an Phosphorsäure:

- 1) Grosse Kalkconcretionen in dem Blätterschiefer des liasischen Posidomyenschiefers, welche sehr häufig Ichthyosauren-Reste in sich schliessen von Mimbach zwischen Amberg und Hirschau.

- 2) Brodlaib-ähnliche Concretionen aus dem Blätterschiefer des liasischen Posidonomyenschiefers von Steinlinglohe an der Strasse von Amberg nach Hirschau.
- 3) Knollige Concretionen aus dem Opalinuston des unteren Dogger an dem Berge zwischen Hirschau und Grossschönbrunn in der Oberpfalz.
- 4) Grosse Geoden im Innern mit Rissen, welche durch Kalkspath wieder ausgefüllt sind, und voll von Versteinerungen: *Ammonites spinatus* (mittlerer Lias). Es zeigen sich Einsprengungen von Schwefelkies und an der Oberfläche giebt sich durch eine braune Verwitterungsrinde ein Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul zu erkennen. Fundort: Höttingen bei Weissenburg.
- 5) Aehnliche Geoden wie jene von Nr. 4, deren Austrocknungsrisse im Innern mit Schwefelkies, Zinkblende und Schwerspath ausgefüllt sind, gleichfalls aus den *Ammonites spinatus*-Schichten des mittleren Lias von Kraimoos bei Schnabelwaid südlich von Bayreuth.

B. Mit sehr geringem Gehalte an Phosphorsäure:

- 6) Knollenförmige Concretionen mit weisschaligen *Ammonites margaritatus* (in grosser Menge) aus den unteren Lagen der oberen Stufe des mittleren Lias von Klein-Herreth bei Lichtenfels.
- 7) Knollenförmige Concretionen mit weisschaligen *Ammonites spinatus*, ohne jene Zerreissungsrisse der Proben Nr. 4 und 5, aus den oberen Lagen der oberen Stufe des mittleren Lias von Oberwaiz westlich von Bayreuth.

C. Mit namhaftem Gehalte an Phosphorsäure und zwar geordnet nach der zunehmenden Menge derselben.

- 8) Kleine Geoden und aus Mergel herausgewitterte Steinkerne von *Ammonites spinatus* aus den oberen Lagen der oberen Stufe des mittleren Lias vom Kanal bei Neumarkt.
- 9) Kleine Knollen z. Th. mit Schwefelkies und kleinen Exemplaren von *Ammonites margaritatus* aus den untersten Lagen der oberen Stufe des mittleren Lias, dem geognostisch gleichen Schichten, aus welchen die Martius'schen Proben stammen, von Schesslitz östlich von Bamberg.
- 10) Schwarze, weisslich auswitternde Knollen aus der *Ammonites athleta*-Schichten des Ornatenthons aus der Gegend bei Boll in Württemberg.
- 11) Ganz ähnliche Knollen aus geognostisch gleicher Schicht oberhalb Geyern bei Weissenburg an der fränkischen Alb.
- 12) Kleine Knollen aus den Radiansmergeln der obersten Lagen des Lias von Tiefenroth bei Lichtenfels.
- 13) Knollige Concretionen aus der Stufe des *Ammonites macrocephalus* mit einzelnen Brauneisenoolithkörnchen von Püchenbach unfern Pegnitz, S. von Bayreuth.
- 14) Schwarze und durch Auswitterung lichter gefärbte Knollen von weissen, algenähnlichen Flecken durchzogen, wie die Knollen unserer Proben Nr. 10 und 11 von Laptel in Gnari-Khorsum Tibets aus Schichten, welche wohl dem obersten Dogger entsprechen dürften (v. Schlagintweit'sche Sammlung).
- 15) Kleine Knollen aus den Schichten des *Ammonites margaritatus* mit eingeschlossenen, weisschaligen Exemplaren dieses Ammoniten, ähnlich wie Probe Nr. 9 und aus geognostisch gleichem Horizonte von Merkendorf östlich von Bamberg.

- 16) Schwarze, sehr harte, aussen in eine lichtfarbige Verwitterungsrinde übergehende, von zahlreichen, weissen Algen-artigen Flecken durchzogene Knollen aus den obersten Lagen des Ornatenthons wie die Proben 10, 11 und 14 (?) von dem Gehänge unfern der Schweinsmühle zwischen Rabenstein und Waischenfeld mit der erstaunlichen Menge von:

36,1% Phosphorsäure.

- 17) Steinkerne von *Ammonites margaritatus* und *Pleurotomaria anglica*, welche aus dem umhüllenden Mergel ausgewittert sind (nicht Knollen), von gleicher Schicht wie die Proben Nr. 9 und 15. Die Stücke stammen aus der Umgegend von Boll in Württemberg und enthalten

40,0% Phosphorsäure,

ein Gehalt, welcher dem des Phosphorits ganz nahe kommt.

- 18) Schwarze, heller auswitternde Knollen erfüllt mit *Posidonomya ornata* aus den obersten Lagen des Dogger wie die Proben 10, 11, 14 (?) und 16 vom Zogenreutherberg bei Auerbach in der Oberpfalz.

Aus dieser Untersuchungsreihe lässt sich bereits unzweideutig erkennen, dass es in den jurassischen Formationen zwei Haupthorizonte giebt, auf welchen an Phosphorsäure sehr reiche Massen, — der **thonige Phosphorit** — vorkommen, nämlich die unteren Lagen der obern Stufe des mittleren Lias (Margaritatus-Schichten) und die obersten Lagen der obersten Stufe des Dogger (Ornaten-Schichten). Wo immer diese Schichten entwickelt sind, dürfen wir vermuthen, dass sie auch thonige Phosphorite beherbergen. Denn nicht nur Proben von verschiedenen Punkten Frankens ergaben einen analogen Gehalt an Phosphorsäure, sondern derselbe lässt sich auch

an Massen aus den gleichen Schichten Schwabens, ja sogar Tibets wieder nachweisen.

Da nun das Phosphoritlager von Amberg theilweise wenigstens unmittelbar auf dem Ornatenthon, dessen Knollen so reich an $3\text{CaO},\text{PO}_5$ sind, aufliegt, so ergiebt sich aus dieser Lagerungsweise eine sehr natürliche Erklärung für diese massenhafte Anhäufung von $3\text{CaO},\text{PO}_5$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der $3\text{CaO},\text{PO}_5$ aus den Knollen des Ornatenthons stamme, aus diesen durch CO_2 aufgelöst und auf sekundärer Lagerstätte in dem dichten Zustande wieder abgesetzt wurde, in welchem wir jetzt den Phosphorit bei Amberg finden.

Was nun die praktische Bedeutung dieses Nachweises so weit verbreiteter und an $3\text{CaO},\text{PO}_5$ ausserordentlich reicher Gesteinsmassen, welche wohl nicht bloss auf die Hauptlager in dem mittleren Lias und in dem Ornatenthon beschränkt sind, sondern in verschiedenen Lagen sich zu wiederholen scheinen, anbelangt, so erklärt dieses Vorkommen zunächst jene wirklich erstaunliche Fruchtbarkeit der Aecker, welche Schichten des mittleren und oberen Lias zu ihrem Untergrunde haben. Die an $3\text{CaO},\text{PO}_5$ so reiche Gesteinsmasse bildet nämlich in dem aus diesen Schichten entstandenen Boden eine grossartige Vorrathskammer, aus welcher durch langsame Zersetzung der dem Boden beigemengten Phosphoritstückchen stets neue Mengen von Phosphorsäure der Vegetationserde zufließen. Dass unter diesen Bedingungen die Pflanzen vortrefflich gedeihen, ist von sich selbst verständlich. Eine weitere Frage aber knüpft sich hier an, ob es nicht ökonomisch möglich ist, aus diesen zum Theil unbenützten Vorrathskammern den Ueberfluss für andere, ärmere Gegenden zu verwenden. Die Beantwortung dieser Frage hängt ab von der Häufigkeit des Vorkommens der $3\text{CaO},\text{PO}_5$ -reichen Knollen und von der Kostspieligkeit ihrer Gewinnung im Grossen. Soweit ich bis

jetzt die Verhältnisse nach meinen Beobachtungen zu beurtheilen im Stande bin, würde es sich nicht rentiren, diese kleinen Knollen, wie sie bei Bayreuth und Bamberg in dem Margaritatus-Thon des mittleren Lias vorkommen, auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte aus der grossen Masse des sie einhüllenden Mergels durch Abdeckarbeit zu gewinnen, weil sie viel zu vereinzelt und in zu kleinen Parthieen zerstreut sind. Vorerst müsste man sich begnügen, die bereits schon herausgewitterten, auf der Oberfläche liegenden Stücke aufzulesen und zu benützen.

Indess scheint es mir, dass in den höhern Lagen des Ornatenthons (Dogger), in welchen grossartigere Ausscheidungen ähnlicher Art sich wiederholen, da oder dort günstige Verhältnisse zusammentreffen könnten, welche es möglich machen würden, grössere Menge des brauchbaren Rohmaterials zu gewinnen. Vorerst aber muss es durch quantitative chemische Versuche festgestellt werden, in welchem Grade diese in grösseren Massen vorhandenen Geoden von den verschiedensten Fundorten an $3\text{CaO}, \text{PO}_5$ reich sind, um dann in Erwägung zu ziehen, ob das Vorkommen an dieser oder jener Stelle mächtig genug sei, um in Verhältniss zu dem Gehalte eine Massengewinnung ökonomisch zuzulassen. Wenn auch nicht zu erwarten steht, dass durch diese neu entdeckten, an PO_5 -reichen Gesteinsmassen die Nachfrage nach dem so werthvollen Dungstoff auch nur für grössere Distrikte befriedigt werden kann, so darf man gleichwohl die Bedeutung nicht unterschätzen, welche dieser Fund für die Landwirthschaft wenigstens der nächsten Umgegend ihrer Fundstellen gewinnt, da dieses Rohmaterial durch ganze Länder hindurch sich verbreitet findet.
