

## Ueber Phosphate.

Von L. Schucht.

(Schluss von S. 491.)

Im übrigen Europa finden sich theilweise mächtige Phosphatlager:

Russland. Man unterscheidet hier zwei Lagerstätten. Von Podolien bis nach Österreich hinein, im Dniestergebiet, am linken Ufer zwischen St. Urzica und Nogilew, sowie in den Seitenthälern liegen im Silur Phosphorite theils gangartig, theils in den besprochenen kugeligen Gebilden mit 74,5 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 6,9 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ , 3,7 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  und 5,2 Proc.  $\text{Ca Fe}_2$ . In Mitterrussland finden sich in den Gouvernements Kursk, Woronesch, Simbirsk, Tambow und an den Bergufern der Wolga und von da in westlicher Richtung bis zum Niemen ausgedehnte und reichhaltige Phosphoritlagerstätten. Das Gebiet ist nach Barth 20 Mill. ha gross. In Finnland zeigt sich Apatit in Targas.

Frankreich. Aus der Juraperiode haben wir hier Liasphosphorite im Departement Côte d'Or bei St. Thibault und im südwestl. Frankreich im Thale des Lot, eines Nebenflusses der Garonne, bei Cajare das sog. Lotphosphat mit 70—80 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . In der Kreide findet man Phosphat bei Périgueux an der Isle, Rouen an der Seine, Anappes bei Lille, Bellegarde an der Rhône, Quercy im Departement Tarn et Garonne, in den Ardennen durch die Departements Nord, Ardennen, Maass, Marne, Obermarne, Aube und Yonne hindurch. Derselben geologischen Schicht gehören die Phosphatlager aus der Umgegend von Boulogne im Departement Pas-de-Calais an. Das bedeutendste und zugleich eigenartigste Phosphatvorkommen bildet das Sommephosphat unweit Beauval im Departement Somme, welches Lager bis in das Departement Pas-de-Calais in die Gegend von Orville reicht.

Belgien. Wir haben es hier mit phosphatführender Kreide zu thun. In der Nähe von Mons finden sich in den obersten senonen Schichten bis 10 m mächtige Lager davon. Weitere bedeutende Lagerstätten liegen im Osten Belgiens, im Gebiete von Lüttich; dieses Phosphat entstammt ursprünglich den Exrementen, Skeletten und sonstigen Körperteilen der Riesensaurier der Kreidezeit. Die sog. Ciply-Phosphate enthalten 40—55 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , die Lütticher bis zu 60 Proc.

England. Im Jura finden sich die echten Koprolithen und zwar am mächtigsten im Thon bei Lyme regis an der Südküste, welche Kartoffelform besitzen und etwa 60 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  enthalten. Sie sind erhärtetem Thon ähnlich und im Innern theilweise mit

deutlich erkennbaren Schuppen, Zähnen, Gräten und Knochen von Fischen und Reptilien durchsetzt. Die Kreide bietet uns im Grünsand Phosphorite bei Bedford und bei Cambridge und aus dem Tertiär sind bekannt die Suffolk-Phosphorite mit 50—60 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 4—8 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  und 10 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Spanien. In der Provinz Estremadura finden sich bei Logrosan, Trujillo und Alcantara im silurischen Schiefer Phosphate mit 75 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Bei Caceres in der gleichen Provinz bis nach Portugal hinein wird aus Kreideschichten ein Phosphat gebrochen, dass bis 65 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  enthält. Alle spanischen Phosphorite sind mehr oder weniger quarzhaltig.

Norwegen. In den Hornblendeschiefern des Meerbusens von Christiania bei Krageroe bei Snarum wird Apatit gefunden, auch zwischen dem Langesundfjord und Arendal in Oedegaarden bei Brevig mit 80 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 2,3 Proc. freiem  $\text{Ca O}$  und 4 Proc.  $\text{Ca Cl}_2$ .

Schweiz. Man findet hier nur kleine Phosphatablagerungen mit geringem Gehalt, etwa 20 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , im Gebiet Steinbach und Enthal im Canton Schwyz.

Luxemburg. Es zeigen sich Phosphatknoten vereinzelt im Dogger des Juragebirges bei Esch, Schifflingen, Düdelingen an den Eisenerzlagern.

In jüngster Zeit tauchen Phosphate von Syrien und Palästina auf, deren Lager aber noch weiter zu erforschen sind.

Unser Hauptbezugsland für Phosphate ist Nordamerika. Wir haben es hier mit vier verschiedenen Gebieten zu thun, mit Canada, Tennessee, Südcarolina und Florida.

Canada. In den Provinzen Quebec und Ontario, im Thale des Ottawaflusses, der kanadischen Pacific-Eisenbahn entlang, finden sich grosse Apatitlager mit 80 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 1,7 Proc. freiem  $\text{Ca O}$  und 7 Proc.  $\text{Ca Fe}_2$ , in denen wunderschöne Krystalle vorkommen.

Südcarolina. In dem ausgedehnten Kalkgebiet des Beckens von Charlestown werden Phosphatknoten gewonnen, welche der tertiären Periode angehören. Man unterscheidet Land- und Flussphosphate je nach ihrem Förderungsorte. Eine Durchschnittsanalyse ergab 59 Proc.  $\text{C}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 4,5 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ , 3,5 Proc. Fe und 7,7 Proc. org. Substanz.

Tennessee. Man unterscheidet ein graues und ein röthliches Vorkommen, letzteres in Tafelform. Das graue Phosphat enthält etwa 70 Proc., letzteres 75 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  bei 4 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  und bis 6 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Florida. Diese Halbinsel hat als Untergrund einen weisslichen Korallenkalk, auf

welchem fast in der ganzen Längsausdehnung der Halbinsel phosphatführende Schichten in mehr oder weniger mächtigen Massen lagern. Dieses Phosphat ist seit 1888 bekannt und z. Z. unser Hauptmaterial für Superphosphat. Im Flussgebiet des Peace-river kommen theilweise Phosphatknoten vor, denen der subhercynischen Zone ähnlich, theils kleine Körner bis in Nussgrösse, Pebbles (deutsch: Kieselsteinchen) genannt, mit etwa 60 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ .

Afrika. Das sog. Algierphosphat ist sandsteinartig und findet sich bei Bône mit bis 65 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , während im Westen und Süden von Gafsa beträchtliche Phosphatlager mit 60 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  aus der Tertiärzeit vorkommen.

Folgende kleine Inseln Westindiens bergen Phosphate diluvialen Ursprungs:

Kl. Antillen: Redondainsel mit einem Thonerdephosphat 38,5 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 22,0 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10,5 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sombreroinsel mit einem Phosphat mit 75 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 3,7 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,5 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Gr. Antillen: Navassainsel mit einem Phosphat mit durchschnittlich 75 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 4 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Inseln u. d. Winde: Arubainsel mit einem Phosphat mit 75 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 12 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ , 5 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Gr. Curaçaoinsel mit einem Phosphat mit 85 Proc.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 0,5 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Los-Roquesinsel mit einem Phosphat mit 37 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 25 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 15 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 Proc.  $\text{Ca O}$ .

Alta-Velainsel mit einem Phosphat mit 26 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 20 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ratainsel mit einem Phosphat mit 26 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 11 Proc.  $\text{A}_2\text{O}_3$ , 8 Proc.  $\text{Ca CO}_3$ .

Inseln des stillen Oceans: Guanos aus dem Alluvium von Malden, Baker, Fanning, Jarvis, Starbuck, Howland, Phönix, Sidney, Enderburg, Minerva, Aves, Kl. Curaçao etc. Auf diesen unbewohnten kleinen Inseln nisten Seevögel in unglaublicher Zahl: Pinguine, Albatrosse, Alke u. s. w., welche Excremente anhäufen, die reich an Phosphorsäure sind.

Wir kommen jetzt zur Gewinnung und Aufbereitung der Phosphate. Im Lahngebiete, wie auch in Spanien, ist der Betrieb Grubenarbeit in Schächten und Strecken. Das gewonnene Product bedarf meistens einer Aufbereitung, und zwar in der Hauptsache mittels der Scheidearbeit, durch die Trennung der Verunreinigungen durch Aus-

klauben. In Florida liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Hat man sich durch Schürfen und Untersuchung der erhaltenen Proben über die Abbauwürdigkeit des Phosphats vergewissert, so legt man die phosphatführende Schicht durch Abheben der überliegenden Endschicht bloss und treibt eine schiefe Ebene hinunter. Mittels einer Fördermaschine bringt man das gewonnene Material in einen Wäscher, der Rübenwäsche der Zuckerfabriken ähnlich, um den anhaftenden Thon abzuwaschen; auf dem Wege zum Lagerplatze werden die Unreinigkeiten ausgelesen. Die grossen Stücke werden vorher durch einen Steinbrecher zerkleinert. Das vom Waschprocess anhaftende Wasser wird nunmehr entfernt, und zwar geschieht dies meistens durch Brennen auf angezündeten Holzsichten, auf denen das Phosphat bis zu 5 m hoch lagert.

Bei Flussphosphaten benutzt man Baggermaschinen.

Die Zusammensetzung der Phosphate. Gleich den Erzen, mit denen die Phosphate in mancher Hinsicht zu vergleichen sind, enthalten letztere neben ihrem Werthbestandtheil noch andre Körper, die den Werth derselben herabdrücken und die Verarbeitung zu Superphosphat erschweren bez. unmöglich machen. Der phosphorsaure Kalk der Mineralphosphate findet sich fast ausschliesslich in der Form  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  vor. Nur ein Phosphat, der sog. Marakaibostein von den Monksinseln im Meerbusen von Venezuela, ist dadurch interessant geworden, dass es bei 42 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur 40 Proc.  $\text{Ca O}$  enthält (anstatt 50 Proc. entsprechend der Formel). Wir haben hier nicht die Verbindung  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , sondern  $\text{Ca H PO}_4$  oder  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , wie in den Krusten einiger Guanos. Die Verunreinigungen sind: Carbonate, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia, Fluorcalcium, Chlorcalcium, Jodcalcium, Silicate, Quarz, Gyps und Alkalien; in einigen Fällen organische Substanz, Manganoxyd, Chromoxyd, Titan, Zirkon und Thonerde.

Die Carbonate sind theils mit dem phosphorsauren Kalk innig vermischt, z. B. im Floridaphosphat, und in dieser Form dem Superphosphatfabrikanten erwünscht, theils sind sie ungleichmässig eingeschlossen, wie Kalkspath im Arubaphosphat, im Algierphosphat, wie Kreidepetrefacten im Carolina-phosphat u. s. w., theils sind sie dem Phosphat als Kreide beigemengt, wie im Ciplyphosphat. Die erstere Bildung findet ihre Erklärung darin, dass z. Z. ihrer Entstehung phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk sich zugleich in Lösung befunden und sich zu gleich aus Lösungen von zufällig gleichen

## Übersicht über das Vorkommen der Phosphate in den Erdformationen.

Zeitalter (Aera).	System (Periode).	Formation.	Phosphat.
Känozoïsche Formationsreihe	Quartär	Alluvium Diluvium (Sindflut)	Guano  Koprolithen, Knochenbreccien, Redondaph., Alta Velaph., Los Roquesph., Rataph., Navassaph., Sombrerophosphat, Curaçaoeph., columbisches Phosphat.
(kainos = neu)	Tertiär	Pliocän Miocän Oligocän Eocän	Koprolithen, Phosphorite der norddeutschen Ebene und von Suffolk in England, Phosphate von Florida, Süd-Carolina und Tennessee, Algier- phosphat.
Mesozoïsche Formationsreihe (secundär)	Kreide	Obere Senon Turon Cenoman Untere Gault Neocom	Organogene Phosphate.  Phosphorite von Bedford und Cambridge in England, von Caceres in Spanien, fran- zösische Phosphate (Somme, Bellegarde, Quercy, Pas-de- Calais, Ardennen), belgische Phosphate, russische Phospho- rite, Phosphorite von Galizien.
(mesos = mittel)	Jura (nach dem Jura- gebirge benannt)	Malm oder weißer Jura Dogger oder brauner Jura Lias oder schwarzer Jura	Lotphosphat.  Bayerische Phosphorite (Am- berg und Königshütte).
	Trias (dreigliedrig)	Keupersandstein Muschelkalk Buntsandstein	Englische Koprolithen, Phos- phorite von Banz in Bayern und von Boll in Württemberg, von Delme i. Elsass-Lothringen.
	Perm (Dyas) (nach dem russisch. Gouvern. benannt)	Zechstein Rothliegendes	Knochenbreccien im Bonebed in Württemberg, Schweiz und in den Grafschaften Cheshire und Lancashire in England.
	Karbon	Productives Steinkohlengebirge Kulm oder Kohlenkalk	—  Phosphoritschiefer von Hörde in Westfalen und von Wales in England.
Paläozoïsche Formationsreihe (primär)	Devon (Nach der Grafsch. Devonshire in Eng- land benannt)	Oberdevon Mitteldevon Unterdevon	Minerogene Phosphate.  Lahnphosphorite.
(palaios = alt)	Silur (nach der kelt. Völ- kerschaft Siluren in Wales benannt)	Obersilur Untersilur	Phosphorite von Estremadura in Spanien (Logrosan, Trujillo), Podolische Phosphorite.
	Kambrium (nach dem kam- brischen Gebirge in Wales benannt)	Oberkambrium Mittelkambrium Unterkambrium	—
Archäische oder azoïsche Formationsreihe (Urzeit) (arche = Anfang; a zoon = ohne Wesen).			Apatite in der Uebergangsform.

Diese Tabelle ist 1886 von mir entworfen und von Prof. Barth in Rufach für seine  
Veröffentlichungen benutzt.

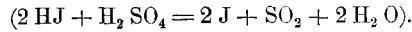
specifischen Gewichten beim Verlust der freien Kohlensäure niedergeschlagen haben. Diese Art der Vermischung ist im Phosphat mit bloßem Auge nicht zu erkennen und man muss sich schon eine frische Bruch-

fläche oder besser Schlitte herstellen, die man ätzt, d. h. einer Behandlung mit verdünnter bez. erwärmer Salzsäure unterwirft. Man hat also zu unterscheiden: leicht und schwer lösliche Carbonate; die imprägnirten

Carbonate lösen sich nur in der Wärme. Durch mikroskopische und mikrochemische Untersuchung findet man, ob ein Phosphat eine einheitliche Masse darstellt oder aus verschiedenen Substanzen zusammengesetzt ist, ob Fossilien vorhanden, kohlensaurer Kalk als Calcit, Arragonit u. s. w.

Fluorcalcium ist als stetiger Begleiter des phosphorsauren Kalks in der Mehrzahl der Phosphate anzusehen; derselbe kommt bis zu 8 Proc. vor, hauptsächlich im canadischen Apatit und im Floridaphosphat.

Chlorcalcium findet sich hauptsächlich im norwegischen Apatit und Jodcalcium nur in wenigen Phosphaten und nur in Hundertstel Proc. (Lahnphosphorit, Florida-phosphat, Lotphosphat, Estremaduraphosphat, Curaçao-phosphat, Sombrerophosphat, Arubaphosphat und im Phosphat von Amberg). Dass beim Aufschluss Jod frei wird, ist wohl bekannt



Eisenoxyd und Thonerde. Das Eisen kommt in den Phosphaten in verschiedenen Formen vor, meistens als  $\text{Fe PO}_4$ , dann aber auch, freilich selten, als freies Oxyd (z. B. im Sommephosphat, podolischem Phosphorit, Tennessee-phosphat, Carolinaphosphat) oder an Schwefel gebunden als Kies,  $\text{Fe S}_2$  (z. B. im grauen Tennessee-phosphat, Flusscarolina-phosphat, podolischem Phosphorit). Auch kieselbares Eisen ist nachgewiesen. Die gelben und rothen Färbungen mineralischer Phosphate röhren gewöhnlich von mehr oder weniger freiem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat, bei Guano aber meistens von organischer Substanz her. Die eisenoxydhaltigen Phosphate sind gewöhnlich von grauschwarzer oder graublauer Farbe, z. B. einige Floridaphosphatarten, Flusscarolinaphosphat, Tennessee-phosphat.

Die Thonerde findet sich in zwei Formen, als  $\text{Al PO}_4$  (Bestandtheil des Phosphats) und als  $\text{Al}_2(\text{Si O}_3)_3$  (Gangart). Sombrerophosphat enthält neben wenig Eisenoxyd die Thonerde bis zu 9 Proc. im freien Zustande, man sagt, es ist bauxithaltig.

Silicate. Neben Thon kommt in den Phosphaten auch  $\text{Ca Si O}_3$  vor, z. B. in belgischen Phosphaten: fast alle Silicate sind der Superphosphatfabrikation sehr schädlich.

Kieseläsäure ist als Quarz in Kristallen z. B. im Lahnphosphorit, Estremaduraphosphat, theils als Sand (Gangart) vorhanden.

Titan als Base findet sich im Rata-phosphat, als Säure sowie Zirkon im norwegischen Apatit, Thonerde im Tennessee-phosphat, Chromoxyd im Algierphosphat

und Los Rocquesphosphat, Manganoxyd im Lahnpophorit und im Floridaphosphat.

Vorstehendes zeigt, mit welchen Körpern der Superphosphatfabrikant beim Aufschluss der Phosphate zu rechnen hat. Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure wie auch beim Trocknen oder Glühen von organische Substanz enthaltenden Phosphaten (Carolina-phosphat, Pebblephosphat, Algierphosphat) entsteht ein Geruch nach Ichthyol oder nach Naphten, der bekanntlich auch beim Erhitzen des sog. Petroleumschiefers auftritt, sowie zuweilen auch beim Lösen und Erhitzen von Kalksteinen und conchylienhaltiger Sandsteine, z. B. von denen von Wöllstein in Rheinhessen. Nach v. Grueber röhrt dieser Geruch von einem Reste sehr schwer flüchtiger organischer Zersetzungspprodukte her, welcher beim Aufschluss durch die dabei eintretende höhere Temperatur und die Einwirkung der Säure erst zerlegt wird; diese Reste bestehen aus einer stickstoff- und schwefelhaltigen Koble, die sich beim Aufschlussprozess in mercaptanartige Verbindungen umwandelt und als solche einen penetranten Geruch verbreitet. Bei manchen Phosphoriten quellen auf der Darre sogar Theertropfen aus.

Was die Härte der Phosphate anbetrifft, so ist der Sombrerophosphorit das härteste mit Härte 6, worauf der Apatit mit seiner bekannten Härte 5 folgt, dem sich dann die übrigen mit 4, 3 und 2 anreihen. Die Guanos sind mürbe. Die Härte des Phosphats richtet sich nach seinem Ursprunge und Alter. Die specifischen Gewichte schwanken zwischen 2,2 und 3,2.

Zum Schlusse ist noch zu erwähnen, dass die Leitfossilien uns Aufschluss über das Alter der Phosphatablagerungen geben, die ja alle nach einander in einer gewissen Altersfolge gebildet sind. Das Alter können wir natürlich nur relativ bestimmen, jede Formation hat ihre Leitfossilien und jedes Glied hat deren besondere; in allen Perioden sind Arten organischer Wesen neu entstanden und wieder untergegangen. Je neuer die Formation, desto zahlreicher im Allgemeinen deren Versteinerungsarten. Das Alter ist ferner zu bestimmen nach den Lagerungsverhältnissen. Zeiträume sind aber nicht anzugeben, der Blick verliert sich in eine entlegene Vergangenheit, so dass man sich genauere Vorstellungen nicht machen kann.