

81
65
A-4534
Aus dem **Institut für wissenschaftliche Heimatforschung** an der Livländischen
Gemeinnützigen u. Ökonomischen Sozietät (gegr. 1792) in Dorpat
Leiter Prof. Dr. Edm. Spohr

Mitteilung 1.

Alexander Mickwitz

Übersicht der chemischen Untersuchungen
des estländischen Obolenphosphorits und dessen
Abbauwürdigkeit

Reval 1930

Übersicht der chemischen Untersuchungen des estländischen Obolenphosphorits und dessen Abbauwürdigkeit¹⁾.

26127

4285673

Von Alexander Mickwitz.

Einleitung.

30480

Der estländische Obolenphosphorit liegt im Untersilur, wo er die Basis des Ordoviciums bildet²⁾. Den Phosphor führenden Bestandteil dieser Schicht bilden Brachiopodenschalen, resp. deren Fragmente; am häufigsten finden wir die Arten *Obolus apollinis* Eichw., *Obolus apollinis* var. max. Mickwitz und *Obolus celatus* Volborth vertreten³⁾.

Im folgenden werden zunächst die chemischen Untersuchungen der Obolenschalen erwähnt, mit dem Versuch, die meist in geologischen und agrikulturchemischen Abhandlungen verstreuten chemischen Angaben zu sammeln, um eine Übersicht der bisherigen Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete zu gewinnen.

Da der Obolensandstein dank dem hohen Phosphorsäuregehalt der Obolenschalen auch ein rein praktisches Interesse, und zwar in erster Linie für die Landwirtschaft hat, schien es mir angebracht, auch eine Zusammenfassung derjenigen Abhandlungen zu geben, in denen die Abbauwürdigkeit der estländischen Phosphoritlager behandelt wird.

Zum Schluß wird auch einiger Vegetationsversuche mit dem Obolenphosphorit als Düngemittel, Erwähnung getan.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank Herrn Dr. A. Öpik auszusprechen, der in entgegenkommendster Weise mir den größten Teil der hierher gehörigen Literatur zur Verfügung gestellt und Aufschluß über eine Reihe hierher gehöriger Fragen gegeben hat.

¹⁾ Mitteilung aus dem Institut für wissenschaftliche Heimatforschung an der Livländ. Gemeinn. u. Ökonom. Sozietät, Dorpat.

²⁾ A. Öpik. Der estländische Obolenphosphorit.

³⁾ H. v. Winkler. Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze. Mitteilungen aus dem geol. Inst. der Univers. Greifswald. 1920. 27 Seiten m. 1 Taf. Obolensandstein S. 24—26.

I. Die chemischen Untersuchungen der Obolenschalen.

Die chemischen Untersuchungen der estländischen Obolenschalen gehen auf das Jahr 1861 zurück, wo in den „Agrikulturchemischen Untersuchungen“ von C. Schmidt ⁴⁾ auch der „Ungulitensandstein als Phosphorsäurequelle“ behandelt wird ⁵⁾.

C. Schmidt kommt zum Schluß, daß die Obolenschalen „die Zusammensetzung fossiler Wirbeltierknochen oder Knochenbreccien (Osteolithen)“ besitzen und „demnach als amorph oder richtiger organisch geformte Fluor-Apatit-Lager“ angesehen werden müssen. Auf Seite 171 werden folgende Analysenresultate mitgeteilt:

In 100 Teilen:

Fluorcalcium	3,12	} 30,54 p.Ct. Obolen
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	27,42	
Kohlensaurer Kalk	11,86	} 23,01 p.Ct. Dolomitanteil des Bindemittels
Kohlensaure Magnesia	11,15	
Magnesia	0,11	} 46,45 p.Ct. Silicat- und Quarzanteil des Bindemittels.
Tonerde und Eisenoxyd	1,59	
Kieselsäure und Quarz	43,50	
Wasser und Spur Alkali	1,25	

Es läßt sich vermuten, daß die analysierte Probe „am Felsgehänge der Luga bei Jamburg“ (S. 169) entnommen wurde.

Das Gewichtsverhältnis von $\text{CaF}_2:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ finden wir hier = 1:8,8, während im Fluorapatit dasselbe = 1:11,9 ist.

Schon in dieser Arbeit wird auf eine leichte mechanische Trennungsmöglichkeit der Obolenschalen vom Bindemittel hingewiesen: „die bedeutend schwereren und festeren Unguliten, deren spec. Gew. = 3,2, lassen sich vom Bindemittel, dessen spec. Gew. = 2,6, als Pulver durch Schlämmen als fast unversehrte Petrefakten durch oberflächliches Stampfen oder Zermalmen und Absieben trennen.“

Zum Schluß berechnet Verf. die zum Aufschließen des Obolenphosphorits notwendige Menge Schwefelsäure und gibt praktische Hinweise, wie das Aufschließen im Kleinen für den eigenen Gebrauch zu Düngezwecken am besten durchzuführen wäre.

Die „Fluorapatit“-Auffassung der Obolenschalen wird im Jahr 1870 von Aug. Kupffer von neuem ausgesprochen ⁶⁾,

⁴⁾ Agrikulturchemische Untersuchungen. S. 109—173.

⁵⁾ l. c. p. 169—173.

⁶⁾ Über die chemische Konstitution der baltisch-silurischen Schichten. S. 112—113.

wobei er als Belegmaterial 4 Analysen mitteilt, die an Rohmaterialien verschiedener Herkunft (Jamburg, Ontika, Reval, Baltischport) ausgeführt wurden ⁷⁾:

	Jamburg	Ontika	Reval	Baltischport
Quarz	0,53	46,82	38,86	78,14
Kieselsäure	—	7,75	—	8,62
Kohlensäure	2,42	Spur	1,89	Spur
Schwefelsäure	—	3,76	1,88	Spur
Phosphorsäure	36,57	13,28	19,29	4,75
Fluor	3,31	1,17	1,77	0,36
Kalk	50,47	16,82	25,86	5,17
Magnesia	0,62	Spur	Spur	0,33
Eisenoxyd	4,90	5,30	4,42	1,07
Eisenoxydul	—		0,53	—
Tonerde	—	Spur	1,61	0,20
Alkalien	—	Spur	0,83	0,31
Glühverlust	2,57	3,84	1,84	—
Schwefelkies	—	2,18	0,61	1,27
	101,39	100,92	99,39	100,22
0 —	1,59	0,49	0,74	0,15
	99,80	100,43	98,65	100,07

„Von der Annahme ausgehend, daß ursprünglich sämtliche Phosphorsäure und Fluor an Kalk gebunden gewesen sind, für welche der Kalk in obigen Analysen in aequivalenter Menge vorhanden ist“ ⁸⁾, erhält Verf. für „die die Unguliten bildende Masse“ folgende Werte:

	Jamburg	Ontika	Reval	Baltischport
Calciumfluorid:	7,18	7,34	7,94	7,16
Tricalciumphosphat:	92,82	92,66	92,06	92,84
	100	100	100	100

und meint, daß die erhaltenen Zusammensetzungen „fast genau“ derjenigen eines Fluor-Apatits entsprechen.

Die theoretischen Werte für einen Fluor-Apatit sind:
 CaF_2 : 7,73% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 92,27%.

⁷⁾ u. ⁸⁾ S. 113.

Die Bezeichnung der Obolenschalen als „Fluor-Apatite organischen Ursprungs“ finden wir auch in der Abhandlung von C. Grewingk aus dem Jahre 1886⁹⁾.

Während in den eben erwähnten Arbeiten auf Grund analytischer Untersuchungen ein Aufschluß über den chemischen Charakter der Obolenschalen gewonnen wurde, unternahm im Jahre 1895 Aug. Mickwitz eine mikroskopische Durchforschung derselben¹⁰⁾, und kam dabei zum Schluß, daß „die Schalen der Obolen zwei Schichtenbildungen erkennen lassen“¹¹⁾, wobei zu bemerken ist, „daß die einzelnen Lamellen zwei von einander verschiedene Ablagerungsstoffe des Mantels“ zeigen¹²⁾; wir haben hier 1) eine „hornige Masse“ und 2) „eine kalkige mit feinen verzweigten Röhrensystemen durchsetzte Masse“ vor uns¹³⁾. Den phosphorsauren Kalk in den Obolenschalen hält Aug. Mickwitz für primär und stellt als Grund gegen die Annahmen einer pseudomorphen Bildung desselben die Frage auf: „warum der kohlen saure Kalk der Platysoleniten und Scenellen aus denselben Schichten nicht ebenfalls in phosphorsauren Kalk umgewandelt wurde“?¹⁴⁾

1898/99 untersuchten J. G. Andersson und N. Sahlbom den Fluorgehalt schwedischer Phosphorite¹⁵⁾, die mit den ostbaltischen geologisch gleichartig sind¹⁶⁾. Verfasser kommen zum Schluß, daß sowohl die Obolenkonglomerate, als auch die Schalen der recen ten Lingula anatina dasselbe Verhältnis von $F:P_2O_5$ zeigen, wie wir es beim Fluorapatit finden¹⁷⁾. 1920 analysiert M. v. Wrangell die estländischen Obolenschalen von neuem¹⁸⁾, nimmt eine pseudomorphe Umwandlung derselben an, und bezeichnet die Schalen, des CO_2 -Gehaltes wegen, als Karbonat-Apatit = Staffelit*), obgleich ihr sicherlich die Arbeit

9) Übersicht der Mineralien und Gesteine Liv-, Est- u. Kurlands und ihrer Nutzbarkeit. Sitzungsber. der Naturf.-Ges. bei der Univers. Dorpat. VII. Band, S. 43—59 Ungulitensandstein S. 56, 57. Dorpat 1886. Verl. d. Dorp. Naturf.-Ges..

10) Über die Brachiopodengattung Obolus Eichwald. Sapiski imperat. akadem. nauk; po fis mat. otd. tom IV N 2 S. 1—215.

11) l. c. p. 102.

12) l. c. p. 105.

13) l. c. p. 105.

14) l. c. p. 114.

15) Sur la teneur en fluor des phosphorites suédoise. S. 79—87.

16) Über cambrische u. silurische phosphoritführende Gesteine aus Schweden. Bullet. of the geol. Inst. of the Univers. of Upsala. vol. II. 1894/95 p. 198.

17) l. c. p. 85. 87.

18) Ein estländischer Rohphosphat und seine Wirkung auf verschiedene Pflanzen. Da diese Arbeit mir nicht zugänglich war, referiere ich sie nach A. Öpik. l. c.

*) Die Staffelit-Auffassung wird im Jahre 1920 von H. v. Winkler (l. c. p. 25) übernommen; 1922 von K. Liidemann („Der Phosphorit als Düngemittel“). Agronomía II, N. 2. S. 49—61; estnisch; 1922); auch

von Aug. Mickwitz bekannt sein mußte, aus der zu ersehen ist, daß die Kohlensäure nicht an die Calciumtriphosphat-molekel gebunden erscheint; dies wird mit Recht von A. Öpik betont¹⁹⁾, dessen Untersuchungen zu einer erweiterten Mickwitz'schen Auffassung führen: Nach A. Öpik haben wir uns die Obolenschalen als 1) aus apatitartigen, 2) Kalk- und 3) Gips-Lamellen aufgebaut vorzustellen, „wobei die durchschnittliche Zusammensetzung keinem bekannten Mineral entspricht“²⁰⁾. Verfasser schlägt vor den Obolus, der „kein Apatit, Staffelit, Dahlit oder etwas ähnliches“ ist, „Obolenphosphorit“ oder „Obolusphosphorit“ zu nennen, wenn wir von ihm als von einem Mineral reden²¹⁾.

II. Die Abbauwürdigkeit estländischer Phosphoritlager.

Im Jahre 1877 veröffentlicht C. Grewingk eine Abhandlung über „Die Aussichten und Bedingungen eines zu gründenden baltischen Vereins für Erbohrung nutzbarer Fossilien“²²⁾ und spricht in einem Vortrag über dieselben²³⁾ die Meinung aus, daß eine gleichzeitige Nutzbarmachung der „Braunkohlenflötze“²⁴⁾ und Eisenkieslager die Aussicht auf fabrikmäßige Herstellung von Alaun und Schwefelsäure eröffnen dürften und die billige Zurichtung der phosphorreichen silurischen Unguliten für landwirtschaftliche Zwecke ermöglichen²⁵⁾. C. Grewingk fügt freilich hinzu, daß die erwähnten Vorkommen noch einer gründlichen Untersuchung bedürfen, und ob sie „derartig beschaffen sind, daß deren Ausbeute angezeigt ist und unzweifelhafte pekuniäre Vorteile zu bringen verspricht, läßt sich mit Sicherheit nicht voraussagen“²⁶⁾.

9 Jahre später erscheint die bereits genannte „Übersicht der Mineralien und Gesteine Liv-, Est- und Kurlands und ihre Nutzbarkeit“²⁷⁾; Seite 56 dieser Abhandlung wird der Ungulitensandstein „als untersilurische Etage A₂ durch zahlreiche Einschlüsse von Schalen der Brachiopodengattung Ungula oder

C. Gäbert bezeichnet den Obolensandstein als „Karbonatapatit“ (Zeitschr. f. prakt. Geologie. 34. Jahrg. S. 67—72. 1926).

¹⁹⁾ l. c. p. 25.

²⁰⁾ l. c. p. 31.

²¹⁾ l. c. p. 31.

²²⁾ Archiv für Naturkunde Liv-, Est- u. Kurlands. Dorpat. IV. Bd. S. 347.

²³⁾ Sitzungsberichte der Naturf. Gesellsch. z. Dorpat. IV. Bd. 1878. S. 345—356.

²⁴⁾ Eine irrtümliche Bezeichnung der jetzt als Dictyonemaschiefer bekannten Ablagerungen.

²⁵⁾ l. c. p. 351.

²⁶⁾ l. c. p. 351.

²⁷⁾ l. c. 1886.

Obolus gekennzeichnet" beschrieben, auf das „am reichsten bei Ilgast" (Ülgase) zu findende Vorkommen aufmerksam gemacht und hinzugefügt, daß er, „ungeachtet des bedeutenden Phosphorsäuregehaltes der ... Unguliten, bisher noch nicht zur Darstellung von Superphosphat benutzt worden ist²⁸⁾.

In der von mir schon erwähnten Arbeit von J o h. G u n n a r A n d e r s s o n²⁹⁾ „Über cambrische und silurische phosphoritführende Gesteine aus Schweden", die dem estländischen Obolensandstein geologisch aequivalent sind, spricht Verfasser von den gescheiterten Bemühungen, die schwedischen Phosphoritlager auszunutzen, da „die Hoffnungen auf die Gründung einer schwedischen Phosphatindustrie wegen des Mangels an einem tauglichen Rohmaterial getäuscht wurden". „Das Interesse für die Phosphoritgesteine" erlahmte und „nach dem Jahre 1873 finden wir nur zufällige Mitteilungen über dieselben"³⁰⁾.

Erst im Jahre 1918 wird die Frage über die Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze von neuem behandelt und es erscheint eine Abhandlung von F. B e y s c h l a g und L. v o n z u r M ü h l e n über „Die Bodenschätze Estlands"³¹⁾.

Es wird „die geringe Mächtigkeit und Absetzigkeit des ganzen Vorkommens" erwähnt³²⁾ und im besonderen „die Anhäufungen von Oboluskonglomeraten im Sandstein im östlichen Estland" als „außerordentlich gering"³³⁾ bezeichnet. „Die verhältnismäßig bedeutendsten Vorkommen dürften in der Gegend von Reval bei Irro, Hark und Tischer liegen"³⁴⁾.

Als besonders ungünstiger Umstand wird das „allgemeine südliche Einfallen, also eine Neigung von etwa 2°—5°" von den Verfassern unterstrichen³⁵⁾, wobei die „überall an der steilen Meeresküste wenig über Meeresniveau austreichende Schicht rasch unter den Meeresspiegel sinkt"³⁶⁾.

Es muß aber hier erwähnt werden, daß nach den Untersuchungen von A. I n o s t r a n c e w³⁷⁾, die auch für Estland Gültigkeit haben, der mittlere Einfallwinkel nur 0°15' groß ist und somit die Wasserschwierigkeiten erheblich geringer sein dürften, als es die Verfasser annahmen.

28) l. c. p. 56. 57.

29) l. c. 1894/1895.

30) J. G. Andersson. l. c. p. 150. 1894/95.

31) Zeitschr. für prakt. Geol. 26. Jahrg. 1918. Heft 10. S. 141—150.

32) l. c. p. 144.

33) l. c. p. 143.

34) l. c. p. 143.

35) l. c. p. 148.

36) l. c. p. 144, vergl. auch p. 142.

37) Der Fallwinkel der unter-silurischen und cambrischen Schichten der Umgebungen von St. Petersburg. 1912.

In den Jahren des Weltkrieges schreibt C. G ä b e r t einen „Bericht über Phosphate in Estland“³⁸⁾, in dem ein Gutachten über den praktischen Wert der estländischen Phosphate abgegeben wird. Verf. weist auf die geringe Mächtigkeit der Phosphorit führenden Schichten hin und betont deren ungünstige Lagerungsverhältnisse.

Die Ausbeutungsmöglichkeit der Vorkommen bei Narva, Mereküll, Ontika, Isenhof, Jaggowall und Baltischport wird in Abrede gestellt. Günstiger beurteilt wird das Vorkommen bei Ilgast, doch ist auch hier die Frage einer lohnenden Ausbeutung des Phosphorits nach G ä b e r t strittig. Als einziges mehr oder weniger lohnendes Vorkommen bezeichnet Verf. dasjenige von Hirro; hier wird für eine Fläche von 120 Hektar, bei einer mittleren Schichtstärke von 0,60 m, ein Vorrat von 2 Mill. t errechnet.

1920 erscheint eine Abhandlung von H. v. Winkler „Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze“³⁹⁾.

„Für einzelne Bezirke“, ohne nähere Ortsangaben, errechnet Verfasser für die Vorräte an Obolenschalenrümern einen Wert von 600.000 m³ pro km² und gelangt, mit dem Spec. Gew. 2,85 rechnend, auf 1.710.000 t Rohphosphat⁴⁰⁾. „Ähnlich reiche Fundplätze“, aber von „kleineren Abmessungen“, sollen nach Meinung des Verfassers „an mehreren Stellen des Landes“ nachweisbar sein; die meisten dieser Vorkommen sind aber „keineswegs leicht zugänglich“⁴¹⁾. C. G ä b e r t veröffentlicht im Jahre 1921 seine Untersuchungen „Über die Ölschiefer in Estland“⁴²⁾; hier werden auch die Phosphate erwähnt und wird der von C. Grewingk im Jahre 1877 gefaßte Gedanke der gleichzeitigen Gewinnung und Nutzbarmachung estländischer Bodenschätze von neuem ausgesprochen⁴³⁾.

Im Jahre 1923 veröffentlicht P. N. Ilkewitsch ein „Gutachten über die Phosphoritlager bei Irro (Hirro) und Rootsikalavere (Rotsikalaver)“. Es wird „eine Reihe von Profilen mit einschlägigen analytischen Daten“ beschrieben. Für Irro wird für eine Fläche von 0,5 km² der Vorrat von 875.000 t angegeben, was auf den km² umgerechnet fast die Winkler'sche Zahl ergibt: 1.750.000 t (bei Winkler — 1.710.000). Die Phosphoritlager enthalten 13—16% P₂O₅. Ebenfalls im Jahre 1923 erscheint eine Arbeit von I. V. Ssamoiloff⁴⁴⁾: „Die Phos-

38) Manuscript zitiert nach J. V. Ssamoiloff aus: Trans. on the Inst. of Fertilizers. Lief. 21. 19 Seiten. 1923.

39) l. c.

40) l. c. p. 25.

41) l. c. p. 25.

42) Braunkohle. S. 597—625.

43) l. c. p. 600.

44) Russisches Manuscript mit einer Karte und Profilzeichnungen. Aus den Akten des Bergamtes. Zitiert nach A. Öpik. l. c. p. 6.

phoritlagerstätten in Estland". Der Schluß, zu dem S s a m o i - l o f f kommt, ist folgender:

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß den estländischen Phosphoritlagern keine größere Bedeutung beizumessen ist, doch kann die Ausbeutung dieser Vorkommen möglich und zweckentsprechend sein, wenn man daran denkt, daß Estland ein noch armer Ackerbaustaat ist, dem es schwer fällt, ausländische Düngemittel anzukaufen.

Selbstverständlich müßten die Arbeitsmethoden genau durchdacht und größtmögliche Ökonomie angestrebt werden, um das Material billig genug herstellen zu können ⁴⁵⁾.

1929 schreibt A. Ö p i k über „die Abbauwürdigkeit des Obolusphosphorits“ ⁴⁶⁾, daß „der größte Teil dieser Vorräte der Phosphorite bei dem gegenwärtigen Stande der Technik nicht abbauwürdig ist, weil sie verhältnismäßig arm und stellenweise schwer zugänglich sind“. Als abbauwürdig bezeichnet Verf. nur die Konglomeratfelder am Glint, „wobei auch der Detritus zum Teil in Anspruch genommen werden könnte“. Es handelt sich dabei um die „sichtbaren Phosphoritvorräte“ in Estland, die A. Ö p i k mit 13,6 Mill. t Rohphosphat oder 4,8 Mill. t $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bewertet ⁴⁷⁾. Diese Zahlen sind als Summen der Vorkommen in Wiems (Viimsi), Hirro (Iru), Rotsikalafer (Rootsikalavere) und Ilgast (Ülgaste) zu betrachten; fügen wir noch die „möglichen (abgeschätzten) Vorräte“ hinzu, so erhalten wir nach A. Ö p i k rund 500 Mill. t Rohphosphat.

Die Angaben von J. Ü m a r i k aus dem Jahre 1921 ⁴⁸⁾, der die Gesamtvorräte auf 5—6 Milliarden t schätzt ⁴⁹⁾, sind demnach als stark übertrieben zu bezeichnen.

„Obwohl die abbauwürdigen Vorräte nicht allzugroß sind,“ schreibt weiter A. Ö p i k ⁵⁰⁾ vom Obolenphosphorit, so „besitzt er doch mehrere Eigenschaften, die seinen Abbau ... erleichtern. Nämlich der Sand, die Gangart, ist so locker, daß überhaupt keine Zerkleinerungsvorrichtungen erforderlich sind, um die Schalen vom Sande zu befreien“; außerdem fügt Verf. hinzu, daß „in genügender Zerkleinerung der Phosphorit ohne chemische Umarbeitung zum Teil zitratlöslich und unter gewissen Bedingungen von den Pflanzen aufnehmbar ist“.

1926 erscheint eine Abhandlung von C. G ä b e r t ⁵¹⁾; Verfasser berichtet über die Anreicherungsversuche, die im Jahre

45) l. c. p. 16, 17.

46) l. c. p. 48, 49.

47) l. c. p. 47. Tabelle VIII.

48) Der Estländische Phosphorit (Eesti vosvoriit). Agronomiam Nr. 1. S. 3—9.

49) l. c. p. 4.

50) l. c. p. 48.

51) Der Obolensandstein, ein estländisches Rohphosphat. S. 67—72.

1918 von der Firma Fried. Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, mit einer dorthin geschickten Probe ausgeführt wurden, wobei es schon damals gelungen war, den „lockeren Rohstoff durch ein höchst einfaches Verfahren in bemerkenswerter Weise anzureichern“.

Im Gegensatz zu S s a m o i l o f f ⁵²⁾, der dem estländischen Obolenphosphorit nur örtliche Bedeutung einräumt, glaubt Verf., „daß man bei der günstigen Schiffsverbindung (Reval-Stettin) das estnische Phosphat auch in Deutschland einzuführen versuchen wird“ (S. 72).

III. Der estländische Obolenphosphorit als Düngmittel.

Über die Eigenschaften des estländischen Obolenphosphorits als Düngmittel wird in den Abhandlungen von M. v. W r a n g e l l ⁵³⁾, H. v. W i n k l e r ⁵⁴⁾, J. Ü m a r i k ⁵⁵⁾ und K. L i i d e m a n ⁵⁶⁾ berichtet.

Die erste Arbeit von M. v. W r a n g e l l aus dem Jahre 1920 ist mir im Original nicht zugänglich gewesen, in der zweiten Arbeit teilt Verfasserin ihre Vegetationsversuche mit; S. 6 dieser Abhandlung lesen wir, daß Verfasserin als Phosphorsäuredifferenzdüngung unter anderem auch den „estländischen Obolensandstein“ mit einem Phosphorsäuregehalt von 20,37% anwendet, wobei das benutzte Rohphosphat 0,3% nach P e t e r m a n n lösliche Phosphorsäure enthält; es zeigten dabei Buchweizen, Senf und Wicken ein sehr gutes Wachstum, während Roggen und Mais schlecht fort kamen (referiert nach K. L i i d e m a n. l. c. p. 52. 1922). Leider wird der Grad der Zerkleinerung des Obolenphosphorits nicht mitgeteilt, während doch dieser Umstand von größter Bedeutung sein dürfte, wie es die Untersuchungen von H. v. W i n k l e r zeigten ⁵⁷⁾; hier lesen wir, daß der Obolenphosphorit ⁵⁸⁾ „keine Aufschließung mit Säuren“ benötigt, sondern „an und für sich pflanzenlöslich ist“, sobald er „auf's feinste gepulvert Pflanzenwurzeln zur Verfügung steht“. H. v. W i n k l e r hielt diese Benutzungsart für soweit vielversprechend, daß er „auf die Verwendung von fein gepulverten Obolenschalen zur Ackerverbesserung“ ein Patent sub Nr. B. 86. 309
Nr. 31 7919

⁵²⁾ l. c. p. 13 (deutsches Referat).

⁵³⁾ Ein estländischer Rohphosphat etc. l. c.

⁵⁴⁾ l. c. 1920.

⁵⁵⁾ l. c.

⁵⁶⁾ 1) Der Phosphorit als Düngmittel. S. 49—61. 2) Ein Vergleichsversuch d. estn. u. wjatkaschen Phosphorites. S. 463—464.

⁵⁷⁾ l. c. p. 25.

⁵⁸⁾ Von H. v. W i n k l e r wird die von M. v. W r a n g e l l vorgeschlagene „Staffelit“-Auffassung angenommen.

löste. Ob die Bezeichnung „pflanzenlöslich“ hier allgemeine Bedeutung hat, sich also auch auf die Halmfrüchte bezieht, ist aus der Arbeit nicht zu ersehen.

In der Abhandlung von J. Ümarik werden (S. 6) Analysenergebnisse dreier Phosphorite mitgeteilt: 1) estländischer Obolenphosphorit (Mittelprobe aus Ilgast), 2) Amerikanischer Phosphorit (Carolina), 3) Russischer Phosphorit (Wjatka); beim estländischen Phosphorit wird das in 2% Zitronensäure-Lösung lösliche P_2O_5 mit 9,7% angegeben, doch wird dabei der Zerkleinerungsgrad der Probe nicht mitgeteilt. Die Vegetationsversuche von M. v. Wrangell werden erwähnt „die mit klarer Stimme bezeugen, daß unser Phosphorit als Phosphordüngung gebraucht werden kann“ (S. 6). Weiterhin wird über einen in Aruküla im Sommer 1920 angestellten Feldversuch berichtet, wobei die Düngungen zwecks Vergleich mit Superphosphat und Phosphorit, und zwar auf Moorboden und gewöhnlichem Feldboden bei Heu, Hafer, Kartoffeln und Futterrüben ausgeführt wurden.

In den mitgeteilten Tabellen (Tab. 2, 3, 4 auf Seite 7, 8, 9) vermissen wir die auf gewöhnlichem Boden gemachten Beobachtungen und die mit Hafer erzielten Resultate; es heißt nur weiterhin im Text, daß bei „anderen Pflanzen“ der Phosphorit weit hinter dem Superphosphat zurückstand. Bei Kartoffeln „Imperator“ und Futterrüben „Oestersundom“ wurden auf Moorboden bei Phosphoridüngung etwas größere Ernten erzielt als bei der Düngung mit Superphosphat. J. Ümarik zieht daraus die Schlußfolgerung (S. 7), daß der estländische Phosphorit auf saurem Boden mit „sehr gutem“ Erfolge mit der Superphosphatdüngung konkurrieren und letztere ersetzen kann.

Bei K. Liideman⁵⁹⁾ finden wir eine ungünstige Kritik der Arbeiten von M. v. Wrangell; er meint, daß diesen Arbeiten wenig Originalität und wenig Neues zugeschrieben werden kann (S. 60), und daß sie sich nicht entfernt mit den Arbeiten von D. N. Prjanischnikoff messen können, in denen wir dieselben Fragen bereits bearbeitet finden⁶⁰⁾. Unter anderem erwähnt Liideman (S. 52) die von Prjanischnikoff festgestellte Tatsache, daß aus ein und demselben Phosphorit die Phosphorsäure nicht von allen Pflanzen gleich leicht aufgenommen wird; während Lupine, Buchweizen, Senf,

⁵⁹⁾ l. c. p. 52; 59—61. (1922).

⁶⁰⁾ Zitiert nach Liideman l. c. p. 49 (1922):

- a) Iz result. veget. opõt. i laborat. rabot. pod red. prof. D. N. Prjanischnikowa t. t. VI—1911; VII—1912; X—1916. Aus den Resultaten der Vegetationsversuche u. Laboratoriumsarbeiten.
- b) D. N. Prjanischnikow. Utschenie ob udobrenii izd. 3 1908. (Düngungslehre. Ausg. 3. 1908.)
- c) D. N. Prjanischnikow. Ljupin, fosforit i zola. 1919. (Lupine, Phosphorit u. Asche. 1919.)

Bohnen, Erbsen, Esparsette in diesem Falle die Phosphorsäure leicht assimilieren, vermögen es die Halmfrüchte — Roggen, Weizen, Hafer, Gerste, Hirse, auch der Flachs, nicht zu tun.

Ungünstig werden die Arbeiten Baronesse Wrangell's u. a. auch von P. Ehrenbusch ⁶¹⁾ beurteilt, der der Verfasserin den Vorwurf unzureichender Verweisungen auf frühere, z. T. schon vor 20 Jahren erschienene Arbeiten russischer Forscher (z. B. Prjanischnikow, Kossowitsch) macht.

1924 unternimmt K. Liideman einen Vergleichsversuch zwischen den estländischen und den russischen Phosphoriten und kommt, auf Grund seiner Beobachtungen an Gerste und Senf zum Schluß, daß der estländische Phosphorit auf normalem (nicht saurem) Boden besonders schwer von den Halmfrüchten assimilierbar sei, auf saurem Boden dagegen, in größerer Menge benutzt, wohl befriedigende Resultate zeitigen kann ⁶²⁾; keineswegs ist aber der estländische Phosphorit, nach Meinung des Verfassers als eine „Wunder-Düngung“ anzusprechen, wie es v. Wrangell und v. Winkler tun, und er kann auch nicht mit gleichem Erfolge anstelle des Thomasmehls gebraucht werden; somit läßt sich der estländische Phosphorit den besten russischen nicht an die Seite stellen; Verfasser erwähnt die Versuche mit dem Sengilei-Phosphorit, mit dem bei Gerste folgende Resultate erzielt wurden (1911): Ohne P_2O_5 : 4,32 g, bei normaler Mischung 16,6 g, Sengilei-Phosphorit: 14,5 g, Kostroma'scher: 4,1 g.

Der estländische Obolenphosphorit dürfte somit gegenwärtig wohl nur für den einheimischen Gebrauch in Betracht kommen; es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß er mit der Zeit an wirtschaftlichem Wert gewinnen wird, besonders wenn es gelingen sollte, ihn ohne größere Unkosten so zuzurichten, daß er auch von unseren Getreidearten auf normalem Boden assimiliert werden könnte.

LITERATURVERZEICHNIS.

1861. C. Schmidt. Agrikulturchemische Untersuchungen. Livländ. Jahrb. der Landwirtschaft. 14 Bd. 3. Heft. S. 109—173.
1870. A. Kupffer. Über die chemische Konstitution der baltisch-silurischen Schichten. Archiv f. d. Naturk. Liv-, Est- u. Kurlands erster Serie V. Bd. S. 69—194 m. 2 Taf.
1877. C. Grewingk. Die Aussichten und Bedingungen eines zu gründenden baltischen Vereins für Erbohrung nutzbarer Fossilien. Arch. f. d. Naturk. Liv-, Est- und Kurlands. Dorpat. IV Bd. S. 347.

⁶¹⁾ Zeitschr. für Pflanzenernährung u. Düngung. 2. B. 73—91. Breslau. Referiert nach C. B. 1923 I. 1521.

⁶²⁾ l. c. p. 464 (1924).

1886. C. Grewingk. Übersicht der Mineralien und Gesteine Liv-, Est- und Kurlands und ihre Nutzbarkeit. Sitzungsbd. der Naturf. G. bei der Univers. Dorpat. VII. Bd. S. 43—59.
1894. J. G. Andersson. Über cambrische und silurische phosphoritführende Gesteine aus Schweden. Bull. of the geol. Inst. of the Univers. of Upsala. II. Bd. 1894/95. S. 198.
1895. Aug. Mickwitz. Über die Brachiopodengattung *Obolus* Eichwald. Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. 8. Serie IV. Bd. 1896. 225 S. m. 3 Taf. u. 7 Textabb.
1898. J. G. Andersson et N. Sahlblom. Sur la teneur en fluor des phosphorites suédoises. Bull. of the geol. Inst. of the Univers. of Upsala. IV. Bd. 1898/99. S. 79—87.
1912. A. Inostrancew. Der Fallwinkel der unter-silurischen und cambrischen Schichten der Umgebungen von St. Petersburg. St. Petersburg 1912. Separatauszug aus den Arbeiten d. Kais. Naturf. G. z. St. Petersburg. XXXV. Bd. H. 5. Abteil. f. Geologie und Mineralogie.
1918. F. Beyschlag u. L. v. zur Mühlen. Die Bodenschätze Estlands. Zeitschr. f. prakt. Geol. 26. Jahrg. Heft 10. S. 131—150.
1919. (?) C. Gäbert. Bericht über Phosphate in Estland (Manuskript).
1920. H. v. Winkler. Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze. Mitteilung a. d. geol. Inst. der Univers. Greifswald. 27 Seiten.
1920. M. v. Wrangell. Ein estländischer Rohphosphat und seine Wirkung auf verschiedene Pflanzen. Berlin. 44 S. u. 8 Taf.
1920. M. v. Wrangell. Phosphorsäureaufnahme und Bodenreaktion. Berlin. 56 S. m. 3 Taf.
1921. C. Gäbert. Über die Ölschiefer in Estland. Braunkohle, Zeitschr. f. Gewinn u. Verwert. der Braunkohle. Nr. Nr. 48, 49. XIX. Jahrg. S. 597—625 m. 22 Abb. u. 4 Taf.
1922. K. Liideman. Der Phosphorit als Düngmittel. (Vosvoriit väetusainena.) Agronomia 2. S. 49—61, estnisch.
1923. P. N. Ilkewitsch. Gutachten über die Phosphoritlager bei Iru (Hirro) und Rootsikalavere (Rotzikallafer). Russisch. Manuskript aus den Akten des Revaler Bergamtes.
1923. P. Ehrenbusch. Zeitschr. für Pflanzenernähr. u. Düngung. 2. Bd. S. 73—91. Breslau. Referat in C. B. 1923 I. S. 1521.
1923. J. V. Ssamoiloff. Die Phosphoritlagerstätten in Estland. Trans. Inst. Fertilisers. Lief. 21. 19 Seiten (russisch) mit Inhaltsangabe in englischer Sprache.
1924. K. Liideman. Ein Vergleichsversuch des estländischen und Wjatkaschen Phosphorites. (Eesti ja Vjätka fosforiitide võrdluskatse.) Agronomia 12. S. 463—464, estnisch.
1926. C. Gäbert. Der Obolensandstein, ein estländisches Rohphosphat. Zeitschr. f. prakt. Geologie. 34. Jahrg. S. 67—72.
1929. A. Öpik. Der estländische Obolenphosphorit. Im Verlage des estländischen Handels- u. Gewerbebministeriums, Reval 1929. 49 Seiten.

Est 1.
A-4534
26127