

Chemische Untersuchung
eines unterdevonischen Profils
an der Bergstrasse in Dorpat

von

Cand. chem. **J. Lemberg.**



3230.

Aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Est- und Kurland's
erster Serie, Bd. II (S: 85—99) besonders abgedruckt.



Dorpat,

gedruckt bei Heinrich Laakmann.

1866.

Chemische Untersuchung
eines unterdevonischen Profils
an der Bergstrasse in Dorpat

Von der Censur gestattet.

Dorpat, den 23. Mai 1866.

3108 320

ESTICA

00. A 578

Est.

Bibliotheca
Universitatis
Tartuensis
1430/768

5795

41007079

Die folgenden Analysen wurden ausgeführt, um auf die Bildungsweise gewisser unterdevonischer Schichten einiges Licht zu werfen. Die Vermessung des vorgenannten Profils sowie die Wahl der Belegstücke zu demselben hatte Hr. Prof. Grewingk ausgeführt, und mir das gesammte Material bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Methode der Analyse. Obwohl es bei der thonig-sandigen Beschaffenheit der in Rede stehenden Schichten zweckmässig erscheinen musste, das Material zuerst einer Schlämmanalyse und dann die getrennten Theile einer chemischen zu unterwerfen, so wurde doch im vorliegenden Falle dieser Weg nicht eingeschlagen. Aus angestellten Versuchen ergab sich nämlich, dass einerseits mit dem thonigen Antheil beträchtliche Mengen Quarz übergingen, andererseits ein grosser Theil des Thones und besonders des Eisenoxydhydrats den Quarz so innig incrustirte, dass eine mechanische Scheidung unmöglich erzielt werden konnte. Die gepulverte bei 100^o getrocknete Substanz wurde, nachdem

der dolomitische Antheil durch verdünnte Salpetersäure entzogen, mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, aus der erhaltenen Schwefelsäure-Lösung Thonerde und Eisenoxyd durch essigsäures Ammon in der Siedhitze gefällt, Kalk durch Ammoniakoxalat abgeschieden. Die Trennung der Magnesia von den Alkalien geschah in schwefelsaurer Lösung durch Barytwasser, in chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Quecksilberoxyd. Die Chloralkalien wurden zusammen gewogen und dann das Chlorkalium durch Platinchlorid gefällt. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde dem unaufgeschlossenen Rückstande durch Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Der Rückstand selbst wurde mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und nach der eben angegebenen Methode analysirt. Mangan und Titansäure konnten fast in allen Proben nachgewiesen werden, doch war ihre Menge eine äusserst geringe. Eisenoxyd wurde durch Chamäleon in dem wieder aufgelösten Ammoniak-Niederschlage bestimmt. Die Bestimmung des Eisenoxyduls im Thone unterblieb, weil die Sandsteine etwas Bitumen enthalten, was reducirend einwirkt. Dass ein Theil des Eisens als Oxydul vorhanden ist, ergibt sich daraus, dass die grau-blauen Thone, an der Luft geblüht, braun werden, was nur einer Oxydation des Oxyduls zu Sesquioxid zuzuschreiben ist. Kohlensäure, basisches Wasser und Bitumen wurden durch Glühen ausgetrieben; unter dem später angeführten Glühverlust sind die letzteren Stoffe zu verstehen.

Das Profil.		Mächtigkeit jeder Schicht. Meter.
N ^o 1	lockerer, heller braunrother Sand	0,05
N ^o 2	dunkler, braunrother thoniger Sand	0,89
N ^o 3	grau-blauer glimmerhaltiger Sand	0,05
N ^o 4	braunrother	1,19
N ^o 5	„ Sand	0,89
N ^o 6	rother plastischer Thon von graugrünem Thon durchsetzt, besteht aus Thon und sehr fein zertheiltem Quarz, Glimmer, Feldspath	0,45
N ^o 7	rother thoniger Sand	0,39
N ^o 8. ₁	weisser fester Dolomitmergel }	0,20
N ^o 8. ₂	violetter „ }	
N ^o 9	rothbrauner Thon mit grau-blauen Schmitzen	0,05
N ^o 10	grauer Sandstein mit rothen Zwischenlagen	0,25
N ^o 11. ₁	braunrother Thon, ziemlich plastisch	0,20
N ^o 11. ₂	„ Sand	0,4
N ^o 12. ₁	grau-blauer „	0,2
N ^o 12. ₂	rothbrauner fester Mergel	0,1
N ^o 13	gelblicher fester Dolomitmergel	0,3
N ^o 14	plastischer Thon wie N ^o 6	0,4
N ^o 15	violetter fester Dolomitmergel, oft in tho- nige Schichten übergehend	0,15
N ^o 16	grau-blauer Sand	0,23
N ^o 17	braunrother „	0,2
N ^o 18	„ glimmerreicher Sand, von ochergelben Nestern durchsetzt	0,2
N ^o 19	braunrother lockerer Sand	0,59
N ^o 20	rothbrauner von grauen Streifen durch- zogener Sand	0,79
Gesamtmächtigkeit		8,17

In den meisten Schichten finden sich dünne, bald roth, bald grau gefärbte Schmitzen, besonders in den Schichten N^o 1—11.₂ und 17—20.

Dieses Profil wird von einer blassrothen Sandsteinschicht

überlagert, die in der Kalkstrasse Dorpats am deutlichsten zu Tage tritt; die meisten der genannten Schichten finden sich aber dort nicht wieder, sondern keilen früher aus. Die Schichtung tritt bei den Mergeln gut hervor, bei den Sandsteinen dagegen nicht immer. Die Farbe der Sandsteine ist bald roth, vom Eisenoxyd herrührend, bald bläulich-grau, welche Farbe nur durch Eisenoxydulsilicate bedingt wird. Mechanische (Wellenschlag) und chemische Kräfte haben an der Bildung dieser Schichten gleichen Antheil gehabt. Zur Erklärung der höchst unregelmässigen Folge von Sand, Thon, Mergel diene folgende Betrachtung. Bei der Zersetzung der crystallinischen Gesteine, die zur devonischen Formation das Material lieferten, bildeten sich aus den leichter verwitterbaren Verbindungen Bicarbonate von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul, die gelöst wurden, feinertheilter Thon, Glimmer und Eisenoxyd, während die schwer und unzersetzbaren Stoffe, wie Quarz, zwar durch Wellenschlag vom Muttergestein abgelöst, aber eben wegen ihrer grösseren Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärien ein gröberes Korn hatten. Natürlich mussten die leicht schwebenden Stoffe durch die Wellen früher weggeführt werden, als der gröbere Sand, und was von ihm weggeschlämmt wurde, setzte sich in geringerer Entfernung von der Küste zu Boden, als der Thon¹⁾. Wurde die Strömung stärker, so wurde auch der Sand weiter in's Meer gespült, und fiel auf die frühere Thonschicht nieder, während der zugehörige Thon noch weiter fortgeführt wurde; liess die Strömung nach, so traten die früheren Verhältnisse ein, und die auf dem Thone ruhende

1) Eine so genaue Trennung in Thon und Sand fand wohl selten statt; meist bildete sich thoniger Sand und sandhaltiger Thon, wodurch übrigens obige Erklärung durchaus nicht beeinträchtigt wird.

Sandschicht wurde von Thon überlagert. Mittlerweile schieden sich die gelösten Carbonate aus, und je nachdem Sand oder Thon mit ihnen zugleich niederfiel, bildeten sich dolomitische Sandsteine oder Mergel. Diese Prozesse wiederholten sich. Das unregelmässige, nesterartige Vorkommen von Sand, Thon, Mergel lässt sich also durch die Verschiedenheit des Materials und durch Veränderungen der Richtung und Intensität der Strömung vollkommen erklären. Dass die Stärke der Strömung bald grösser, bald kleiner gewesen, ergibt sich auch schon aus der Betrachtung der Schichten dieses Profils. Sandsteine zeigen auf ihrer Schichtungsfläche zahlreiche Glimmerschuppen oder eine dünne Thonschicht, was sich bei den grauen Schichten besonders gut wahrnehmen lässt; manche blassrothe Sandsteine sind an der Schichtungsfläche nur röther gefärbt. (Fe_2O_3 reicher.) Glimmer, Thon, Fe_2O_3 können sich aber nur in einem ruhigen Wasser senken, wie man sich beim Schlämmen dieser Sandsteine überzeugen kann. Die Schichtung ist demnach durch ein Nachlassen der Meeresbewegung hervorgebracht.

Die mechanische resp. microscopische Analyse der Sandsteine liess folgende Bestandtheile erkennen: Quarz, Thon, Glimmer und zwar vorherrschend olivengrünen und nur wenig weissen ¹⁾. Der Umstand, dass wir bei fast gleicher Dicke der Blättchen den Glimmer in den verschiedensten Nüancen gefärbt finden, vom blassen gelblich-grün bis zum

1) Um die Farbe des Glimmers deutlicher hervortreten zu lassen, muss man die Carbonate und das Fe_2O_3 durch HCl ablösen. Prof. Grewingk führt in seiner „Geologie Liv- und Kurlands, Dorpat 1861“ das Ueberwiegen des weissen Glimmers über dunklen an; der Widerspruch erklärt sich wohl dadurch, dass damals nur die oberen Schichten gut untersucht werden konnten, in welchen allerdings stellenweise mehr weisser als dunkler Glimmer vorkommt, und die tieferen Schichten erst durch spätere Abgrabung in grösserem Maassstabe blossgelegt wurden.

dunklen oliven-grün, ferner dass in der obersten Schicht, die den Atmosphärlilien am meisten ausgesetzt ist, weisser Glimmer reichlicher vorkommt, macht es wahrscheinlich, dass letzterer nur ein veränderter eisen-ärmerer grüner Glimmer ist. Dazu kommt, dass in der obersten Schicht die weissen Glimmerblättchen oft eine Grösse erreichen, wie ich sie bei dunklen nie beobachtet habe; dieser Umstand dürfte gegen ein Schlämmen von Weitem und für eine Neubildung an Ort und Stelle sprechen. Wird rother Thon oder Sandstein mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich Eisenoxyd rasch ab, und der rückständige Thon hat dieselbe grau-blaue Farbe, wie die so gefärbten Schichten 10, 16 etc. Der Schluss, dass gleiche Farbe durch gleiche Zusammensetzung bedingt sei, lag nahe und wurde durch die Analyse bestätigt. Eine Partie Sandstein wurde mit concentr. Salzsäure (verdünnte ist unwirksam) in einem dünnwandigen Glase im Dampfbade behandelt, bis die graue Färbung des Thones eintrat, was nach höchstens einer Minute stattfand. Die abgeschiedenen Stoffe wurden analysirt und die erhaltenen Resultate sind hier in der Reihe **b** zusammengestellt. Die so erhaltenen Zahlen wurden von denen aus der schwefelsauren Lösung (in der Tabelle mit **a** bezeichnet) abgezogen und der Rest als Thon auf 100 berechnet. Zur Parallele wurden Thone aus tieferen Schichten, die dem Bruiningkschen Bohrloch entnommen waren, analysirt ¹⁾. Wir bezeichnen die Proben, die aus einer Tiefe von 18,282, 27,423, 39,611 und 40,525 Meter, vom Brunnenspiegel gerechnet, stammen, mit **A, B, C, D**.

1) Der Unterschied zwischen der Schicht 20 im Profil und dem Thon **A** beträgt 12,49 Meter. Ein anschauliches Bild davon wird durch eine graphische Darstellung in der Geologie Liv- und Kurlands von Grewingk S. 14 gegeben. Lückenhaft vorhandenes Material und noch dazu meist in einer für die Analyse unzureichenden Menge vorhanden, bestimmten mich die sonst interessante Untersuchung des Bohrlochs zu unterlassen.

Tabellarische Zusammenstellung der analysirten Schichten.

	CaOCO ₂	MgOCO ₂	Glüh- verlust.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KO	NaO	Rück- stand.	Summe.	Verhältniss von Dolomit : CaOCO ₂
2. a	7,14	5,39	2,60	17,39	8,45	5,68	Spur	1,74	1,56	0,11	50,06	100,66	11,81 : 0,72
b	7,14	5,39	—	1,24	0,87	2,10	—	—	—	—	—	—	—
c ¹⁾	—	—	—	85,12	8,20	0,35	—	—	6,14	0,18	—	—	—
3. a	11,72	6,99	2,73	12,30	6,84	2,41	0,09	1,59	1,11	0,16	53,63	99,57	15,31 : 3,40
4. a	9,44	7,56	1,08	13,00	6,88	4,55	0,08	0,96	1,40	0,11	54,10	100,56	16,56 : 0,44
c	—	—	—	83,89	8,84	0,54	0,13	0,2	6,31	0,09	—	—	—
5. a	0,69	0,27	0,14	3,32	1,47	1,50	Spur	0,18	0,32	0,01	91,01	98,91	0,59 : 0,37
6 *)	2,07	0,63	3,58	53,40	20,85	8,32	—	2,24	6,82	0,3	—	98,21	1,38 : 1,32
7. a	0,94	0,77	2,00	12,52	6,48	5,26	0,02	1,31	1,50	0,08	69,58	100,44	1,68 : 0,03
b	0,94	0,77	—	1,24	0,75	2,30	—	—	0,16	—	—	—	—
c	—	—	—	84,24	8,67	0,37	—	0,15	6,42	0,15	—	—	—
8. ₁	49,91	35,49	0,64	—	—	—	—	—	—	—	13,96	100	77,74 : 7,66
8. ₂ *)	37,48	30,24	2,11	17,30	6,22	2,34	Spur	1,02	1,78	0,05	—	98,54	66,28 : 1,24
10. a	6,00	3,88	1,35	8,56	4,72	1,97	0,05	0,63	0,77	0,04	70,32	98,29	8,6 : 1,28
11. ₂ . a	3,41	2,68	1,25	7,15	4,25	2,89	Spur	0,83	0,81	0,03	76,97	100,27	5,87 : 0,22
b	3,41	2,68	—	0,62	0,49	1,29	—	0,04	Spur	—	—	—	—
c	—	—	—	84,63	8,39	Spur	—	0,12	6,70	0,16	—	—	—
12. ₁ *)	27,19	21,23	2,62	29,82	9,09	5,18	0,14	1,74	2,92	0,07	—	100	46,5 : 1,92
13. a	46,64	36,79	0,89	4,69	1,60	1,30	0,02	0,47	0,47	0,01	5,04	97,92	80,58 : 2,85
14 *)	2,07	1,30	3,32	56,90	18,47	9,06	Spur	1,78	6,10	0,19	—	99,19	2,84 : 0,53
15. a	41,46	31,26	1,72	9,05	4,40	2,28	0,07	0,77	0,98	0,07	7,50	99,56	68,47 : 4,19
16. a	5,03	4,20	2,02	8,98	4,64	2,28	Spur	0,73	0,93	0,05	71,09	101,95	9,20 : 0,03
18. a	1,72	1,15	0,81	4,24	1,81	1,58	—	0,37	0,46	0,02	87,84	100	2,51 : 0,36
20. a	1,84	1,05	2,46	15,49	7,54	5,48	—	1,82	1,85	0,04	62,24	99,81	2,3 : 0,59
b	1,84	1,05	—	0,77	0,57	2,04	—	0,17	—	—	—	—	—
c	—	—	—	85,43	8,15	0,27	—	—	5,76	0,39	—	—	—
A. a	1,05	0,42	1,17	18,20	9,34	4,70	—	2,47	1,85	0,08	60,72	100	0,92 : 0,55
B. a	8,09	6,36	2,00	23,01	11,10	7,27	0,1	2,42	2,30	0,08	37,01	99,74	13,93 : 0,52
b	8,09	6,36	—	1,25	0,95	3,06	0,05	0,21	—	—	—	—	—
C. a	25,45	20,13	2,43	15,43	7,34	4,86	0,09	1,82	1,58	0,05	21,43	100,53	41,1 : 1,43
b	25,45	20,13	—	1,00	0,16	1,67	—	0,15	—	—	—	—	—
D. a	14,00	11,10	2,04	19,42	8,67	4,05	0,1	1,93	1,78	0,16	37,00	100,25	24,21 : 0,79

*) Bauschanalyse von Thon und feinertheiltem Quarz und Feldspath; mit HF ausgeführt.

1) c: Analyse des in SO₃ unlösl. Rückstandes mit HF; SiO₂ aus der Differenz.

Berechnung des durch Schwefelsäure zersetzten Antheils auf 100.

	Vom grauen Sandstein.						Vom rothen Sandstein, nach Abzug des in Salzsäure lösl. Antheils c.					
	3.	10.	13.	16.	A.	D.	2.	7.	11.,	20.	B.	C.
SiO ₂	50,13	51,17	54,79	51,00	49,70	53,80	52,62	49,70	48,30	51,36	53,40	51,37
Al ₂ O ₃	27,94	28,19	18,69	26,35	25,49	24,01	24,67	25,22	27,81	24,31	24,90	25,55
Fe ₂ O ₃	9,84	11,76	15,18	12,94	12,82	11,22	11,65	13,03	11,84	12,00	10,33	11,35
CaO	0,37	0,29	0,23	—	—	0,27	—	0,08	—	—	0,12	—
MgO	6,49	3,76	5,49	4,14	6,74	5,34	5,66	5,76	5,84	5,75	5,42	5,94
KO	4,55	4,60	5,49	5,28	5,04	4,92	5,07	5,89	5,99	6,45	5,64	5,62
NaO	0,68	0,23	0,11	0,28	0,21	0,44	0,33	0,32	0,22	0,13	0,19	0,17

Sauerstoff-Verhältniss dieser Thone¹⁾.

													Mittel.
SiO ₂	26,71	27,27	29,20	27,18	26,49	28,67	28,04	26,49	25,70	27,37	28,46	27,38	27,41
Al ₂ O ₃	13,02	13,13	8,70	12,27	11,83	11,18	11,49	11,75	12,95	11,33	11,50	11,90	11,75
Fe ₂ O ₃	2,95	3,52	4,55	3,88	3,84	3,36	3,49	3,90	3,55	3,60	3,09	3,40	3,59
CaO	0,1	0,08	0,07	—	—	0,08	—	0,02	—	—	0,02	—	0,03
MgO	2,59	1,50	2,19	1,65	2,69	2,13	2,26	2,30	2,33	2,30	2,16	2,37	2,29
KO	0,77	0,78	0,93	0,89	0,85	0,83	0,86	1,00	1,01	1,09	0,95	0,95	0,92
NaO	0,17	0,06	0,03	0,07	0,05	0,11	0,08	0,08	0,06	0,03	0,05	0,04	0,07
SiO ₂	26,71	27,27	29,20	27,18	26,49	28,67	28,04	26,49	25,70	27,37	28,46	27,38	27,41
R ₂ O ₃ + RO	19,60	19,07	16,47	18,76	19,26	17,69	18,18	19,05	19,90	18,35	17,77	18,66	18,56

Da die Oxydationsstufen des Eisens nicht bestimmt wurden, geben wir nur das Sauerstoffverhältniss von SiO₂ : R₂O₃ + RO an.

1) Es wurden die in der „Anleitung zur quant.-chem. Analyse von Fresenius, 5. Aufl. 1862“ angenommenen Aequivalentgewichte der Rechnung zu Grunde gelegt.

Es ergibt sich also, dass der Thon in den verschiedensten Schichten dieselbe Zusammensetzung hat; wenigstens lässt sich bei Zersetzungsproducten eine grössere Uebereinstimmung nicht erwarten, zumal noch durch Chlorwasserstoffsäure neben Eisenoxyd auch etwas Thon ungleichmässig gelöst wird. Das Sauerstoff-Verhältniss von $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}$ ist im Mittel 27,41 : 18,56 und stimmt mit dem einiger Glimmerarten überein. Die Thone sind ziemlich kieselsäurereich, was möglicherweise einer, durch Wegführen von Kali und Magnesia bedingten relativen Vermehrung zuzuschreiben ist, wahrscheinlich aber in einer noch nicht vollständig erfolgten Glimmerbildung (SiO_2 -Ausscheidung) seinen Grund hat. Der in Schwefelsäure unlösl. Theil enthält Thonerde und Kali in annähernd gleichen Aequivalenten und dürfte wohl neben Quarz zersetzten Orthoclas enthalten. Die mineralogische Zusammensetzung der Sandsteine wäre demnach: Dolomit, Eisenoxyd, Glimmer und glimmerähnliche Producte, Quarz und zersetzter Orthoclas. Ausser Glimmer und Quarz konnte ich andere Mineralien, wie Hornblende und Orthoclas, nicht auffinden; vielleicht dass tiefer liegende Schichten, die weniger geschlämmt, also auch weniger zersetzt wurden, zu einem besseren Resultat führen.

Die Aehnlichkeit dieser Thone mit dem Glimmer veranlasste mich, vier mitteldevonische Thone und einen oberdevonischen zum Vergleich zu analysiren. **A** und **B** graue Thone in 49,97 und 38,39 Meter Tiefe dem Bohrloch in Mitau entnommen, **C** grauer glimmerhaltiger Sand von Piskowitz 7 Werst unterhalb Pleskau, **D** grau-blauer Mergel von Bramburgshoff am linken Dünaufer zwischen Bersemünde und Livenhof aus einem 1,83 Meter mächtigen oberdevon. Thon- und Mergellager, **E** grauer Mergel aus dem Welikajathale, Gouvernement Pleskau.

	A.	B.	C.	D.	E.
CaOCO ₂	—	—	—	27,07	46,32
MgOCO ₂	—	—	—	19,78	2,70
Glühverlust.	4,19	3,93	2,03	3,30	3,15
SiO ₂	42,78	42,43	11,73	18,02	22,40
Al ₂ O ₃	17,58	16,93	6,06	7,98	10,67
Fe ₂ O ₃	8,80	8,42	2,46	3,38	4,44
CaO	S	p	u	r	en
MgO	4,17	3,65	1,25	1,57	1,57
KO	4,60	4,52	1,06	1,88	2,52
NaO	0,19	0,09	0,03	0,06	Spur
in SO ₃ un- lös.	16,13	18,10	75,53	15,96	5,95
	98,44	98,07	100,15	99,00	99,72

100 Thon durch Schwefelsäure zersetzbar enthalten :

	Mittler Sauerstoffgehalt						
	der 5 Thone.		der 12 Thone.				
SiO ₂	54,92	55,82	51,95	54,84	53,86	28,95	27,41
Al ₂ O ₃	22,50	22,26	26,82	24,23	25,65	11,37	11,75
Fe ₂ O ₃	11,13	11,07	10,88	10,27	10,67	3,24	3,59
							CaO 0,03
MgO	5,33	4,80	5,53	4,77	3,77	1,93	2,29
KO	5,88	5,94	4,69	5,71	6,05	0,96	0,92
NaO	0,24	0,11	0,13	0,18		0,02	0,07
					SiO ₂	28,95	27,41
					R ₂ O ₃ + RO	17,52	18,56

Auch diese Thone besitzen eine glimmerähnliche Zusammensetzung. Alle hier analysirten Thone stimmen mit dem Glimmer in zwei Punkten überein: 1) in dem Zurücktreten von CaO und NaO und 2) in der schwierigen Oxydirbarkeit des FeO. Thone an der Oberfläche der Erde zeigen dieselbe blau-graue Färbung, wie solche in einer Tiefe von 50 Metern.

Aus der früheren Entwicklung der Entstehungsweise der devonischen Schichten ergab sich, dass die aus den crystallinischen Gesteinen hervorgegangenen Zersetzungsproducte in horizontaler und verticaler Richtung getrennt von einander niederfielen; will man also aus den Zersetzungsproducten auf die Urgesteine zurückschliessen, so muss man die Zusammensetzung aller Schichten wie auch ihre Mächtigkeit und Ausdehnung kennen; ein allerdings schwer in Rechnung zu bringender Factor, der Beitrag nämlich, den die silurische Formation zur Bildung der devonischen gegeben hat, muss natürlich früher ausgeschlossen werden. Nach der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Profils dürften Gneiss, Glimmerschiefer und besonders Hornblende haltige Gesteine das Material hierzu geliefert haben. Dass sich nur Glimmer, aber keine Hornblende vorfindet, spricht gegen die Ableitung von letzterem Gestein nicht.

Werden crystallinische Gesteine zersetzt, so bilden sich nach Wegführung der leicht ausziehbaren Bestandtheile schliesslich thonartige Verbindungen, die der Einwirkung der Atmosphärien grossen Widerstand leisten, Bischof nennt sie Silicate der letzten Umwandlungsprocesse; solche sehr schwer zersetzbare Verbindungen sind Kaoline¹⁾, Chlorite, Glimmerarten. Eisen- und magnesiareiche Gesteine scheinen vorherrschend glimmer- und chloritartige, feldspathreiche dagegen kaolinähnliche Zersetzungsproducte zu geben. Vielleicht werden sich, bei passend gewählter Methode der Analyse, alle stärker zersetzten Thone in der Zusammensetzung ihres Hauptbestandtheils dem einen oder dem anderen Typus nähern. Von kaolinartigen Thonen besitzen wir

1) Alle amorphe Verbindungen von SiO_2 , Al_2O_3 und HO .

zahlreiche Analysen; von den glimmerähnlichen kann ich, weil fast nur Bauschanalysen vorliegen, ausser den vorliegenden nur folgende anführen: den im Taunusschiefer vorkommenden Sericit, dessen auffallende Aehnlichkeit mit Glimmer List¹⁾ dargethan hat, die von H. Struve²⁾ untersuchten untersilurischen Thone, grünes Steinmark von Zorge am Harz³⁾, den von Dollfuss und Neubauer untersuchten chloritähnlichen Bestandtheil des Schalsteins in Nassau⁴⁾, den von Gümbel analysirten chloritähnlichen Theil des Phyllits zwischen dem Oberfälzer Waldgebirg und dem Centralstock des Fichtelgebirges⁵⁾. Die von Naumann ausgesprochene Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Glimmerschiefers mit dem Thonschiefer in den Fällen, wo letzterer in ersteren übergeht, hat sich bewahrheitet, und die getrennte Analyse dieser Thonschiefer wird gewiss überall glimmerähnliche Substanz nachweisen. Auch dürften sich Glaukonit und Grünerde dem Glimmer- oder Chlorittypus anschliessen, worauf schon Bischof aufmerksam gemacht hat.

Dem Hornblendegestein wurde CaO fast ganz, MgO theilweise entzogen, und lieferten einen Theil der hiesigen Dolomite, während ein Theil des Eisenoxyduls zu Oxyd oxydirt mit dem Thon weggeschlämmt wurde⁶⁾ und ihm die rothe Farbe ertheilte.

1) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 81 S. 181.

2) Die artesischen Wasser und untersilur. Thone zu Petersburg. 1865. In den Memoiren der Petersburger Academie Bd. VIII. № 11.

3) Rammelsberg, Mineralchemie. 1860. S. 576.

4) Journal für pract. Chemie 1855, 65.

5) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1854, VII, 899.

6) Eine spätere Imprägnation der Schichten durch FeOCO_2 und darauf folgende Oxydation hat nicht stattgefunden, da in diesem Falle alle Schichten gleichmässig durchtränkt werden mussten und andere als von rother Farbe sich jetzt nicht vorfinden könnten.

Dieses Eisenoxyd ist nicht ein späteres Zersetzungsproduct des schon niedergefallenen blauen Thones; schon dass alle Thone erst nach Abzug des in Salzsäure löslichen Eisenoxyds eine gleiche Zusammensetzung erhalten, spricht dagegen; noch mehr aber der Umstand, dass in mächtigen rothen Sandsteinen graue Schmitzen vorkommen und umgekehrt. Wenn schon in 39 Meter Tiefe Schichten oxydirt wurden, so konnten sich 1 Zoll dicke blaue Lagen, noch dazu wenige Fusse von der Oberfläche entfernt, der Oxydation nicht entziehen. Dass der Sandstein mehr Quarz besitzt, als in Hornblendegesteinen vorkommt, spricht nicht gegen die Ableitung von genanntem Material. Einerseits erklärt sich der hohe Quarzgehalt durch den Schlammprocess; ein Ueberschuss von Quarz in einer Schicht wird durch den Ueberschuss einer anderen an Thon ausgeglichen; andererseits findet sich neben dem präformirten auch der bei der Zersetzung gebildete Quarz vor. Dass untersilurische Thone ebenfalls zu diesen Schichten Material zugesteuert haben, dagegen lässt sich nichts einwenden, auch wird die Ableitung von obengenannten Gesteinen dadurch nicht beeinträchtigt. Die untersilurischen Thone sind, der Annahme Struve's entgegen, wohl zum kleinsten Theil vom Rappakiwi abzuleiten, vorherrschend aber von Hornblendegesteinen, wie dies aus dem hohen Eisen- und Magnesiagehalt der Thone gefolgert werden muss.

Der dolomitische Antheil enthält CaOCO_2 und MgOCO_2 zu fast gleichen Aequivalenten; CaOCO_2 waltet nur wenig vor. Der Dolomit ist gleich von vorn herein als solcher niedergeschlagen worden und ist kein dolomitisirter kohlen-saurer Kalk, wie dies aus Folgendem hervorgeht. Die Mergel sind sehr fest; Höhlungen kommen nicht vor; bei der

Dolomitisierung wird aber das Gestein porös und zugleich wird die Schichtung mehr oder weniger verwischt, indem sich Uebergänge bilden. Die Schichtung ist aber bei den Mergeln sehr gut ausgeprägt. Welchen Dolomitierungsprocess wir auch annehmen, immer muss in den obersten Schichten, als in den der Einwirkung von Wasser und Kohlensäure am meisten ausgesetzten, das Verhältniss von Dolomit zu CaOCO_2 grösser sein, als in den tiefer liegenden, und muss sich eine relative Abnahme des Dolomits von oben nach unten darthun, während sich im vorliegenden Falle gar keine Gesetzmässigkeit herausstellt. Das nesterartige Vorkommen der Mergel macht es sehr wahrscheinlich, dass der Dolomit sich grösstentheils schon aus dem Wasser ausgeschieden hatte und als feiner Schlamm hierher geführt wurde; wenigstens ist es schwer zu begreifen, wie sich aus einer Lösung nur stellweise Niederschläge bilden können. Dass die ober- und mittelsilurischen Mergel Estlands, die die Küste des devonischen Meeres bildeten, sowie Flüsse, die das silurische Gebiet durchströmten, zur Bildung der devonischen Mergel ebenfalls Material geliefert haben, ist nicht zu bezweifeln.

In einem blauen Sandstein¹⁾ fand Hr. Prof. Grewingk gelblich weisse Dolomitgeschiebe, deren Zusammensetzung folgende ist:

CaOCO_2	. . .	51,14
MgCO_2	. . .	36,70
Thon	. . .	8,64
Glühverlust	.	1,69
		98,17

1) Leider konnte nicht mehr bestimmt werden, welcher von den oben genannten Schichten das Stück angehörte, da das blosgelegte Profil schon verbaut war.

Die höchstens einen halben Zoll grossen Geschiebe mögen wohl von einer zertrümmerten devonischen Mergelschicht herkommen; dass ausgedehnte Mergellager, die noch nicht fest, sondern schlammig waren, durch stärkere Strömung zum Theil wieder fortgeschlämmt und je nach der Richtung und Kraft der Strömung bald hier bald da niedergefallen sind und so die Mergelschmitzen hervorgerufen, ist höchst wahrscheinlich.

Schliesslich glaube ich, dass, um zur richtigen Einsicht in das Bildungsmaterial der unterdevonischen Schichten zu gelangen, man auch die mitteldevonische Formation, die fast nur aus Kalkstein und Dolomit besteht, in Betracht ziehen muss. Die Carbonate der letzteren Etage sind gewiss vorherrschend durch Zersetzung crystallinischer Gesteine entstanden. Wie, wenn die unterdevonischen Thone und Sandsteine und die mitteldevonischen Carbonate zusammengehörige Zersetzungsproducte wären? Es leuchtet ein, dass die thonigen Zersetzungsproducte früher zu Boden fallen müssen, als die gelösten; ausser der devonischen Formation finden wir diese Verhältnisse auch bei der silurischen; hier besteht die untere Abtheilung fast nur aus Sandstein und Thon, die mittlere und obere aus Magnesia- und Kalk-Carbonaten. Sollte eine solche Beziehung zwischen unter- und mitteldevonischen Schichten stattfinden, so dürften ausser oben genannten Gesteinen noch kalk- und magnesiareiche Grünsteine wesentlichen Antheil an der Bildung der unterdevonischen Etage genommen haben. Zahlreiche Analysen, Kenntniss der Ausdehnung und Mächtigkeit der Schichten, sowie Untersuchung der Grenzen der devonischen Formation können uns darüber Licht verschaffen.