

# Mangangehalte einiger tertiärer Böden in Österreich.

## Ein Beitrag zur Geochemie des Mangans.

Von  
H. Leitmeier und H. Barber.

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

*(Eingelangt am 3. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)*

Mangananreicherungen durch Diagenese verschiedener Art sind seit langem bekannt. Die Manganknollen am Meeresgrund, die Anreicherungen in manchem Flußstagnationsgebiet, wie etwa im Rheindelta bei seiner Einmündung in den Bodensee, Anreicherungen in Tiefseetonen gehören ebenso hieher wie die größten Manganlagerstätten der Welt, die von Kutaisk-Tschiatura; alle diese Manganansammlungen sind durch Auslaugung der verhältnismäßig geringen Mangangehalte mehr oder weniger entfernter Gesteine bei der Sedimentation entstanden, ohne daß für die meisten dieser Vorkommen das Ursprungsgestein mit Sicherheit bekannt ist, ebensowenig wie die Einzelheiten des Sedimentationsvorganges aufgeklärt sind. All das sind Vorgänge, die stets nur örtliche Bedeutung haben; aber auch deren genauere Kenntnis würde schon deshalb keine Verallgemeinerung zulassen können, weil immer nur Gebiete von naturgemäß geringem Umfang untersucht worden sind. Das Unangebrachte einer Verallgemeinerung solcher Ergebnisse ist aber im besonderen dadurch gegeben, daß diese Untersuchungen nur bei den großen sedimentären hydroxydischen und oxydischen Lagerstätten in größere Tiefen reichen. So sind z. B. die 0,35% MnO erreichenden Mangananreicherungen des Bodenseedeltas nur im Bereich der Oberfläche festgestellt worden.

Bei einer Durchsicht aller möglichen Analysenzusammenstellungen kann man sich nur schwer ein richtiges Bild über die tatsächliche Zusammensetzung der Gesteine unserer Erdkruste machen. Bei solchen Überlegungen ist so gut wie niemals berücksichtigt worden, daß auch die vollständigste Zusammenstellung aller erreichbaren Gesteinsanalysen des-

halb niemals ein tatsächliches Bild der Zusammensetzung unserer Erdkruste geben kann, weil dabei das relative Mengenverhältnis der einzelnen Gesteine nicht zum Ausdruck kommt. Man hat vor allem Gesteine analysiert, an denen irgendwelche bemerkenswerte Eigenschaften auftreten, die sie von der Hauptmenge des Gesteins der untersuchten Gegend unterscheiden. Dabei sind eine übergroße Anzahl von Gesteinen mit einer oft sehr geringen Mächtigkeit, in der Wertung ihrer Bedeutung den gleichförmigen Gesteinskomplexen größter Mächtigkeit sehr zu Unrecht vollkommen gleichgestellt. Wir haben uns der Mühe unterzogen, eine Anzahl solcher Zusammenstellungen mit tunlichster Berücksichtigung ihrer Verbreitung durchzusehen und haben unser Augenmerk auf die Verteilung des Mangans in den Gesteinen gerichtet. Dabei konnte allerdings nicht berücksichtigt werden, daß diese Manganwerte der einzelnen Analysen sehr weiten Fehlergrenzen unterworfen sind. Im allgemeinen werden diese wahrscheinlich sehr verbreiteten Fehler zumeist zu hohe Manganwerte ergeben. In vielen Fällen ist der Manganwert überhaupt nicht bestimmt worden, es kann daher nicht entschieden werden, ob Mangan wirklich, d. h. in bestimmbar Mengen fehlt, oder ob einfach nicht darnach gesucht worden ist. Auch die Angabe von „Spuren“ besagt noch lange nicht, daß der Mangangehalt wirklich unter der bestimmbar Menge liegt. Wenn man alles das zu berücksichtigen sucht, so gut es eben gehen mag, kommt man zu dem Ergebnis, daß die Mangangehalte der verschiedenen Gesteine aller Art sich durchschnittlich in den Größen zwischen 0,05 und 0,2% MnO bewegen, wobei der größeren Anzahl der Gesteine Mittelwerte dieser Grenzwerte zukommen, und daß die Anzahl der unter diesem Mittelwert gelegenen Gesteine größer ist als die der darüberliegenden.<sup>1</sup> Daß bei dem vorhandenen Analysenmaterial Angaben über Gesteine mit über 1% Mangan durchaus nicht zu den Seltenheiten gehören, hat seinen Grund darin, daß eben sehr häufig Gesteine mit typischen Manganmineralien, von denen ja eine stattliche Anzahl zu den gesteinsbildenden gehört, untersucht worden sind; im allgemeinen haben diese Vorkommen aber nur lokale Bedeutung. Wenn man von diesen Ausnahmen absieht, Ausnahmen, die sich allerdings in den Analysenzusammenstellungen manchmal häufen, so kann man auch sagen, daß kein Unterschied zwischen den Massengesteinen in ihren einzelnen Arten besteht. Daß die basischen Gesteine höhere Mangangehalte besitzen, wird dadurch völlig ausgeglichen, daß sie eine weit geringere Verbreitung in der Erdkruste haben als die saureren Gesteine.

Wir sind uns völlig bewußt, daß diese Feststellung, wie alle solche auf reiner Schätzung beruhenden Überlegungen, nur einen sehr be-

---

<sup>1</sup> Vgl. die Angaben von *W. J. Vernadsky* im Kapitel über die Geochemie des Mangans; *Geochemie*, S. 63. Leipzig. 1930.

schränkten Wert haben kann, aber eine derartige Überlegung war für unsere Untersuchung unbedingte Voraussetzung. Hingegen soll vorläufig hier auf die Entstehung, die Art der Ausfällung des Mangans aus der Lösung, auf eine mögliche Mitwirkung (Anwesenheit) niederster Organismen deshalb grundsätzlich nicht eingegangen werden, weil unsere Untersuchungen sich bis jetzt in einer ganz anderen Richtung bewegen und vor allem deshalb, weil uns das bisher zusammengetragene Material zu wenig umfangreich erscheint. Wir gehen aber bei unseren Überlegungen von der Tatsache aus, daß alle in Böden enthaltenen Mangangenomenen ursprünglich Bestandteile von Silikatgesteinen waren oder durch Prozesse, welche die Bildung dieser Gesteine zur Folge gehabt haben und ihnen das uns heute vorliegende Gepräge gaben, erstmalig in unsere Erdkruste gekommen sind. Sie können auf mehr oder weniger großen Umwegen, keinesfalls immer direkt aus dieser primären Lagerstätte in unsere Böden gekommen sein. Ob und wann sie diesen Umweg über Sedimentgesteine betreten haben, das ist heute um so weniger feststellbar, als wir über die Herkunft der Masse dieser Böden in vielen Gebieten, so auch in den von uns untersuchten, zu wenig Sicheres wissen.

Wir glauben uns durch unsere bisherigen Analysenergebnisse zur Annahme berechtigt, daß in den von uns untersuchten tertiären Böden bis in recht bedeutende Tiefen hinunter *keine Anreicherung* an Mangan stattgefunden hat, daß im Gegenteil die von uns erforschten Böden Mangangehalte aufweisen, die von noch der Oberfläche nahen Zonen bis herab zu Tiefen von einigen hundert Metern, in einem Fall bis über 1000 m, geringer als die Durchschnittswerte sind, die aus den Analysenzusammenstellungen angenommen werden konnten. Aber aus der *Verteilung* der Mangangehalte, aus deren Schwankungen, können heute schon Schlüsse gezogen werden, die verallgemeinerungsfähig sein und unter Umständen eine Horizontierung zulassen könnten, denen auch praktische Bedeutung zukommen dürfte, wenn es gelingen sollte, diese Untersuchungen auf breiterer Grundlage fortzusetzen.

#### Chemische Behandlung der zu untersuchenden Bodenproben.

Bei der kolorimetrischen Untersuchung des Mangans in Gesteinen mittels Silbernitrat und Ammonpersulfat treten hie und da Minderwerte, oft auch unter Braunsteinbildung auf. Ebenso ist die Farbe der nach gewöhnlicher Vorschrift oxydierten Lösung nicht immer beständig. Im Verlauf der Arbeit, die ja Serienuntersuchungen von Bodenproben auf Mangangehalt erforderte, traten einerseits die erwähnten Störungen immer häufiger auf, andererseits war bei der Menge des aufzuarbeitenden Materials eine rasch durchführbare Methode notwendig. So mußte zur weiteren Durchführung der Arbeit die Störungsquelle festgestellt und ein Mittel zur Abhilfe gefunden werden.

Informative Untersuchungen ließen es ziemlich wahrscheinlich erscheinen, daß der den Böden im Gegensatz zu Silikatgesteinen eigentümliche, höhere Titangehalt, die Ursache der Nichtanwendbarkeit dieser, sonst bei Gesteinsanalysen üblichen Methode war. Zur Überprüfung dieser vorläufigen Feststellung wurde das Verhalten jedes, in Böden hauptsächlich vorkommenden Einzelbestandteiles bei der Bestimmung von Mangan überprüft. Hierbei war festzustellen, daß bei einer Manganlösung, die Titansalz als Beimengung enthielt, dieselben Störungen auftraten wie bei der Untersuchung der Bodenproben. Hingegen übten alle übrigen hauptsächlich vorkommenden Elemente (auch Eisen in Ferroform) keinen störenden Einfluß auf die Manganbestimmung aus. Nunmehr wurde an Modellen der Böden (aus Reagenzien in der den Böden entsprechenden Zusammensetzung gemischt), die mit zunehmendem Gehalt an Titansalz versetzt wurden, untersucht, bis zu welcher Menge Titan keine Störung verursacht. Nach diesen Bestimmungen wirkt ein Titangehalt bis zu 0,2% noch nicht störend auf die Manganbestimmung, und so ist es auch erklärlich, daß bei den üblichen Gesteinsuntersuchungen die Manganbestimmung mittels Ammonpersulfat gut durchführbar ist. Nun ist es möglich, daß in Böden Titan bis zu 3% angereichert werden kann, und so war es notwendig, bei den bestehenden Analysenvorschriften für die Manganbestimmung zur Vermeidung unliebsamer Fehler diesem Umstände Rechnung zu tragen. Von diesen beträchtlichen Titananreicherungen geht vermutlich im Lauf der chemischen Operationen ein Teil des Titans durch reduzierenden Einfluß der in Böden vorhandenen organischen Substanz von der vierwertigen in die dreiwertige Form über. So erscheint es notwendig, vor der Oxydation des Mangans zu Permanganat noch eine Oxydation des Titans einzuschalten. Dies kann nach den durchgeführten Untersuchungen am bequemsten unter Verwendung der ohnehin zugesetzten salpetersauren Silbernitratlösung durch Aufkochen erzielt werden. Es ist zu diesem Zweck erheblich mehr Silbernitratlösung beizufügen, als die üblichen Vorschriften verlangen, und die Probelösung ungefähr 1 Minute lang siedend zu erhalten. Diese Oxydation *vor* dem Zusatz von Ammonpersulfat ist völlig ausreichend. Nach Durchführung dieser Zwischenoxydation erhaltene Manganwerte ergeben eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrischen Kontrollanalysen, und auch bei den Modellversuchen konnte der bekannte Mangengehalt einwandfrei wieder bestimmt werden. Hingegen ist bei Unterlassen dieser eben angeführten Oxydation auch durch Zugabe eines großen Überschusses von Ammonpersulfat keine quantitative Oxydation zu erreichen, wenn Titan in größeren Mengen als Begleitelement auftritt. Immer wieder kommt es schon bei 50° C zu Braunsteinbildung oder, falls dies unterbleibt, verblaßt die entstehende Farbe sehr rasch. Durch Aufkochen der mit Ammonpersulfat versetzten Lösung (anstatt Erhitzen auf 70° C) kann

wohl das Verblassen verhindert werden, aber es ist dann im Durchschnitt ein Minderwert von 20% auch ohne deutlich sichtbare Braunsteinbildung festzustellen.

*Arbeitsvorschrift:* Die zu untersuchende Probe wird sehr sorgfältig gepulvert und davon ungefähr 0,3 g in einen Platintiegel eingewogen. Einige Tropfen Wasser zur Durchfeuchtung hinzufügen und hierauf 0,2 ml konz. Schwefelsäure zusetzen sowie 6 bis 8 ml Flußsäure. Auf einem heißen Sandbad die Fluorokieselsäure abdampfen, dann soweit erhitzen, daß dichte  $\text{SO}_2$ -Dämpfe entweichen und nach Verschwinden der Dämpfe noch zur schwachen Rotglut weiter erhitzen. Ist die Probe, wie es bei Bodenanalysen meistens der Fall ist, durch die Verkohlung organischer Beimengungen nunmehr schwarz verfärbt, so wird sie bei 800 bis 1000° C geglüht, bis die gesamte organische Substanz entfernt ist. Verabsäumt man diese Prozedur, so wird die nun folgende Filtration sehr erschwert, und es würde weiterhin die Oxydation von  $\text{Ti}^{III}$  zu  $\text{Ti}^{IV}$  in Frage gestellt. Nun wird die Probe im Platintiegel mit Salpetersäure 1:1 und unter Zugabe von 30 ml Wasser erwärmt, bis alle löslichen Bestandteile in Lösung gegangen sind. Nach Filtration vom Unlöslichen, direkt in einen 100-ml-Kolben, werden 20 ml salpetersaurer Silbernitratlösung zugesetzt, die Lösung aufgeköcht und eine Minute im Sieden erhalten; nach dem Abkühlen Zusatz von 2 ml gesättigter Ammonpersulfatlösung und Erwärmen auf 60 bis 70° C durch fünf Minuten. Der Kolben ist nun mit dest. Wasser bis zur Marke aufzufüllen und in entsprechender Küvette ein Anteil der Lösung zu kolorimetrieren.

#### Untersuchungen zur allgemeinen Feststellung der Verteilungsverhältnisse.

Zuerst wurden an einigen Stellen auch Oberflächenbildungen untersucht, von denen uns erhöhter Mangangehalt bekannt war oder doch in der Literatur behauptet wurde oder bei der geologischen Aufnahme aus bestimmten Merkmalen angenommen werden konnte.

Eine Probe aus einem Steinbruch in den eoänen bis unteroligoänen Niemtschitzer Schichten am Nordende des Kesselberges bei Nikolsburg ergaben 0,01% Mn, eine zweite Probe war frei von Mangan. Ein roter Ton bei Probstgarten aus den gleichen Schichten der Umgebung von Nikolsburg besaß hingegen 3,62% Mn, eine Mangankonkretion sogar 5,34% Mn, ein grüner Ton des gleichen Vorkommens 0,33% Mn. Obwohl gerade diese Proben den Hauptinteressen unserer Untersuchung, technisch Mangan zu gewinnen, günstig waren, wurden diese Vorkommen nicht näher untersucht. Es war dies insofern schade, als die Untersuchung tieferer Partien dieses Gebietes für die Geochemie des Mangans gewiß von Bedeutung sein würde.

Aus der Literatur über die Umgebung von Wien sind von einigen Stellen Mangankonkretionen bekannt oder doch wenigstens angenommen worden. Die Annahme, daß es dabei tatsächlich zur Ausscheidung wesentlicher Manganmengen gekommen ist, dürfte sich wohl überall als irrig erweisen, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben. Es ist ein zum Teil

wohl deshalb begreiflicher Irrtum der meisten Aufnahmsgeologen, schwarze, stellenweise leicht metallisch glänzende Konzentrationen und Einlagerungen aller Art, besonders in Oberkreide und Eozän, aber auch in jüngeren tertiären Schichten, als Mangankonkretionen zu bezeichnen, weil diesen Forschern nähere analytische Untersuchungen unmöglich sind und weil ihnen durch das Fehlen von Studien über die Geochemie des Mangans in diesen Zonen jede Orientierungsmöglichkeit fehlt. In diesen Einlagerungen ist das Mangan an ganz dünne Häutchen von

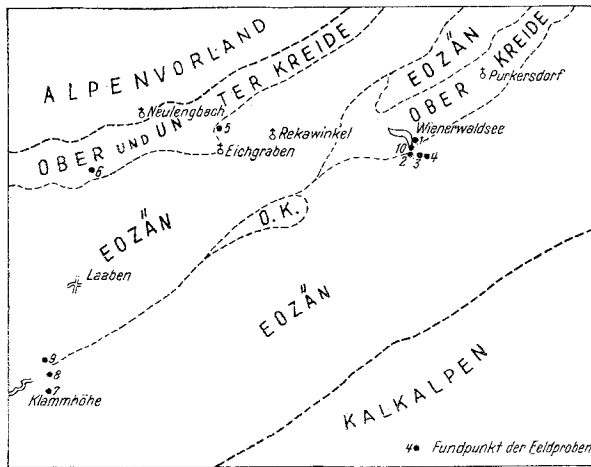


Abb. 1. Kärtchen der Umgebung des Wienerwaldsees.

Manganhydroxyden, meist in der Form von *Wad* oder *Pyrolusit*, gebunden, die in der dunklen Einlagerungsmasse gewöhnlich nur einige Hundertstel bis wenige Zehntelprozent Mangan betragen. Vielfach sind derartige Knollen auch frei von bestimmbarem Mangan; Beschaffenheit und schwarze Farbe rühren von anderen Stoffen, wie Bitumen, Graphit oder kohligter Substanz her. Auch in anderen Tonen oder tonigen Sandsteinen des Tertiärs sind nach den Analysenzusammenstellungen nur an wenigen Stellen bedeutendere Anreicherungen von Mangan, wie etwa in manchen Tiefseetonen, zu verzeichnen. Etwas größere, aber immer noch praktisch unverwertbare Manganmengen konnten an einigen Stellen im Eozänfisch südwestlich von Purkersdorf im Gebiete der Paunzen, auf die uns Herr Direktor Dr. K. Friedl<sup>2</sup> aufmerksam gemacht hatte, und im Gebiet des sogenannten Wienerwaldsees, eines künstlichen Stauteiches des wasserarmen Wienflusses, gefunden werden. Konkretionen von Manganhydroxyd mit metallischem Anflug am Beginn des Fußweges Paunzen—Wolfsgraben enthielten 0,25% Mn, vier Proben ähnlicher Art, die zwei

<sup>2</sup> Mitt. Wien. Geol. Ges. 13, 1 (1920).

Bombentrichtern oberhalb dieses Fußsteiges gegenüber der Neusiedlung in der Paunzen entnommen wurden, enthielten 0,05, 0,12, 0,14 und 0,35% Mn, während eine ähnliche Probe aus einem seichten Rinnsal im Niveau der Bombentrichter nur 0,06% Mn enthielt.

In Brüchen südlich des Wienerwaldsees wurden in dunklen Einlagerungen Manganwerte von 0,05 bis 0,01 und vereinzelt bis 0,25% Mn gefunden, während im rezenten Schlamm dieses Stauteiches 0,18% Mn enthalten waren, also mehr, als dem Durchschnitt der Proben aus der Umgebung, die ja schon Konzentraten aus den ausgelaugten Gesteinen entnommen waren, entsprechen. Es steht diese rezente Konzentration in den Fluß-Seeablagerungen mit den Beobachtungen von anderen Gebieten durchaus im Einklang. Die dem Gebiete des Wienerwaldsees und dem Eozän der Klammhöhe entnommenen Werte sind in nachstehender Tabelle verzeichnet, die Fundpunkte im Kärtchen Abb. 1 eingetragen.

	% Mn
1. Aufschluß an der Straße nach Wolfsgraben oberhalb des Sees...	0,034
2. Südlich des See-Endes gegenüber der Brücke, Glaukoniteozän...	0,057
3. Beginn der Straße ins Heimbautal bei Wolfsgraben, Unterkreide	0,24
3a. Vom gleichen Fundort.....	0,065
4. Straße ins Heimbautal, 100 m östl. Fundort 3, Glaukoniteozän..	0,32
5. Steinbruch Winkl bei Eichgraben. Greifensteiner Sandstein. Eozän	0,040
6. Straße Neulengbach—Leitzberg, beim Felsenkeller (Steinbruch). Oberkreide.....	0,033
6a. Gleicher Fundort, Mergelzwischenlagen.....	0,015
7. Weide östl. Klammhöhe, Felsrippe im Waldstück rechts der Straße. Laaber Sandstein, Eozän.....	0,19
8. Klammthal, Hohlweg bei „Schöpsel“; Laaber Sandstein.....	0,051
8a. Von ebenda, Mergellagen.....	0,052
9. Klammthal, Aufschluß nordöstl. von Händelberg, Oberkreide....	0,034
10. Seeschlamm vom Südende des Wienerwaldstausees.....	0,18

#### Untersuchungen tiefer gelegener Bohrproben aus verschiedenen Tertiärschichten.

Unser Hauptinteresse aber galt den tiefer gelegenen Teilen der Böden. Zu diesem Studium der Geochemie des Mangans in tieferen Horizonten verbanden wir uns mit Wiener, Erdöl produzierenden Gesellschaften und deren Geologen, eine Verbindung, die sich als durchaus glücklich erwiesen hat. Wir sind diesen Herren, vornehmlich dem Herrn Direktor Dr. *K. Friedl*, Dr. *H. Haberlehner*, Dr. *B. Janoschek*, Professor Dr. *L. Kölbl* und dem Direktor der geologischen Staatsanstalt Dr. *G. Götzinger* für ihre stete Bereitwilligkeit und manchem Ratschlag dankbar. Es ergaben sich an den Bohrprofilen, die durchanalysiert werden konnten, einesteihs Übereinstimmung von Werten, andererseits Schwankungen und Inkongruenzen, die für die Horizontierung der einzelnen Schichten von Bedeutung waren, so daß die Erdölgesellschaften der von uns untersuchten Gebiete Interesse

an unseren Arbeiten nahmen. Aus dieser gegenseitigen Förderung versprechen wir uns auch für die Zukunft besondere Erfolge.

Zuerst wurden einige allgemein orientierende Proben aus geologisch verschiedenen Schichten untersucht. Diese Proben ergaben, da sie vertikal weit auseinander liegen, keinerlei Anhaltspunkte für eine Horizontierung. Aber eine für die Geochemie des Mangans sehr bedeutsame Beobachtung konnte gemacht werden. Die Manganwerte des untersuchten Oligozäns betragen im Durchschnitt nur etwa die Hälfte von denen im Miozän.

#### Aufschlußtiefbohrung bei Raipoltenbach.

m	% Mn	
45	0,125	bis 1,60 m quartärer Lehm
125,6	0,081	„ 640 m Miozänschlier
162,5 bis 169,1	0,061	„ 739,4 m Oligozänschlier
199	0,067	„ 749 m Grundgebirge
232 bis 234,4	0,066	
258	0,055	
294,7 bis 300	0,077	
330	0,090	
365 bis 369	0,101	
398	0,064	
431,5 bis 433,6	0,079	
469	0,043	
531,5 bis 543,2	0,062	↑
564,1 bis 568,1	0,065	
597 bis 600	0,031	
630,4 bis 632	0,066	↓ Miozän (Burdigal)
659,8 bis 662,1	0,028	↓ Oligozän

#### Craeliusbohrung Altenhofen bei St. Valentin.

m	% Mn	
25,5 bis 30,5	0,037	bis 7,95 m quartärer Schotter
55,5 bis 60,5	0,029	„ 473,45 m Oligozänschlier
91,2 bis 91,3	0,018	„ 534,28 m Oligozänbasis (Sande und Sandsteine)
184,5	0,018	
366,7 bis 375,5	0,025	↑
385,6 bis 390,3	0,033	
405,3 bis 410,2	0,015	
424,7 bis 429	0,018	↓ Oligozän

#### Aufschlußtiefbohrung von St. Johann bei Haag.

m	% Mn	
30,1 bis 32,2	0,042	bis 5 m quartärer Schotter
120,2	0,063	„ 561,2 m Miozänschlier
310,3 bis 313,4	0,066	„ 630 m Oligozänschlier
348,8 bis 353	0,056	„ 634,4 m Grundgebirge (Granit)
391	0,064	
457	0,047	↑ Miozän
600,7 bis 606,1	0,015	↓ Oligozän



## Counterflushbohrung Fallbach im außeralpinen Wienerbecken.

m	% Mn	
52	0,090	bis 249,50 m Grunderschichten
82	0,088	
143	0,078	↑
198	0,061	
212	0,062	
238,5	0,055	<b>Miozän</b>

Es bewegen sich die Werte für den dem Burdigal zugewiesenen Miozän-schlier von Raipoltenbach, aus dem Tiefenintervall von 125,6 m zwischen 0,100 und 0,035% Mn. Darunterliegendes Oligozän enthielt nur 0,028% Mn. Auch in St. Johann bei Haag an der Enns in Niederösterreich bewegen sich die Manganwerte aus dem Miozän zwischen 0,066 und 0,042% Mn, um dann im darunterliegenden Oligozän auf 0,015% Mn abzusinken. Acht Bohrkern aus oligozänem Schlier aus Altenhofen bei St. Valentin ergaben zwischen 0,015 und 0,037% Mn, während die 6 Bohrkern aus den miozänen Grunderschichten 0,050 bis 0,090% Mn enthalten.

Die absoluten Manganmengen der untersuchten Schliere sind gering. Wir kennen das Ursprungsgebiet aller dieser Sedimente nicht; sie können nur aus den varistischen kristallinen Silikatgesteinen des Waldviertels, bzw. der Böhmisches Masse stammen, oder aus den Schiefem und Karbonatgesteinen des alpinen Vorlandes, oder, was wohl das Wahrscheinlichste sein dürfte, aus beiden Gebieten, wobei die meisten Geologen mehr der Ansicht zuneigen, daß der varistische Anteil größer ist als der alpine.

Wie oft diese Massen auf dem Wege von diesen Einzugsgebieten zu ihren heutigen Ablagerungsorten umgelagert worden sind, wissen wir ebensowenig, wie wir auch in Unkenntnis über die Länge des Transportweges sind. Die Bauschanalyse einer Bohrprobe von Fallbach konnte darüber natürlich auch keinen eindeutigen Aufschluß geben.

Analyse der Hauptbestandteile der Tiefenstufe von 52 m  
(anal. Dr. Barber).

SiO <sub>2</sub> .....	41,87%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13,62%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,90%
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	0,11% (Bestimmung gravimetrisch)
TiO <sub>2</sub> .....	0,17%
MgO .....	4,89%
CaO .....	11,79%
Na <sub>2</sub> O .....	1,61%
K <sub>2</sub> O .....	2,29%
H <sub>2</sub> O (105°) ...	0,82%
Glühverlust <sup>4</sup> ..	16,47%
Summe ..	99,54%

<sup>4</sup> Bei 1000°; darin 1,15% H<sub>2</sub>O.

Der verhältnismäßig hohe erhalten gebliebene Alkaliengehalt weist auf einen ziemlich bedeutenden Anteil von Massengesteinen, in diesem Falle also wohl auf kristalline Schiefer hin. Wir glauben nicht, daß eine größere Anzahl von Analysen aus verschiedenen Tiefen und von verschiedenen Fundpunkten ein klareres Ergebnis bringen könnte. Ein solches Ergebnis wäre nur bei Erstellung einer sehr großen, kaum jemals durchführbaren Anzahl von Analysen möglich, aber von einer Sicherheit der daraus gezogenen Schlüsse könnte auch dann nicht die Rede sein.

Eine Anreicherung des Mangans hat bei der Diagenese also keinesfalls stattgefunden. Ob eine solche in den obersten posttertiären Schichten stattgefunden hat, wollten wir nicht feststellen, denn wir haben diese obersten Horizonte grundsätzlich nicht untersucht, weil der heutige Tagesschnitt durch die Inkongruenz der Denudation auf kleinem Raum keine brauchbare Vergleichsbasis bilden kann und stellenweise geringfügige Anreicherungen bekannt und mehr oder weniger zufällig sind.

Unsere Feststellung, daß im Oligozän die Manganwerte wesentlich geringer sind als im Miozän, veranlaßte uns, diese wahrscheinlich klimatisch bedingten Unterschiede in den Tertiärschichten des Alpen-

## Aufschlußtieftbohrung von Wels in Oberösterreich.

m	% Mn		
117 bis 124	0,044	bis 17 m quartärer Schotter	
181 „ 185	0,044	„ 542 m Miozänschlier	
220 „ 224	0,064	„ 1198 m Oligozänschlier	
256 „ 261	0,046	„ 1218 m Oligozänbasis (Sandsteine, Sande)	
293 „ 294	0,054	„ 1240 m Grundgebirge (grauwackenähnliche Gesteine)	
331 „ 335	0,056		
361 „ 365	0,048	„ 1246 m Grundgebirge (Granit und Gneis)	
397 „ 401	0,051		
434 „ 438	0,046		
471 „ 477	0,044		
510 „ 516	0,044	<b>Miozän</b>	
545 bis 550	0,033	<b>Oligozän</b>	
576 „ 581	0,041		
614 „ 618	0,033		
650 „ 654	0,036		
686 „ 690	0,042	m	% Mn
721 „ 724	0,044	1045 bis 1050	0,038
755 „ 758	0,042	1070 „ 1079	0,017
789 „ 792	0,033	1088 „ 1091	0,012
822 „ 833	0,033	1113 „ 1117	0,028
856 „ 861	0,038	1128 „ 1131	0,019
891 „ 896	0,033	1144 „ 1147	0,040
927 „ 932	0,036	1148 „ 1152	0,042
961 „ 964	0,032	1152 „ 1155	0,016
1001 „ 1007	0,036	1155 „ 1161	0,020
1014 „ 1020	0,033	1166 „ 1173	0,019
1032 „ 1038	0,033	1173 „ 1179	0,016
		1193 „ 1200	0,012

vorhandes auch noch an einer Tiefbohrung in größere Tiefen hinunter zu untersuchen.

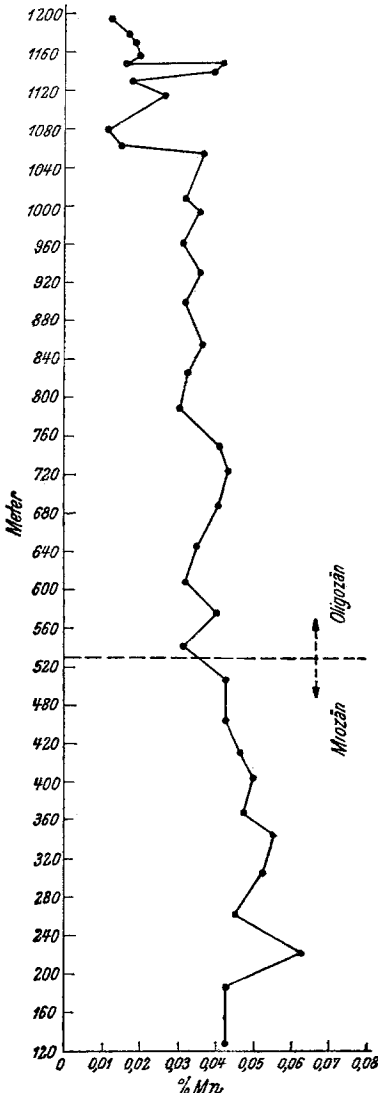


Abb. 2.

Die Tabelle (S. 273) und noch besser die Kurve (Abb. 2) zeigt wiederum deutlich die Grenzlinie der beiden Formationen. Die Werte der miozänen Bohrkerne liegen zwischen 0,044 und 0,064% Mn, die der oligozänen zwischen 0,012 und 0,044% Mn. Der Höchstwert im Oligozän ist der niedrigste Wert im Miozän. Die Unterschiede sind wohl hier etwas geringer als in den anderen Bohrungen, es muß auch zugegeben werden, daß mit Ausnahme einer 8 m mächtigen Zone die Werte der tieferen Teile des Oligozänschliers niedriger sind als die Werte der höheren Partien dieser Formation, daß im großen und ganzen eine allgemein und stetig fortschreitende Verringerung des Mangangehaltes nach der Tiefe zu, bei 400 m, also noch im Miozän beginnend, zu beobachten ist, und daß der Trennungsstrich zwischen beiden Horizonten zwar erkennbar, aber nicht so deutlich ist als bei den anderen Proben, die den Nachteil haben, daß sie nach unten zu nicht weiter verfolgbar waren und vielleicht auch ein allgemeines Absinken der Manganwerte ergeben hätten. Ob dies eine allgemeine Erscheinung ist, können daher nur weitere Untersuchungen erweisen. Daß aber das Oligozän ärmer an Mangan als das Miozän ist, konnte auch hier festgestellt werden. Eine allgemeine Verringerung des Mangangehaltes nach der Tiefe zu ist wohl durchaus wahrscheinlich, sie wird auch für die produktiven Manganlagerstätten oxydischer und hydroxydischer Natur, auch

für die größten, angenommen.

Aber vor allem muß die Differenz im Mangangehalt der beiden Horizonte des Tertiärs auch von anderen, weiter entlegenen Orten festgestellt werden, um den von uns vorläufig gezogenen Schluß, daß

dieser Unterschied vor allem durch das Klima bedingt sei, gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

I.  
Counterflushbohrung  
von Rohrbach bei  
Mureck in Unter-  
steiermark. Torton.

m	% Mn
10 bis 14	0,042
14 „ 18	0,046
19 „ 22	0,010
22 „ 26	0,053
26 „ 30	0,045
30 „ 34	0,042
34 „ 38	0,048
38 „ 42	0,032
42 „ 46	0,036
46 „ 50	0,036
50 „ 54	0,047
54 „ 58	0,048
58 „ 62	0,053
62 „ 66	0,036
66 „ 70	0,044
70 „ 74	0,034
74 „ 78	0,038
78 „ 82	0,036
82 „ 86	0,032
86 „ 90	0,048
90 „ 94	0,040
94 „ 98	0,033
98 „ 102	0,036
102 „ 106	0,036
106 „ 110	0,040

Wir haben dann noch eine Anzahl von nicht sehr tief gehenden Bohrungen aus verschiedenen tertiären Gebieten untersucht, die nur ein und denselben Horizont erfaßt haben. Die Werte sind in Form von Tabellen und zum Teil graphisch wiedergegeben. Die Bohrproben wurden lückenlos untersucht.

Die Bohrungen II, III und IV sind in nebenstehender Abb. 3 graphisch dargestellt. Die kleineren Auszackungen der die Analysenpunkte verbindenden Linien, die 1 cm nicht übersteigen, sind auszuschalten, sie

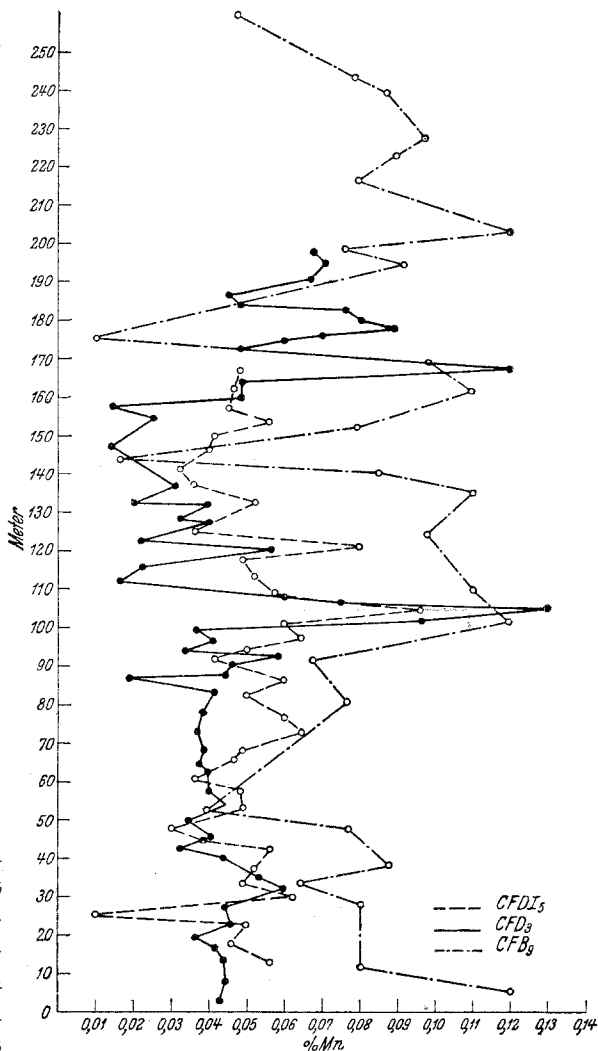


Abb. 3.

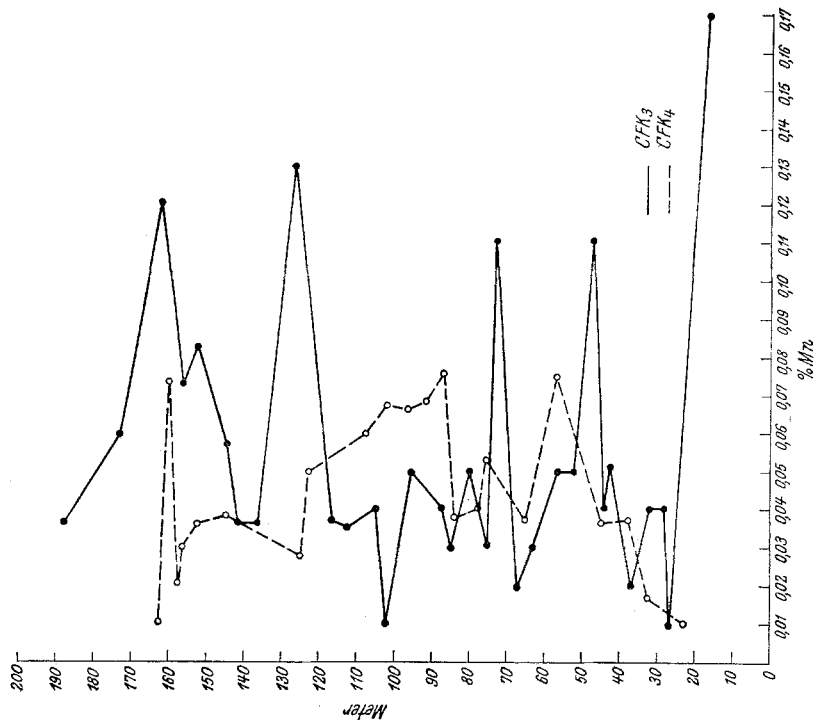


Abb. 5.

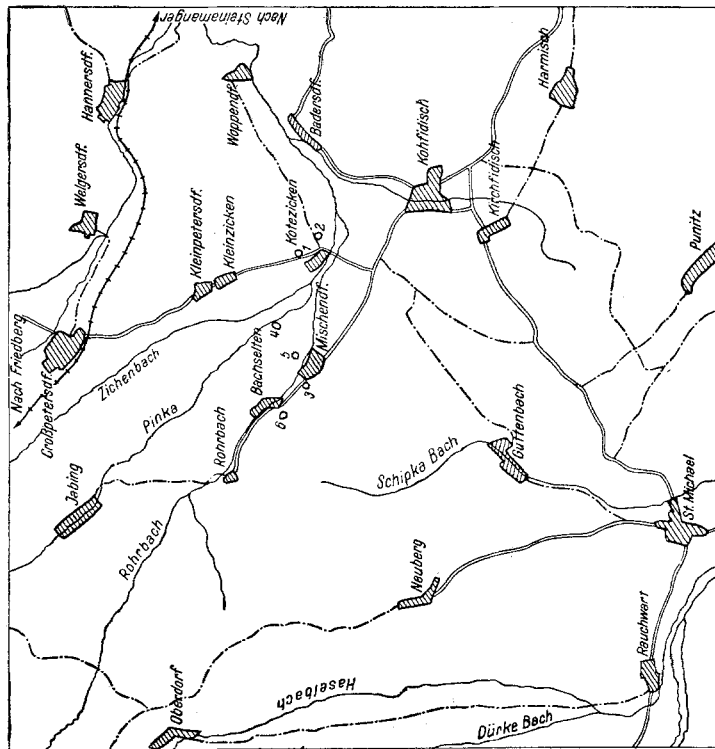


Abb. 4. Kärtchen der Umgebung von Groß-Petersdorf im Burgenland.

## II. Counterflushbohrung von Dirnbach bei Mureck. Sarmat.

(Bohrung CFDI <sub>5</sub> )					
m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
11 bis 15	0,057	63 bis 67	0,046	115 bis 119	0,048
15 „ 19	0,046	67 „ 71	0,048	119 „ 123	0,080
19 „ 23	0,050	71 „ 75	0,065	123 „ 127	0,036
23 „ 27	0,010	75 „ 79	0,060	131 „ 135	0,053
27 „ 31	0,061	79 „ 83	0,049	135 „ 139	0,036
31 „ 35	0,049	83 „ 87	0,060	139 „ 143	0,034
35 „ 39	0,051	87 „ 91	0,041	143 „ 147	0,040
39 „ 43	0,056	91 „ 95	0,049	147 „ 151	0,041
43 „ 47	0,039	95 „ 99	0,065	151 „ 155	0,056
47 „ 51	0,030	89 „ 103	0,060	155 „ 159	0,044
51 „ 55	0,049	103 „ 107	0,096	159 „ 163	0,046
55 „ 59	0,048	107 „ 111	0,056	163 „ 167	0,048
59 „ 63	0,036	111 „ 115	0,056		

III. Counterflushbohrung aus der Gegend von Nikolsburg.  
Miozän. Grunderschichten.

(Bohrung CFD <sub>5</sub> )					
m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
1 bis 5	0,043	70 bis 75	0,036	130 bis 131	0,039
5 „ 10	0,044	75 „ 80	0,037	131 „ 135	0,021
10 „ 15	0,044	80 „ 86	0,040	135 „ 141	0,021
15 „ 17	0,041	86 „ 87	0,018	141 „ 153	0,014
17 „ 22	0,032	87 „ 88	0,044	153 „ 156	0,025
22 „ 26	0,046	89 „ 90	0,045	156 „ 159	0,014
26 „ 30	0,045	90 „ 94	0,058	159 „ 161	0,041
30 „ 35	0,060	94 „ 97	0,032	161 „ 168	0,048
35 „ 36	0,053	96 „ 98	0,041	168 „ 170	0,120
36 „ 42	0,044	98 „ 102	0,036	170 „ 174	0,048
42 „ 44	0,032	102 „ 103	0,095	174 „ 175	0,059
44 „ 47	0,040	104 „ 106	0,130	176 „ 177	0,089
47 „ 52	0,032	106 „ 108	0,075	177 „ 181	0,080
52 „ 56	0,043	109 „ 114	0,016	181 „ 184	0,076
56 „ 57	0,043	114 „ 118	0,022	184 „ 185	0,048
57 „ 59	0,043	118 „ 122	0,056	185 „ 187	0,044
59 „ 62	0,039	122 „ 126	0,021	187 „ 192	0,066
62 „ 65	0,036	126 „ 128	0,039	192 „ 197	0,020
65 „ 70	0,038	128 „ 130	0,032	197 „ 201	0,067

## IV. Counterflushbohrung aus der Umgebung von Nikolsburg.

(Bohrung CFB <sub>2</sub> )					
m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
5 bis 10	0,12	108 bis 113	0,11	197 bis 202	0,076
10 „ 15	0,08	123 „ 128	0,098	202 „ 207	0,13
25 „ 30	0,08	133 „ 138	0,11	207 „ 212	0,066
30 „ 35	0,063	138 „ 143	0,085	215 „ 220	0,079
35 „ 40	0,088	143 „ 148	0,016	220 „ 225	0,089
44 „ 49	0,076	153 „ 156	0,069	225 „ 230	0,096
50 „ 55	0,039	161 „ 165	0,11	238 „ 242	0,086
75 „ 89	0,076	167 „ 171	0,098	240 „ 244	0,077
91 „ 96	0,066	172 „ 177	0,077	258 „ 262	0,046
103 „ 108	0,12	192 „ 197	0,092		

entsprechen den Fehlerquellen und müssen als gerade Linien gewertet werden. Es kommt nur auf die großen Auszackungen der graphischen Darstellung an. Vergleicht man die drei Proben untereinander, wobei natürlich auch bei großen Auszackungen Unterschiede, die 2 cm nicht übersteigen, innerhalb der Fehlergrenzen liegen, so überrascht die Ähnlichkeit der Ergebnisse in den tieferen Zonen von Dirnbach bei Mureck und der Probe III von Nikolsburg. Die Anstiege bewegen sich fast immer in der gleichen Richtung und des öfteren sind die Größen dieser Anstiege fast die gleichen. Eine absolute Übereinstimmung könnte ja schon deshalb niemals erfolgen, weil in den Bohrkernen der verschiedenen Orte niemals die gleiche Höhenlage erfaßt werden konnte und der Bohrkern auch immer nur eine Mischung von oft einige Meter auseinanderliegenden Stellen darstellt. Wenn man dies bedenkt, so weichen auch die beiden Proben von Nikolsburg nicht allzuweit voneinander ab. Das Ansteigen des Mangengehaltes bei 100 und bei 160 m ist gemeinsam. Unstimmigkeiten herrschen allerdings in der Zone zwischen 120 und 150 m.

Sehr interessant war das Verhalten von vier recht nahe beisammenliegenden Bohrungen aus dem Oberpannon der Umgebung von Groß-Petersdorf an der Bahnlinie Steinamanger—Friedberg im Burgenland. Die Proben 3 bis 4 sind in dem beiliegenden Kärtchen Abb. 4 eingetragen. Zuerst wurden uns von der Erdölproduktions Ges. m. b. H. nur die Proben 3 und 4 übergeben.

Counterflushbohrung 3 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon. CFK 3.

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
16 bis 20	0,17	66 bis 69	0,02	117 bis 121	0,063
27 „ 28	0,01	69 „ 74	0,11	120 „ 134	0,13
28 „ 29	0,04	74 „ 75	0,02	134 „ 140	0,035
29 „ 30	0,04	74 „ 75	0,04	140 „ 142	0,036
30 „ 40	0,02	75 „ 81	0,05	142 „ 148	0,057
40 „ 43	0,05	81 „ 88	0,032	148 „ 157	0,083
44 „ 45	0,04	88 „ 90	0,037	157 „ 158	0,073
45 „ 47	0,11	90 „ 100	0,06	158 „ 167	0,12
47 „ 54	0,05	100 „ 103	0,01	167 „ 185	0,059
54 „ 57	0,05	103 „ 107	0,037	185 „ 194	0,036
57 „ 65	0,06	107 „ 117	0,036		

Counterflushbohrung 4 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon. CFK 4.

m	% Mn	m	% Mn	m	% Mn
24 bis 32	0,01	78 bis 80	0,038	130 bis 141	0,028
32 „ 36	0,017	80 „ 84	0,035	141 „ 151	0,036
36 „ 42	0,038	86 „ 87	0,074	151 „ 155	0,036
42 „ 48	0,036	89 „ 93	0,069	155 „ 158	0,028
48 „ 62	0,075	93 „ 102	0,066	158 „	0,020
62 „ 68	0,037	102 „ 103	0,068	158 „ 160	0,072
72 „ 77	0,052	107 „ 112	0,060	160 „ 168	0,010
77 „ 78	0,040	121 „ 130	0,050		

Trägt man die Werte der beiden Bohrproben, die nur zirka 1400 m voneinander entfernt sind, nebeneinander in graphischer Darstellung auf (Abb. 5), so ergeben sich nur Gegensätze. Probe 4 ist eine sehr eiförmige, von der Geraden nur wenig abweichende Kurve, während Probe 3 durch zahlreiche Sprünge, in gewissen, fast regelmäßigen Abständen in der untersuchten Zone viermal, plötzlich ansteigend, den gleichen Wert von zirka 0,12% Mn erreicht, was sehr auffällig ist.

Die beiden anderen Proben des Gebietes von Groß-Petersdorf im Burgenland ergaben die nachstehenden Manganwerte.

Counterflushbohrung 5 bei Groß-Petersdorf. Oberpannon.  
Counterflushbohrung 6 von ebenda.

Bohrung 5. CFK <sub>5</sub> .			Bohrung 6. CFK <sub>6</sub> .		
m	bis	% Mn	m	bis	% Mn
10	11	0,082	10	13	0,043
16	17	0,101	20	30	0,034
19	20	0,051	32	37	0,072
21	24	0,091	37	39	0,042
31	34	0,040	42	50	0,120
45	49	0,096	50	54	0,053
49,5	50	0,083	54	65	0,013
50	52	0,063	66	70	0,050
54	59	0,120	70	71	0,084
59	63	0,091	73	75	0,090
68	70	0,063	75	78	0,022
70	74	0,084	78	79	0,046
77	80	0,080	80	94	0,026
83	90	0,040	94	95	0,024
93	98	0,054	95	100	0,002
98	100	0,047	100	110	0,008
100	110	0,119	110	111	0,003
111	114	0,030	111	116	0,001
114	115	0,021	122	125	0,008
120	127	0,03	125	128	0,007
127	130	0,086	128	130	0,054
131	133	0,062	132	136	0,060
133	140	0,074	151	155	0,016
143	150	0,046	155	158	0,090
152	160	0,076	158	165	0,093
160	163	0,11	165	172	0,130
163	170	0,093	172	178	0,030
172	182	0,11	178	186	0,110
182	190	0,047	186	194	0,10
190	194	0,045	194	202	0,16
194	199	0,275			
199	200	0,11			

Als wir die Proben 3 und 4 zur Untersuchung erhielten, machte man uns keinerlei Angaben über die Ergebnisse der geologischen Aus-



wertung der Bohrprofile. Die großen Gegensätze der Tone 3 und 4 widersprechen sehr den Erfahrungen, die wir bisher gemacht hatten, der großen Übereinstimmung von Proben aus so entfernten Gebieten wie Mureck und Nikolsburg (Abb. 3), daß wir uns noch vor der Analyse von 5 und 6 an den die Bohrungen leitenden Geologen Prof. Dr. L. Kölbl wandten,

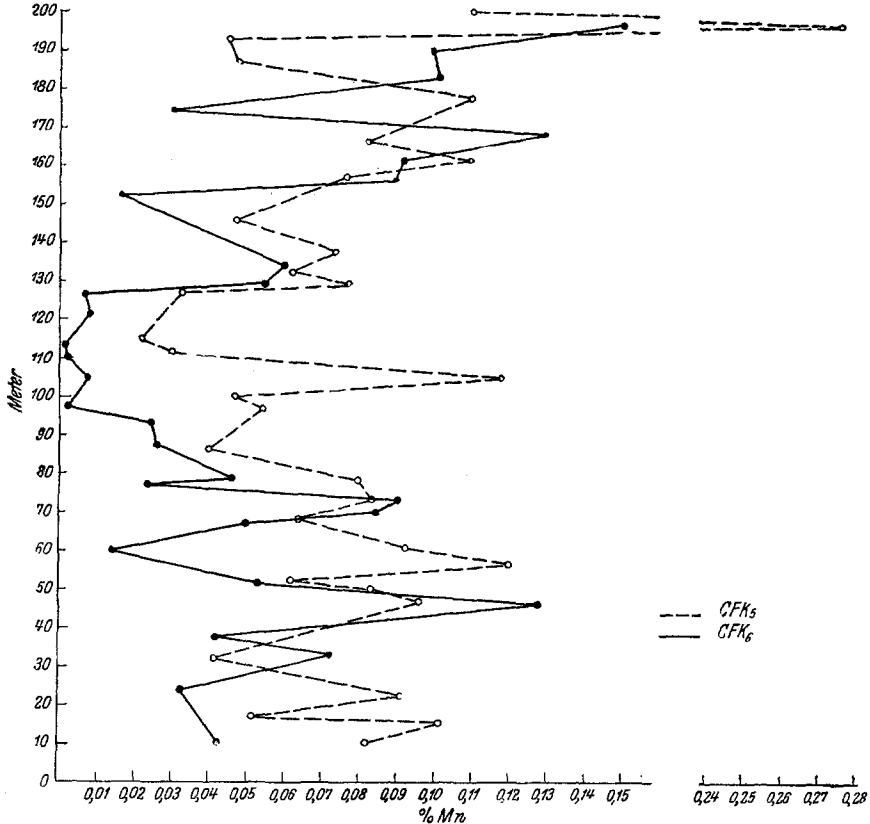


Abb. 6.

der höchst erfreut über diese Unstimmigkeit uns mitteilen konnte, daß zwischen den Proben 3, 5 und 6 einerseits und der Probe 4 andererseits ein Sprung liege, der aus den Bohrprofilen sehr deutlich ersichtlich sei, ein Sprung, der so beschaffen sei, daß eine Übereinstimmung im Chemismus von 4 mit den anderen Proben äußerst unwahrscheinlich sei, daß somit der große Unterschied von 3 und 4 vollauf gerechtfertigt sei. Es wäre aber anzunehmen, daß das Ergebnis bei den Proben 5 und 6 mit 3 vergleichbar wäre. Bei Probe 5 trifft dies ohneweiters zu. Auch hier gibt es vier deutlich erkennbare Maxima, wenn sie auch nicht so klar hervortreten wie bei Probe 3. Drei von diesen vier Maxima entsprechen

den Manganhöchstwerten von Probe 3, das der vierten ist bedeutend höher und deutet darauf hin, daß die Bohrung in diesem Abschnitt eine lokale Mangananreicherung durchfahren habe. Die gegenseitige Lage der Maxima erscheint etwas verschoben, was in der Bodenbeschaffenheit begründet sein kann und außerdem auch davon beeinflußt sein kann, daß die Bohrintervalle niemals den absolut gleichen Horizont treffen. Probe 6 gleicht mit ihren vier Maxima in den oberen und unteren Teilen vollkommen 3 und 5, hat aber ein völlig abweichendes, an Mangan armes, zum Teil manganfreies Mittelstück, für das wir bislang keine Erklärung zu geben vermögen.

Wir gedenken zu gegebener Zeit diese Untersuchungen fortzusetzen und noch andere Bohrgebiete in den Bereich unserer Studien zu ziehen und hoffen dabei auf weitere Unterstützung der Erdölgeologen.

Es sei an dieser Stelle Herrn Professor *Friedrich Hecht* für die Benützung seines Institutes zur Ausarbeitung der Analysen und für wertvolle Hinweise, sowie Frau Ing. *Elfriede Schindler* und Frau *Bertha Barber* für die unermüdliche Arbeit bei der Durchführung der Mn-Bestimmungen gedankt.