

**Untersuchungen über einige stochastische
Zusammenhänge bei tonigen Sedimenten.**
(Beiträge zu einer dynamischen Sedimentationslehre.)

Von

Fritz-Erdmann Klingner, Leoben (Steiermark).

Mit 3 Textabbildungen und 6 Tabellen im Text.

Inhalt.	Seite
Zweck der Untersuchungen und Arbeitsstil	5
Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes der Tone	7
Ergebnisse der Carbonatbestimmung	10
Die Wasserstoffzahl der Sedimente	15
Die Korrelationsrechnung	20
Korrelation zwischen Wasserstoffzahl und Carbonatgehalt der Tone .	24
Basenaustausch und Wasserstoffzahl bei tonigen Sedimenten	27
Der Farbwert der Tone	32
Ausbau der Untersuchungen und der Untersuchungsverfahren	35
Ergebnisse	37
Benutzte Schriften	39

Zweck der Untersuchungen und Arbeitsstil.

Die Untersuchung der Sedimentation in früheren geologischen Zeiten ist nicht nur für die Erkenntnis der Entstehung von Sedimentgesteinen von Bedeutung. Wichtiger noch scheint mir ihr Wert für die Paläogeographie zu sein. In großen Zügen sind wir über die Verteilung von Land und Meer der früheren Zeitalter unterrichtet. Einzelheiten jedoch über die genaue Umrandung und Bodengestaltung der Meeresbecken und Meeresbuchten sind nur außerordentlich spärlich mit einiger Sicherheit bekannt. Auch über die Vorgänge bei der Sedimentation der tertiären Gesteine wissen wir in dieser Beziehung noch sehr wenig, obwohl doch gerade

bei diesen Sedimenten die innerchemische und Druckumformung, kurz also die Diagenese, noch nicht so weit vorgeschritten ist, um jegliche Spuren des Sedimentationsvorganges auszulöschen. Meine ersten Untersuchungen (1931) haben versucht, das geheimnisvolle Dunkel über den Vorgängen bei der Sedimentation der Tone etwas aufzuhellen. Es sind besondere Umstände daran schuld, daß dies nur in beschränktem Maße gelungen ist. Wenn man die einschlägigen Untersuchungen über Meeres- und Seenforschung verfolgt, dann bekommt man erst einen Begriff von dem vielgestaltigen Kräftespiel, das die Sedimentationsvorgänge regelt. Ehe wir nur für ein kleines tertiäres Meeresbecken eine solche zusammenfassende Schilderung geben können, wie es PRATJE für das Kurische Haff getan hat, bedarf es noch vieler, mühsamer Einzeluntersuchungen. Es ist ein Arbeiten mit vielen Unbekannten. Küstengestaltung, Bodenformung, Klima, Strömungen, Faunenverteilung, chemische und physikalische Zusammensetzung der Sedimente, Chemismus des Meer- oder Seewassers, Farbe der Sedimente, Schichtung und Mächtigkeit und noch vielerlei andere Faktoren müssen berücksichtigt werden. Das Streben unserer Untersuchungen geht darauf hinaus, aus den uns vorliegenden Sedimenten gewisse Unbekannte zahlenmäßig zu bestimmen, um mit deren Hilfe nun andere Unbekannte, die beim Sedimentationsvorgang beteiligt waren, zu berechnen. Es ist natürlich ein grundlegender Unterschied, ob ich Sande, chemische Sedimente (Kalkstein, Salze) oder Tone auf ihre Sedimentationsbedingungen hin untersuche. Die Sedimentation von Sanden ist im wesentlichen durch physikalische, mechanische Gesetzmäßigkeiten (Korngröße, Verteilung der Schwere mineralien u. a.) bestimmt, die chemischen Sedimente gehorchen hauptsächlich chemisch-physikalischen Gesetzen. Bei den komplexen Tönen sind die Sedimentationsbedingungen wesentlich verwickelter und weit schwieriger zu übersehen (Einfluß der Kolloide!). Darum ist neben der Zahl der Einzelbeobachtungen die Vertiefung der Untersuchungsverfahren von größter Wichtigkeit. Es kommt dabei weniger darauf an, Funktionen, also unzerreißbare Zusammenhänge herauszufinden. Von **dem** Ziel sind wir noch weit entfernt. Es gibt aber in der Natur eine große Anzahl von tatsächlichen Zusammenhängen, die

nicht funktioneller Art sind. Solche **stochastischen** oder **wahrscheinlichkeitstheoretischen** Zusammenhänge aufzufinden, ist schon ein Fortschritt. Es hat sich dabei ein Arbeitsstil bewährt, der darin besteht, „daß zunächst für eine umfassende Fragestellung ein geeignetes Verfahren, zur Antwort zu gelangen, aufgesucht und erprobt wird. Ist dies erreicht, so wird das Verfahren gleichartig auf eine möglichst große Anzahl Einzelfälle angewendet, um einen tunlichst weitreichenden Überblick über die ganze Angelegenheit an vergleichbarem Material zu gewinnen“ (WILH. OSTWALD, Lebenslinien). Ein für diese Zwecke geeignetes Verfahren glaube ich in der Korrelationsrechnung gefunden zu haben. Man erhält so zahlenmäßige und auch ziemlich genaue Angaben, die zwar an sich zu dem Untersuchungsgegenstand als kennzeichnendes Merkmal gehören, in ihrer Summe und in ihren gegenseitigen Beziehungen aber Aussagen über den Sedimentationsvorgang machen, der ja immer einem gewissen Gleichgewichtszustand zustrebt. In diesem Sinne bin ich wohl berechtigt, von einer „dynamischen Sedimentationslehre“ zu sprechen.

Es wurde nur ein Beobachtungsort gewählt im tertiären Wiener Becken, die Tiefbohrung von Maria-Lanzendorf. Die durch diese zu Tage geförderten Sedimentproben, meist Tone (Tegel), wurden eingehend untersucht auf Carbonatgehalt und Wasserstoffzahl, versuchsweise wurde auch die Farbe zahlenmäßig bestimmt. Bei der Auswertung wurde, wo es irgend möglich war, auf die früheren Untersuchungen (KLINGNER 1931) zurückgegriffen.

Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes der Tone.

Die Bestimmung des Kalkgehaltes der Tone stößt auf verschiedene Schwierigkeiten. Die Tone sind ja kein gleichförmiges Gemenge von Mineralbestandteilen allein, es finden sich auch in wechselnder Menge Bruchstückchen von fossilen Muschelschalen u. dergl., ferner Foraminiferen u. a. m. Diese lassen sich trotz aller Sorgfalt rein mechanisch nur schwer auslesen. Sie sind schließlich auch für die Kenntnis des Sedimentationsraumes von einiger Bedeutung. So ergibt sich hier eine Fehlerquelle, die bei der Auswertung der Ergebnisse auf jeden Fall berücksichtigt werden muß.

Zwei Verfahren kommen für die Bestimmung des Calciumcarbonates in den Tonen in Betracht:

1. Titration;
2. Gasanalytische Bestimmung der Kohlensäure.

Ich habe anfangs versucht, durch Titration den Carbonatgehalt zu bestimmen. PRATJE hat dieses Verfahren bei der Untersuchung der Sedimente des Kurischen Haffs angewandt — mit gutem Erfolg. Bei seinen Untersuchungen lagen die Verhältnisse insofern recht günstig, als er es vorwiegend mit sandigen Sedimenten zu tun hatte. Ferner ist der Kalkgehalt der Haffsedimente wesentlich durch Molluskenschalen bestimmt, weniger durch anorganisches Carbonat (z. B. eingeschwemmten Geschiebemergel).

Bei meinen Bestimmungen durch Titration ging ich so vor, daß 1 g der Tonprobe in 10 ccm $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure gelöst wurde. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde die Lösung in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Nun mußte erst die Klärung dieser Aufschwemmung (Suspension) abgewartet werden, dann wurden 10 ccm vorsichtig abgehebert und der Verbrauch von Salzsäure durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{8}$ n-Natronlauge festgestellt; als Farbindikator diente Methylorange.

Bei der Untersuchung von Tonen zeigt dieses Verfahren zwei große Nachteile. Erstens einmal ist diese Bestimmung außerordentlich zeitraubend, weil das völlige Klären der Aufschwemmung abgewartet werden muß. Tut man das nicht, so ist zum mindesten in dem trüben Mittel der Farbumschlag von rot nach gelb schwer zu erkennen. Unangenehmer ist der Fall noch, wenn — wie einige Versuche bestätigten — der Farbstoff von den im Wasser schwebenden Tonteilchen aufgesaugt (absorbiert) wird. Ein zweiter, allerdings noch nicht mit Sicherheit nachgewiesener Nachteil des Titrationsverfahrens liegt darin, daß anscheinend durch die Salzsäure nicht nur das Carbonat, sondern auch der salzsäurelösliche Teil des Tones (die sog. „zeolithischen“ Silikate, Verwitterungskomplex A VAN BEMMELEN's) aufgelöst wird, wodurch der Anteil an verbrauchter Salzsäure natürlich steigt.

Ein Vergleich der durch Titration erhaltenen Werte mit den durch die gleich zu besprechende gasvolumetrische Bestimmung erhaltenen zeitigt folgendes Ergebnis:

von insgesamt	46 Bestimmungen durch Titration
zeigen leidliche Übereinstimmung . .	35,
zu hohe Werte	10,
zu niedrigen Wert	1 Bestimmung gegenüber dem
	gasvolumetrischen Verfahren.

Diese Gründe und der Vorteil, schneller zum Ziel zu gelangen, da es sich doch um die Untersuchung einer großen Anzahl von Proben handelt, bewogen mich, zur gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure überzugehen und aus dieser das Carbonat zu errechnen.

Da mir ein fertiger Apparat, der den Carbonatgehalt unmittelbar abzulesen erlaubt, ein sog. Calcimeter¹, nicht zur Verfügung stand, benutzte ich die einfache HEMPEL'sche Anordnung. Das ist eine Gasbürette, die aus zwei kommunizierenden zylindrischen Glasröhren von 1,5 cm Weite und 65 cm Länge besteht. Die mit einer Maßeinteilung versehene Meßröhre ist in ihrem oberen Teil zu einem Haarrohr ausgezogen, das durch einen dünnen, mittels Quetschhahn absperrbaren Gummischlauch mit einem geschlossenen Glasgefäß verbunden ist, in dem die Kohlensäure entwickelt wird. Die Meßröhre ist durch einen Gummischlauch mit der sog. Niveauröhre verbunden, so daß unter gewöhnlichen Umständen in beiden Röhren die eingefüllte Flüssigkeit, in diesem Fall Wasser, gleich hoch steht. Es wurden nun 1 g trockener, gepulverter Ton in einen kleinen Porzellantiegel getan, der dann in das Gasentwicklungsgefäß gestellt wurde. Es wurden dann vorsichtig 10 ccm Salzsäure in das Gasentwicklungsgefäß gefüllt, ohne daß die Salzsäure zur Verhinderung vorzeitiger Kohlensäureentwicklung jetzt schon mit dem Ton in Verbindung kam. Durch das Aufsetzen des Gummistopfens auf das Gasentwicklungsgefäß wird der Wasserspiegel in dem Meßrohr etwas gesenkt. Durch Heben des Niveauröhres werden die beiden Wasserspiegel wieder auf gleiche Höhe gebracht und der Stand der Flüssigkeit im Meßrohr aufgeschrieben. Wird nun das Glasgefäß mit der Tonprobe geneigt und geschüttelt, so daß der kleine Porzellantiegel umkippt und die Salzsäure mit der Tonprobe in Berührung kommt, so setzt augenblicklich die Kohlensäureentwicklung ein. Nun muß der Quetschhahn geöffnet werden, die Kohlensäure dringt in das Meßrohr, in welchem der Wasserspiegel dauernd sinkt. Thermometer und Quecksilberbarometer stehen in der Nähe, um Temperatur und Luftdruck abzulesen, die ebenfalls aufgeschrieben werden. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erfolgt die letzte Ablesung, nachdem durch Heben der Niveauröhre wiederum erst die Wasserspiegel auf gleiche Ebenhöhe gebracht sind. Aus dem Unterschied der ersten und letzten Ablesung am Meßrohr ergibt sich das Volumen der entwickelten Kohlensäure. Die so erhaltene Zahl gilt aber nur für die bei der Ablesung herrschende Temperatur und den gerade herrschenden Luftdruck. Zur Berechnung des Calciumcarbonates aus dem Kohlensäurevolumen muß erst noch das Gasvolumen auf den Normalzustand (bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck) umgerechnet werden². Die Umrechnung der Kohlensäure auf das Calciumcarbonat erfolgt dann in der üblichen Weise stöchiometrisch.

¹ Vgl. G. LUNGE—E. BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin 1921/24.

² Es wurden die Korrektions-tabelle für Barometerablesungen sowie die Tabelle zur Reduktion der Gasvolumina auf den Normalzustand in CLEMENS WINKLER's Lehrbuch der technischen Gasanalyse, Leipzig 1919, benutzt.

Es wurde auf das Vorhandensein etwaiger anderer Carbonate keine Rücksicht genommen. Praktisch dürfte in den meisten Fällen wohl nur CaCO_3 in Frage kommen. Etwa vorhandenes Magnesium-Carbonat ist in der angewandten verdünnten Salzsäure nur schwer löslich.

Ergebnisse der Carbonatbestimmung.

Untersucht wurden insgesamt 208 Sedimentproben, zum allergrößten Teil Tone, der Bohrung Maria-Lanzendorf. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt. Um den Carbonatgehalt der sarmatisch-mediterranen Tone mit dem der pontischen Tone vergleichen zu können, mußten die fünfzehn Bohrproben von 673 m (bis hierher reicht sicheres Pont) bis 737 m (hier beginnt sicheres Sarmat) von der Auswertung ausgeschieden werden. Innerhalb dieser 64 m liegt irgendwo die Formationsgrenze. Es ist eine Übergangszone, in der auch der Carbonatgehalt schnell und stark wechselt.

Als erstes Ergebnis fällt eine gewisse Stetigkeit und Gleichmäßigkeit der Verteilung des Carbonatgehaltes in den sarmatisch-mediterranen Proben auf, während er in den pontischen Tonen bisweilen geradezu sprunghaft wechselt. In den sarmatisch-mediterranen Proben sinkt der Carbonatgehalt auch nie unter 1%. Sande und Sandgehalt der Tone³ scheinen bei den pontischen Sedimenten den Carbonatgehalt in keiner Weise zu beeinflussen; bei den sarmatisch-mediterranen Sedimenten fällt dagegen der hohe %-Gehalt an Kalk gerade bei den sandigen Proben auf. Sie haben im Durchschnitt 2,5% CaCO_3 . Das steht in Widerspruch zu den Angaben von PRATJE, der im Kalkgehalt ein Kennzeichen für die Dichte der Besiedlung des Meeresbodens sieht und in der Deutschen Bucht die feinkörnigen Sedimente kalkreicher gefunden hat als die gröberen. Möglicherweise spielen bei dieser Frage auch klimatische Faktoren hinein. Das Wiener Becken dürfte im oberen Miocän (unter Annahme einer Polwanderung) rund 10 Breitengrade südlicher gelegen haben als heute die Deutsche Bucht, so daß ein Vergleich der Sedimente beider Meeresbuchten nicht zulässig erscheint. Zwar weisen beide ein feuchtes Klima auf, aber das des Obermiocäns im Wiener Becken war doch wesentlich wärmer. Vielleicht spiegeln sich in diesem höheren Kalkgehalt der Sande auch orogene Bewe-

³ s. Anmerkung zu Tabelle 1.

Tabelle 1. Carbonatgehalt der Sedimentproben.

Tonprobe	% CaCO ₃	Tonprobe	% CaCO ₃	Tonprobe	% CaCO ₃
49,6 ⁺⁺⁺	2,0	454 —456	0,8	685	1,3
68,3 —73,3 ⁺⁺⁺	0,8	485 —486	1,0	685 —690	1,3
73,3 —75	0,7	486,9 —488	1,3	686 —702	1,7
78 —79,4	1,5	486,05—486,95	1,4	702 —710	1,9
82,4 —83,8 ⁺⁺⁺	0,3	488 —489	1,6	708	1,7
87,3 —90 ⁺⁺⁺	1,2	489 —490	0,4	711 —712	2,8
92,4 ⁺⁺	1,6	491 —492	0,9	713 —716	1,5
92,4 —93,4 ⁺⁺⁺	0,9	495 —496	1,1	716 —719	1,3
95,7 —97 ⁺⁺⁺	1,5	502 —503	1,1	719 —724	1,4
97 —101 ⁺⁺⁺	1,0	504 —511	1,1	724 —726	1,3
115 ⁺⁺	2,3	532 —533	0,9	726 —730	1,2
117 —123 ⁺⁺	1,7	537 —538	0,8	732 —737	2,6
123 ⁺⁺	1,7	542 —543	1,0	742 —747	1,7
128 —140 ⁺⁺	1,2	544 —546	0,9	747 —748	1,1
151,2 —163,8 ⁺⁺⁺	0,6	546 —551	1,1	750 —752	1,2
164,25	2,1	555,6 —559	0,9	752 —754	1,0
164,3 ⁺⁺⁺	1,3	561 —562	1,0	754 —756	1,2
170,8 —174,7 ⁺⁺	0,8	564 —565,8	1,2	756 —757	1,5
178,5	2,0	572 —574	0,9	758 —768	1,4
178 —183 ⁺⁺	3,5	584 —587	0,9	768 —770	1,5
183	3,3	590	1,0	770 —771,5 ⁺	3,5
183 —185,6 ⁺⁺	2,3	592 —593	0,9	771,5 —772 ⁺⁺	1,9
185,6 —187,5 ⁺⁺	1,9	597 —599	0,9	772 —772,5 ⁺⁺	2,2
187,5 —189,5 ⁺⁺	1,4	607 —610	1,2	772,5 —773 ⁺	2,4
194,5 —196,7 ⁺	1,7	612 —613	1,6	773 —773,4 ⁺⁺	3,3
202 —206 ⁺⁺⁺	1,2	613 —614	1,4	773,4 —774,5 ⁺⁺	2,5
206 —212 ⁺⁺	1,5	614 —615	1,8	774,5 —775 ⁺	2,6
227 —234	2,2	615 —620	1,3	775 —776,2 ⁺⁺	2,4
234 —236,2	1,1	624 —625	1,0	776,2 —776,8 ⁺	2,2
236,7 —244	1,3	627 —628	1,2	776,8 —779,05 ⁺	2,0
250 —256	0,7	628 —629	1,2	779,05—779,35 ⁺	2,7
256 —264	1,3	630	1,3	779,35—779,6	2,3
295,5 —297	1,2	634 —635	1,1	780 —787	2,3
297 —306	1,8	642 —643	1,2	780,2 —780,8 ⁺	2,0
306 —308	1,7	652 —653	1,2	788,7 —800	1,9
308 —320	1,0	653 —654	1,3	800 —803	1,5
331,2 —340	1,1	662 —664	0,9	813 —815	1,5
340 —347,9	1,4	664 —666	0,8	819,3 —819,8	1,4
353 —363,2	1,2	665	0,8	819,8 —822	1,7
381 —400	1,3	666	1,0	821,25—822	2,5
400 —412	1,2	669 —670	1,0	824,2 —824,3	1,4
412 —420	1,4	673	1,2	824,3 —824,5	1,5
430 —432	1,7	675 —676	0,9	824,5 —824,8	2,6
440 —454	1,0	680	1,4	826,5 —829,5	1,4

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Tonprobe	% CaCO ₃	Tonprobe	% CaCO ₃	Tonprobe	% CaCO ₃
827,5 —828,5	1,3	904	2,1	956— 960	1,9
829,5 —830,5	1,4	906	1,4	960— 964	2,1
830 —831,5	1,3	907 —908	1,2	964— 967	1,9
832 —833	1,1	908 —910	1,7	967— 969	2,1
834 —835	1,4	909 —909,5	1,7	970	1,7
836 —837	2,4	910 —913	1,7	973— 975	1,7
838 —839	2,3	914 —915	1,6	975— 977	1,5
840 —841	1,5	915 —917	1,8	977— 980	1,6
844 —845	1,3	917 —918	1,7	980— 985	1,9
846 —847	1,2	918 —919	1,6	986— 988	1,8
847 —848	2,5	922 —923	1,6	988— 989	1,8
848 —850	1,4	919 —926	1,5	989— 990	2,0
853 —854	1,4	926 —929	1,4	990— 991	2,2
854 —856	2,1	929 —931	1,3	992— 995	2,0
858 —859	1,3	931 —933	1,3	996— 999	2,0
864	1,3	934 —935	1,6	999—1000	2,1
870	1,2	935,3	1,5	1000—1001	1,9
878 —879	1,1	936	1,7	1004—1006	2,1
880	1,1	940 —942	1,9	1006—1010	2,2
885 —887	1,5	942 —943	1,9	1010—1015	2,2
887 —889	1,4	943 —945	1,9	1015—1016	2,0
889	1,3	944 —945	1,8	1016—1017	2,2
894 —896	1,6	945 —950	2,0	1017—1018	1,9
898 —899	1,5	950 —956	1,8	1015—1018	1,9
899 —900	1,1	954	1,7	1019—1020	1,9
902	1,5				

Anmerkung: +++ vorwiegend Sand; ++ toniger Sand und sandiger Ton; + schwach sandiger Ton.

gungen wieder, vielleicht die Vorläufer der attischen Faltung (zwischen Sarmat und Pont), die die Erosionstätigkeit erhöhten und dadurch zur Folge hatten, daß neben größeren Sedimenten auch ein größerer Kalkgehalt durch Flüsse dem Meeresbecken zugeführt wurde.

Bei einigen Proben (821,25—822; 824,5—828,8; 847—848) scheint der hohe Kalkgehalt durch Fällungskalk, der in Form kleiner Kalkbänken dem Tegel eingeschaltet ist, hervorgerufen zu sein. Es finden sich in diesen Proben kleine, eckige Kalkbröckchen, die natürlich durch den Meißel beim Bohren zertrümmert wurden.

Bemerkenswert ist der Unterschied im durchschnittlichen Kalk-

gehalt zwischen den pontischen und den sarmatisch-mediterranen Sedimenten:

pontische Sedimente (85 Proben)	1,288 % CaCO ₃
sarmat.-mediterrane Sedimente (108 Proben)	1,767 % CaCO ₃ .

Der allgemein niedrige Kalkgehalt, der ja nur in einzelnen Fällen 2 % übersteigt, scheint klimatisch bedingt zu sein. Amerikanische Untersuchungen (TRASK a) haben ergeben, daß die Sedimente tropischer Meere kalkreicher sind als die Sedimente von Meeren unter gemäßigttem oder arktischem Klima. Diese Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß der Salzgehalt des Meerwassers größeren Einfluß auf den Kalkgehalt der Sedimente hat als die Temperatur. In brackischen Gewässern ist nach TRASK (b) der Kalkgehalt der Sedimente sehr klein, durchschnittlich liegt er zwischen 0 und 2 %. Für die Beziehungen des Salzgehaltes des Oberflächenwassers zu dem mittleren Kalkgehalt der Sedimente ist der Korrelationskoeffizient ⁴ $r = 0,79 \pm 0,3$. Die Beziehungen sind also recht eng. Es bestehen nach den weiteren Untersuchungen folgende zahlenmäßigen Beziehungen:

Salzgehalt des Wassers	Kalkgehalt der Sedimente
3,4 %	1 %
3,4—3,5 %	5 %
3,5—> 3,5 %	45 %.

Wie TRASK freilich zu Recht hervorhebt, dürfen diese Zahlen nicht schematisch verallgemeinert werden. Der Kalkgehalt der Sedimente ist zu verschiedenen Ursprungs. Er kann herrühren von dem im Wasser feinst verteilten Kalkdetritus, dann von Molluskenschalen bzw. deren Bruchstücken und schließlich kann es auch Fällungskalk sein. Aber auf jeden Fall gibt der Kalkgehalt der Sedimente in großen Zügen entsprechend dem Korrelationsfaktor einen Begriff von der Größe des Salzgehaltes im Meerwasser.

So können wir uns auch jetzt, zusammen mit dem, was wir schon wissen, wenigstens von der Größenordnung des Salzgehaltes im Meerwasser des Wiener Beckens eine Vorstellung machen. Im II. Mediterran war das Wiener Becken eine Bucht des Mittelmeeres; es ist bei der Maria-Lanzendorfer Bohrung infolge der Eintönigkeit der Schichtfolge nicht möglich gewesen, die Grenze

⁴ Erklärung des Korrelationskoeffizienten in einem späteren Abschnitt über Korrelationsrechnung (vgl. S. 20).

Torton/Sarmat festzulegen; bei 934 m ändert sich der Kalkgehalt äußerlich sonst ganz gleichbleibender Sedimente, vielleicht liegt die Grenze hier. Dann würden die rein mediterranen Sedimente einen Durchschnittsgehalt von fast 2 % Kalk haben. Das Meerwasser der mediterranen Wiener Bucht würde also etwas mehr als 3,4 % Salzgehalt gehabt haben. Das würde auch den Salzgehalten anderer Mittelmeere entsprechen (vgl. Tabelle bei ANDREE, S. 371). Das sarmatische Wiener Binnenmeer war infolge Zuflusses von süßem Wasser schon brackisch geworden, der Salzgehalt mag aber immer noch um 3,4 % gelegen haben. In der Wiener Bucht des pannonischen Beckens trat eine weitere Aussüßung des Wassers ein, aber Süßwasser war es noch nicht. Nach SCHAFFER lassen die Fische noch brackische Lebensbedingungen erkennen. Es dürfte aber der Salzgehalt des Wassers schon weit kleiner als 3,4 % gewesen sein.

ARKHANGELSKY⁵ hat die Entwicklung des Schwarzen Meeres im Quartär untersucht und dabei festgestellt, daß der Salzgehalt dieses Meeres in Beziehung zu Hebungen und Senkungen seines Küstengebietes steht. In Hebungszeiten sinkt der Salzgehalt allmählich, bei Senkungen steigt er an. Die Würmeiszeit war für das Schwarze Meer eine Zeit der Hebung, in der das Wasser brackisch war, in der nachfolgenden Zeit langsamer Senkungen nimmt der Salzgehalt immer mehr zu. ARKHANGELSKY bringt diese Erscheinung mit salzigen Bodenströmungen in Verbindung, die in Zeiten der Hebung aus dem offenen Meer nicht in das Schwarze-Meer-Becken gelangen können.

Eine derartige Erklärung kommt möglicherweise für die Unterschiede im Salzgehalt zwischen dem Meer der sarmatischen Wiener Bucht und dem mediterranen Meer in Frage; im Mediterran war die Verbindung zwischen der Wiener Bucht und dem offenen Meere weit freier als im Sarmat.

Wie schon erwähnt, hat PRATJE Beziehungen zwischen dem Kalkgehalt und der Korngröße der Sedimente festgestellt. Da ich bei meinen früheren Korngrößenbestimmungen von anderen Voraussetzungen ausgegangen bin (um den Einfluß der Kolloide nicht auszuschalten, wurden die Proben nicht weiter aufbereitet), sind die

⁵ Die Arbeit selbst lag mir nicht vor, nur ein Referat in der *Revue de géologie*. 13. Heft 11. S. 638. Lüttich 1933.

von mir damals errechneten Korngrößen für diese Vergleichszwecke schlecht zu gebrauchen. Um neue Korngrößenbestimmungen durchzuführen, sind die noch vorhandenen Bohrproben der Maria-Lanzendorfer Bohrung mengenmäßig zu gering. Ich habe nun trotzdem doch einmal den Versuch gemacht, aus 14 Wertpaaren (der Tabelle 2, KLINGNER 1931) und den ihnen ungefähr entsprechenden Kalkbestimmungen den Korrelationskoeffizienten zu berechnen. Wie zu erwarten war, ist das Ergebnis mäßig:

$$r = -0,277 \pm 0,169.$$

Danach wäre also eine schlechte negative Korrelation vorhanden. Auffallend ist der sehr hohe wahrscheinliche Fehler. Der ist vor allem einmal in der zu geringen Anzahl der Wertpaare begründet. Immerhin läßt sich aus dem Korrelationskoeffizienten entnehmen, daß im günstigsten Fall doch eine gute negative Korrelation vorhanden wäre, d. h. es besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß in vielen Fällen der Kalkgehalt um so kleiner ist, je gröber die Körnung des Sedimentes ist.

Es muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben, diesen Zusammenhang unter günstigeren Verhältnissen von neuem zu untersuchen. Es ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß die von PRATJE an rezenten Sedimenten gemachten Feststellungen sich auch an fossilen bestätigen lassen.

Die Wasserstoffzahl der Sedimente.

Schon 1931 gab ich eine Übersicht über die Wasserstoffzahl der Sedimente von Maria-Lanzendorf. Es ergab sich auch damals ein Unterschied zwischen pontischen und sarmatisch-mediterranen Schichten. Die Zahlen waren vorschriftsmäßig und einwandfrei mit dem WULFF'schen Folienkolorimeter bestimmt worden. Daß sämtliche Proben schwach saure Reaktion zeigten, auch bei wiederholten Messungen, war merkwürdig, aber als, wenn auch nur schwer deutbare, Tatsache hinzunehmen. Später wurde ich dann durch eine Fußnote in einer Arbeit von SCHERF darauf aufmerksam gemacht, daß dieses Folienkolorimeter in gewissen Meßbereichen zu saure Werte angibt. Das veranlaßte mich, die Wasserstoffzahl von neuem festzustellen. Diesmal wandte ich ein neues Verfahren an, das bei den Bodenkartierungen der Ungarischen Geologischen Landesanstalt eingeführt ist.

Das von St. KÜHN erdachte „Reaktiometer“⁶ beruht ebenfalls auf der kolorimetrischen Bestimmung von pH. Die Grundlage dieses Verfahrens ist die klärende Wirkung des Bariumsulfates auf Suspensionen. Man füllt in ein Probierrohr eine je nach der Art des zu untersuchenden Bodens verschieden große Menge Bariumsulfat (es muß allerdings das ganz reine „BaSO₄ pro Röntgen“ sein!), darüber schichtet man vorsichtig eine kleine Probe des zu untersuchenden Bodens. Dann füllt man das Probierrohr bis fast zur Öffnung mit destilliertem Wasser und schichtet darauf schließlich ein paar Tropfen des besonders für dieses Verfahren zusammengestellten Indikators. Das mit einem Stopfen verschlossene Rohr wird nun kräftig geschüttelt, so daß alle Bestandteile der Aufschwemmung gleichmäßig vermischt werden. Dann läßt man die Aufschwemmung einige Minuten absitzen, das Bariumsulfat hat die Trübe inzwischen geklärt. Es erscheint nun in der Flüssigkeit ein vollkommen klarer, gefärbter Streifen. Die Farbe dieses Streifens braucht dann nur noch mit der zu der ganzen Einrichtung gehörigen Farbskala verglichen zu werden, an der man den pH-Wert unmittelbar abliest.

Dieses Verfahren ist sehr einfach, nach meinen und anderen Erfahrungen scheint es auch durchaus zuverlässig zu sein. Mehrere der Sicherheit halber durchgeführte Vergleichsbestimmungen ergaben immer denselben Wert, was bei dem Folienkolorimeter nicht immer eindeutig der Fall war. Der Vergleich der Reaktionsfarbe mit der festgelegten Farbskala ist bei dem KÜHN'schen Verfahren weit sicherer als beim Folienkolorimeter, bei dem die angefärbten Streifen durch irgendwelche Einflüsse des Tones wolkig oder fleckig gefärbt wurden. Das erschwerte beim Folienkolorimeter bisweilen eine eindeutige Bestimmung. Aus meinen Erfahrungen heraus kann ich darum CORRENS nicht beipflichten, daß das Folienkolorimeter für pH-Bestimmungen bei rezenten Sedimenten genau genug sei; jedenfalls versagt es bei tonigen Sedimenten.

Die Zusammenstellung in Tabelle 2 gibt die nach dem KÜHN'schen Verfahren ermittelten Werte wieder, die sämtlich alkalische Reaktion zeigen. Gegenüber den Bestimmungen mit dem Folienkolorimeter sind Unterschiede von 2—4 pH-Einheiten festzustellen!

Diese neuen pH-Bestimmungen machen es nun natürlich notwendig, die Annahme fallen zu lassen, daß die Wasserstoffzahl ein Anzeichen für Huminstoffe in den Sedimenten sei. Wie ich später zeigen werde, dürften zwischen der Wasserstoffzahl und dem Carbonatgehalt gewisse Beziehungen bestehen. Nicht aufzugeben braucht man die Theorie, daß im allgemeinen die Huminstoffe die Sedimentation der Tone beein-

⁶ Zu beziehen durch Heinrich Jurany, Budapest VI, Andrassy-ut 28.

Tabelle 2. Wasserstoffzahl der Maria-Lanzendorfer Sedimente.

Sedimentprobe	pH	Sedimentprobe	pH
68,3 — 73,3	8,5	716 — 719	9,3
73,3 — 75	8,8	719 — 724	9,5
227 — 234	8,7	724 — 726	9,8
234 — 236,7	8,7	726 — 730	9,3
236,7 — 244	8,6	732 — 737	9,5
295,5 — 297	8,5	742 — 747	10,0
297 — 306	8,6	757 — 768	9,3
306 — 308	8,7	768 — 770	9,3
308 — 320	8,2	772,5 — 773	8,8
381 — 400	8,4	773 — 773,4	8,5
400 — 412	8,7	773,4 — 774,5	8,5
412 — 420	8,5	774,5 — 775	10,0
485 — 486	8,8	775 — 776,2	8,5
486,05— 486,95	9,5	776,2 — 776,8	10,3
486,95— 488	9,5	776,8 — 779,05	9,0
488 — 489	9,5	779,05— 779,35	8,5
489 — 490	9,5	779,3 — 779,6	9,3
491 — 492	8,7	846	10,0
612 — 613	9,0	847 — 848	10,0
613 — 614	9,0	848 — 850	10,0
614 — 615	10,0	956 — 960	9,8
615 — 620	9,5	960 — 964	9,5
662 — 664	9,5	964 — 967	9,5
664 — 666	8,5	967 — 969	9,8
665	9,0	1004 — 1006	10,0
666	9,0	1006 — 1010	9,8
669 — 670	8,5	1010 — 1015	10,0
673	9,8	1015 — 1016	9,5
711 — 712	10,0	1016 — 1017	9,8
713 — 716	9,2		

fluss en. Das hat mit der pH-Bestimmung nichts zu tun. Sobald eine wirklich zuverlässige pH-Bestimmung eine saure Reaktion ergibt, dürfte diese dann doch wohl auf Huminsäure zurückgeführt werden. In besonderen Fällen wäre es natürlich auch möglich, daß Ferroverbindungen (Ferrosulfat, vgl. Vitriolausblühungen alaunhaltiger Schiefer) die saure Reaktion bewirken. Daß in vielen Fällen jedoch organische Substanz die Reaktion beeinflußt, dürften folgende Versuche zeigen.

Von dem blätterreichen Tonmergel von Gaya wurde eine gepulverte Probe gekocht; nach dem Absitzen wurde die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit, die noch durch suspendierte Teil-

chen blaßbräunlich gefärbt war, abgegossen. Durch Zusatz einer kleinen Menge BaSO_4 pro Röntgen wurde die Klärung beschleunigt und dann der pH-Wert mit 6,8 bestimmt; der Bestimmungsfehler des KÜHN'schen Verfahrens pflegt 0,2 pH-Einheiten nicht zu übersteigen, der erhaltene Wert von 6,8 dürfte also noch gerade neutrale Reaktion anzeigen (6,8—7,2). Der Bodensatz, mit wenig destilliertem Wasser aufgeschwemmt, ergab nach Klärung durch BaSO_4 pH = 7,8, also schwach alkalische Reaktion. Eine Probe desselben Mergels wurde, ebenfalls gepulvert, diesmal aber länger gekocht, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang, und dann filtriert. Der Bodensatz, ebenso behandelt wie die vorige Probe, zeigt pH = 7,8. Das Filtrat, das leicht gelb gefärbt war, ergab pH = 6,0, also schwach saure Reaktion. Das Filtrat wurde dann mit Schwefelsäure leicht angesäuert und mit etwas verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Färbung verschwand nach gelindem Erwärmen vollständig. Es dürften also organische Verbindungen die Färbung verursacht haben. Ich vermute, daß es sich hier um Humverbindungen handelt, die erst durch das Aufkochen frei geworden sind und die saure Reaktion herbeigeführt haben.

Derselbe Versuch wurde mit einem pontischen Ton aus Teufe 308—320 m der Maria-Lanzendorfer Bohrung gemacht. Dieser ergab, kalt aufgeschlämmt, pH = 8,2, nach viertelstündigem Kochen pH = 6,7. Diese Zahl liegt freilich schon hart im Bereich neutraler Reaktion, immerhin trat die Kaliumpermanganatreaktion auch in diesem Fall ein. Planmäßige Untersuchungen über die organische Substanz in Tonen in Verbindung mit der pH-Bestimmung dürften auch hier Klarheit schaffen.

In Tabelle 3 habe ich noch eine Anzahl pH-Bestimmungen zusammengestellt. Es ist offensichtlich, daß die Tone oder Mergel, die überhaupt saure Reaktion anzeigen, reich an Blattresten sind. Daß der aus Algen entstandene Kuckersitschiefer alkalisch reagiert, dürfte daran liegen, daß die organischen Stoffe schon durch Verölung (Bituminierung) in freies, festes Kerogen übergegangen sind.

Bei den in Tabelle 3 zusammengestellten Sedimenten haben wir es meistens mit solchen zu tun, die in kleinen Süßwasserseen entstanden sind. Nun sind gerade bei den rezenten Seeböden pH-Untersuchungen noch wenig gemacht worden, so daß man aus den Bestimmungen an fossilen Bodenproben nur schwer bestimmte Schlüsse ziehen kann. Die beiden bestimmten niedrigen Kalkwerte

Tabelle 3.

	pH	
Coorongit, Meningie, Lake Albert, südöstlich Adelaide, Südastralien	4,8	
Bänder-ton, Diluvium, Obere Figge westlich Innsbruck	8,0	
Mergel, Pliocän, Rosenberg bei Graz	8,0	
Brandschiefer, blätterreich, Miocän, Seegraben bei Leoben	5,5	(4,1)
Toniger Sandstein mit Blattresten, Miocän, St. Stefan ob Leoben	5,0	
Blätterreicher Tonmergel, 0,4 % CaCO ₃ , Tertiär, Gaya, Mähren	7,5	
Mergel i. Hang. d. Kohle, Tertiär, Tschernembol, Krain	7,5	
Tegel der Pereiraia-Schichten, Ivandal bei St. Bartelma, Unter-Krain	7,5	
Süßwassermergel, sehr tonig, unteres Miocän, Einlagerungen in Kohlenflöz, St. Bartholomae b. Voitsberg, Steiermark	7,5	
Blättermergel, Miocän, Brüx i. Böhmen (0,8 % CaCO ₃)	4,7	(4,3)
Blättermergel, Miocän, Liescha i. Kärnten	7,2	
Torbanit (Sapropelkohle), Australien	5,5	
Kuckersitschiefer, Untersilur, Kochel i. Estland	8,0	

(In () frühere pH-Bestimmungen mit Folienkolorimeter.)

würden für Zuteilung entweder zum oligotrophen oder dystrophen Seentypus sprechen, niedrige pH-Werte für den humusreichen dystrophen Typus (NAUMANN). WASMUND weist allerdings darauf hin, daß man die bekannten fossilen Seeböden nicht ohne weiteres den rezenten Seeböden, wie sie vor allem in Schweden, Norddeutschland und in den Alpen untersucht worden sind, gleichstellen dürfe. Die Klimaverhältnisse waren ganz anders. Die Blättermergel dürften jenen Seeablagerungen nahestehen, die von den schwedischen Seenforschern als Tongyttja, unter Umständen auch als Kalkgyttja bezeichnet werden (LUNDQVIST, NAUMANN, WASMUND).

Eine Übersicht über die pH-Werte der Tabelle 2 zeigt auffällig, daß das pH der pontischen Sedimente niedriger ist als das der sarmatisch-mediterranen:

- Pontische Tone (Mittel aus 27 Proben) pH = 8,9
- Sarmat.-mediterrane Tone (Mittel aus 23 Proben) . . pH = 9,5.

Da ebenfalls der Carbonatgehalt bei den pontischen Tonen niedriger ist als bei den sarmatisch-mediterranen (s. S. 13), glaube ich auf gewisse Zusammenhänge zwischen der Wasser-

stoffzahl und dem Carbonatgehalt schließen zu können. Auffallend ist auch die Ähnlichkeit des pH-Wertes der beiden Sedimentgruppen mit dem pH des Meerwassers. Für das Wasser des offenen Meeres schwankt pH um 8,0 (an der Oberfläche zwischen 7,8 und 8,4), während in geschlossenen Binnenmeeren (z. B. Schwarzes Meer, Ostsee) pH niedriger ist. Die Untersuchungen von BUCH über das Verhalten der Kohlensäure im Meerwasser (ausführlich berichtet PIA hierüber) haben gezeigt, daß mit steigendem pH die Menge der gebundenen Kohlensäure, also auch wohl die des Calciumcarbonates, sinkt. Die verschiedenen Einflüsse, die die Löslichkeit des Calciumcarbonates im Meerwasser regeln, haben auch GREENBERG & MOBERG untersucht; über diese Untersuchungen hat mir nur ein ganz kurzer Bericht vorgelegen.

Um über die Strammheit des Zusammenhanges von pH mit dem CaCO_3 -Gehalt der Maria-Lanzendorfer Sedimente Klarheit zu gewinnen, versuchte ich mit Hilfe der Korrelationsrechnung zum Ziele zu kommen.

Die Korrelationsrechnung⁷.

Die Korrelationsrechnung, „einer der jüngsten Triebe am immergrünen Baume der Mathematik“, wie BAUR sie genannt hat, ist ein statistisches Verfahren, das vermutete Zusammenhänge gewöhnlich zwischen zwei oder auch mehreren Merkmalen, die sich zahlenmäßig wiedergeben lassen, mathematisch darstellt. In der Bevölkerungslehre, in der differentiellen Psychologie, in der variationsstatistischen Biostratigraphie und in vielen anderen Forschungsgebieten ist dieses Verfahren schon mehr oder weniger lange eingeführt. Das Verdienst, die Korrelationsrechnung in die Sedimentationslehre eingeführt zu haben, kommt, soweit ich das bestehende Schrifttum übersehen kann, amerikanischen Geologen zu. TRASK und seine Mitarbeiter haben bei ihren Untersuchungen über die Entstehung rezenter Erdölmuttergesteine von diesem Verfahren Gebrauch gemacht. Mir ist nicht bekannt, ob die Korrelationsrechnung auch bei deutschen Untersuchungen über fossile Sedimente schon eingeführt worden ist. PIA hat in seinem schönen

⁷ Literatur hierzu: F. M. EXNER, Über die Korrelationsmethode. Jena 1913. — F. BAUR, Korrelationsrechnung. (Mathemat.-physik. Bibliothek. 75.) Leipzig 1928.

Buche über „die rezenten Kalksteine“ die Korrelationsrechnung bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kalkgehalt des Globigerinenschlammes und Wassertiefe mit gutem Erfolg angewandt. Ich glaube, daß gerade bei den oft so verwickelten Zusammenhängen der Sedimentation die Korrelationsrechnung sich als außerordentlich fruchtbar erweisen wird. Darum möchte ich im folgenden ganz kurz die Berechnung und Auswertung des Korrelationskoeffizienten, sowie des wahrscheinlichen Fehlers erläutern. Was die mathematische Ableitung im einzelnen anlangt, so muß ich auf die unten angegebenen Schriften verweisen. Im allgemeinen kommt man bei der Korrelationsrechnung ohne höhere Mathematik aus. Dafür erfordert sie aber sehr langwierige Rechenarbeit, die man sich indes durch die Logarithmentafel und vor allem für die Multiplikation $x \times y$ durch die E. ZIMMERMANN'sche Rechentafel wesentlich erleichtern kann; gerade im letzten Fall ist der häufige Wechsel zwischen Logarithmus und Zahl für logarithmische Rechnung sehr umständlich, besonders, wenn es sich um eine große Anzahl von Wertpaaren handelt.

Gewöhnlich hat man eine größere Anzahl von Wertpaaren, zwischen denen man stochastische Zusammenhänge vermutet (z. B. zwischen pH und CaCO_3 -Gehalt der Tone, s. folg. Abschnitt). Bei der Korrelationsrechnung geht man nun im allgemeinen so vor⁸, daß man die durch irgendein Verfahren gewonnenen Werte der einen Reihe (z. B. pH) mit X bezeichnet, die der zu ihnen paarweise gehörigen der anderen Reihe (z. B. % CaCO_3) mit Y. Aus allen vorhandenen Werten von X und Y berechnet man nun zunächst das arithmetische Mittel und dann, unter Berücksichtigung des Vorzeichens, für jedes X und für jedes Y die Abweichung von diesem Mittel, die entsprechend mit x und y bezeichnet werden. Die positiven und negativen Werte von x bzw. von y müssen sich natürlich auf Null ergänzen. Bei abgerundeten Dezimalen tun sie das nur annähernd, je nach dem Grad der Abrundung. Man kann, wenn man dies beachtet, diese notwendige, wenn auch nur angenäherte

⁸ Man kann den Korrelationskoeffizienten auch noch auf andere Weise berechnen (s. BAUR). Ich will hier nur Grundlage und Anregung geben. Die sonst noch gebräuchlichen Indizes lasse ich in meiner Darstellung der Übersichtlichkeit halber fort.

Ergänzung auf Null zur Nachprüfung der Richtigkeit der Rechnung benutzen. Gerade bei der Berechnung der Abweichung vom Mittel stellen sich erfahrungsgemäß die meisten Rechenfehler ein. Nun bildet man der Reihe nach die Produkte $x y$ der einzelnen Abweichungen, ebenfalls unter Berücksichtigung des Vorzeichens. Schließlich bildet man die Produktsumme $\Sigma x y$, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem, ob die Summe $+ x y$ oder $- x y$ größer ist. Nach dem Vorzeichen der $\Sigma x y$ richtet sich auch das Vorzeichen des Korrelationskoeffizienten. Es werden nun noch die Quadrate x^2 und y^2 berechnet und die Summen Σx^2 und Σy^2 gebildet. Der Korrelationskoeffizient r ist dann

$$r = \frac{\Sigma x y}{\sqrt{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y^2}}.$$

Der Korrelationskoeffizient bewegt sich zwischen $+1$ und -1 . Ist $r = +1$, dann besteht die denkbar größte Übereinstimmung zwischen beiden Größen, ist $r = 0$, dann besteht gar keine oder höchstens eine zufällige Beziehung zwischen X und Y . Ist $r = -1$, so besteht der größte Gegensatz zwischen beiden Größen. Für die dazwischenliegenden Grade des Zusammenhangs gibt TRASK folgenden Wertmaßstab:

0,9—1,0	Zusammenhang außerordentlich gut,
0,7—0,9	„ sehr gut,
0,5—0,7	„ gut,
0,3—0,5	„ leidlich („fair“),
0,0—0,3	„ schlecht.

Bei negativem Vorzeichen sind die Beziehungen zwischen den beiden Größen gegensätzlich, bei wachsendem X wird Y kleiner.

Es kann natürlich der Fall eintreten, daß man einen von Null verschiedenen Korrelationsfaktor erhält, auch wenn zwischen X und Y keinerlei ursächlicher Zusammenhang besteht, wenn die beiden Größen nur durch einen Zufall sich zu einem Wertpaar zusammengefunden haben. Dann wird $\Sigma x y$ auch nicht genau Null sein. Der dann errechnete Faktor r gibt infolge dieses Zufalls fälschlich einen Zusammenhang an. Überhaupt ist der ausgerechnete Korrelationskoeffizient immer mit solchen Zufallsfehlern behaftet, auch wenn wirklich Zusammenhänge bestehen. Der wahrscheinliche Fehler f ist natürlich um so größer, je kleiner die

Zahl n der Wertpaare ist und auch je kleiner der berechnete Korrelationsfaktor ist. Nach EXNER ist

$$f = \frac{0,67449 (1 - r^2)}{\sqrt{n}}$$

Das heißt also, der wirkliche Korrelationsfaktor liegt zwischen $r + f$ und $r - f$. Je enger dieser Spielraum ist, um so sicherer ist auch die Korrelation.

Der Korrelationskoeffizient darf nicht überschätzt werden. Handelt es sich bei ihm doch um eine Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, die einer großen Anzahl von Einzelfällen bedarf, um brauchbare Ergebnisse zu liefern. Gewöhnlich zeigt man die Beziehungen zwischen zwei Größen in Schaubildern mit Kurven auf (Abb. 2); diese können als Ergänzung zum Korrelationsfaktor recht wertvoll sein. Sie erschweren jedoch den Überblick über die Zusammenhänge wegen der auf der Abszisse aufgetragenen Größe (häufig ist es die Zeit, in unserem Fall die Teufe, aus der die Sedimentprobe stammt). Sie ist aber vollkommen unnötig, da es doch ganz gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge ich die einzelnen Wertpaare untersuche. Den Nachteil dieser Kurven kann man vermeiden, indem man für jedes Wertpaar X und Y einen Punkt einträgt, wobei X meinetwegen auf der Ordinate und Y auf der Abszisse aufgetragen wird oder umgekehrt. Statt der zwei Kurven erhält man nun ein Streuungsbild von Punkten, das regellos ist, wenn keine Korrelation besteht, andernfalls aber eine gewisse gerichtete Streuung aufweist (Abb. 1).

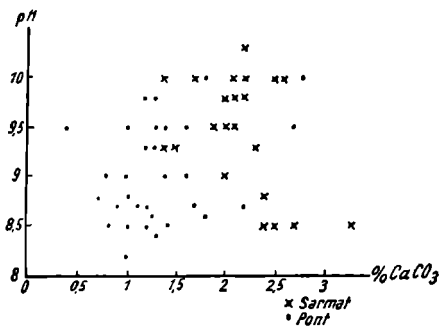


Abb. 1. Korrelation zwischen Wasserstoffzahl und Carbonatgehalt der Tone.

Korrelation zwischen Wasserstoffzahl⁹ und Carbonatgehalt der Tone.

Daß zwischen dem pH und dem Gehalt an Calciumcarbonat der Sedimente ein wenn auch nicht gleich auffallender Zusammenhang besteht, zeigt das Streuungsbild (Abb. 1). Die Streuung der Punkte und Kreuzchen zusammengenommen zeigt eine geringe Streckung von links unten nach rechts oben. Etwas deutlicher wird der Zusammenhang, wenn man die sarmatischen Tone durch ein besonderes Zeichen (Kreuzchen) heraushebt; es fallen ein Großteil der Wertpaare in einen Streuungsstreifen senkrecht zu der vorigen Richtung: die negative Korrelation. Die pontischen Tone zeigen ziemlich regellose Streuung, es dürfte also nur geringe Korrelation bestehen. Die Verschiedenartigkeit der Korrelation hat die Rechnung erwiesen.

Das Ergebnis der Korrelationsrechnung (auf die Wiedergabe der drei achtspaltigen Hilfstafeln für die Berechnung kann man verzichten) liegt in der kleinen Tabelle 4 vor.

**Tabelle 4. Korrelation zwischen Wasserstoffzahl und
Carbonatgehalt.**

	Korrelations- koeffizient	Wahrscheinl. Fehler
Alle Sedimente (58 Proben)	+ 0,2674	± 0,0822
Pontische Sedimente (27 Proben)	+ 0,1213	± 0,029
Sarmatische Sedimente (23 Proben)	— 0,4227	± 0,0115

Das sind sehr eigenartige Ergebnisse. Auffällig ist vor allem die leidlich gute negative Korrelation der sarmatisch-mediterranen Sedimente. Das Schaubild Abb. 2 zeigt diese gegensätzliche Korrelation, die allerdings nur teilweise vorhanden ist, sehr deutlich. Sie ist aber zu gut, als daß sie das Ergebnis eines Zufalls sein könnte.

⁹ Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier betont, daß der Ausdruck Wasserstoffzahl hier und auch schon in den vorhergegangenen Abschnitten für pH, also für den Wasserstoffexponenten (es ist $pH = -\log [H^+]$) gebraucht ist; man könnte vielleicht, wie es auch P_{1A} tut, von Aktivitäts-Wasserstoffionenzahl sprechen. doch ist dieser Ausdruck etwas reichlich lang.

Wir müssen die Ursachen — es gibt verschiedene Möglichkeiten — zu ergründen suchen.

Die Alkalinität des Meerwassers (die freilich nicht durch das Calciumcarbonat allein bedingt ist) steht ebenfalls in negativer Korrelation zum pH, das im Meer ganz vorwiegend durch den Gehalt an CO_2 bedingt ist. In diesem Fall ist unter besonderen



Abb. 2. Korrelation zwischen Wasserstoffzahl und Carbonatgehalt der sarmat.-mediterranen Sedimente.

Umständen die Korrelation sogar eine Funktion (s. PIA 1933 b, Schaubild S. 108). Mit steigendem pH sinkt die Menge des gelösten CaCO_3 . Es handelt sich hierbei um einen Laboratoriumsversuch mit Meerwasser. Aber auch in der Natur dürften die Verhältnisse ganz ähnlich liegen. KELLEY & LIEBIG führen die alkalische pH-Reaktion nicht auf Hydrolyse des Natriumtones allein zurück, sondern vor allem neben dem Einfluß des Carbonatgehaltes auf die Alkalinität des Meerwassers, in dem die Tone abgelagert wurden.

VERNADSKY unterscheidet im Ozeanwasser drei verschiedene Wasserarten:

1. die Zusammensetzung der gesamten Wassermenge von oben bis zum Bodenwasser: Gesamtes Ozeanwasser („planetarische Substanz von ganz bestimmter Struktur, die geologisch ewig ist“);
2. die Zusammensetzung der unteren Wasserschichten: Ozeanisches Bodenwasser;
3. die Zusammensetzung der Gewässer, die den Ozeanschlamm durchdringen: Ozeanisches Schlammwasser.

Uns gehen hier nur das ozeanische Bodenwasser und das ozeanische Schlammwasser an. Es ist nicht anzunehmen, daß die Unterschiede in der chemischen Beschaffenheit beider ein irgendwie beträchtliches Ausmaß erreichen. Im Gegenteil, man darf wohl erwarten, daß sie einander recht ähnlich sind, vor allem was die Größenordnung der in ihnen gelösten Beträge an Salzen anlangt.

„Fossile“ Meer- oder Seewässer sind nicht gerade häufig. Das, was man als „fossiles Meerwasser“ auf rumänischen Erdöllagerstätten festgestellt hat, das sog. connate water, ist nach KREJCI kein in den Schichten eingeschlossenes Meerwasser aus ihrer Entstehungszeit. Seine Eigenschaften, vor allem der Reichtum an Jod und Kalium, weichen vom Meerwasser zu sehr ab. RÖHRER beschreibt eine bei Enzberg in Baden erbohrte Mineralquelle aus dem Buntsandstein. Die Salze dieses Wassers zeigen große Ähnlichkeit mit denen im Wasser abflußloser Seen. Es handelt sich bei diesem Mineralwasser natürlich nicht um „fossiles Wasser“ im eigentlichen Sinne, um Wasser aus der Buntsandsteinzeit, denn die Salze sind ja erst nachträglich wieder aufgelöst. Wir können uns aber doch einen Begriff davon machen, wie das Salzwasser in den Reliktseen der Meeresvorstöße in das süddeutsche Buntsandsteinbecken beschaffen war. Auch gewisse Wässer aus den sarmatischen Schichten des nordkaukasischen Erdölgebietes, die reich an Na sind, deutet ARKHANGELSKY (s. Referat WOLANSKY) als Meerwasser, das entweder ein Rückbleibsel aus sarmatischer Zeit ist oder nachträglich eingedrungen ist. Sehr merkwürdig ist es, daß die Wässer des Erdölgebietes sehr ähnlich den aus dem Tiefseeschlamm des Schwarzen Meeres extrahierten Wässern sind. Ähnliche solche Fälle mag es noch mehrere geben. Sie werden immerhin selten bleiben. Im allgemeinen wird uns aus früheren geologischen Zeiten nur ein Teilbild aus dem chemischen Inhalt des Schlammwassers sozusagen „fossil“ überliefert werden. Aber wir können uns daraus das Bild über die ungefähre chemische Zusammensetzung des einstmaligen Meerwassers vervollständigen. Dieses Abbild wird zwar in den absoluten Ausmaßen nicht stimmen, aber es wird uns doch eine annähernde Vorstellung vermitteln.

Auf Grund dieser Vorstellung betrachte ich die Ähnlichkeit des pH und des CaCO_3 -Gehaltes der sarmatisch-mediterranen Tone samt ihrer gegensätzlichen Korrelation als ein Abbild der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers der Wiener mediterranen Bucht und des schon etwas brackischeren Wassers des sarmatischen Binnenmeeres.

Für die pontischen Sedimente läßt sich eine ähnliche Beziehung schwerer finden. Die Korrelation ist zwar sicher, aber ziemlich unbedeutend. Ursache dafür dürfte sein, daß das Wasser des panonischen Sees schon hart am Umschlag von brackisch zu süß

gestanden hat. Ich habe schon auf S. 14 darauf hingewiesen, daß der Salzgehalt weit kleiner als 3,4% gewesen sein dürfte.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich noch keine Gesetze erkennen, aber man kann doch gewisse Regeln aufstellen, die freilich recht oft noch Ausnahmen zulassen. Die **erste Sedimentationsregel** lautet:

In tonigen Sedimenten bestehen zwischen pH und dem Kalkgehalt zahlenmäßige Beziehungen, die gewisse Rückschlüsse auf die Alkalinität des Meerwassers zulassen.

Eine Erweiterung bringt die später zu besprechende zweite Sedimentationsregel (s. S. 31).

Bei unserer ungenauen Kenntnis der geochemischen Verhältnisse des Meerwassers ist es nicht verwunderlich, daß wir über die chemischen Wechselbeziehungen zwischen Sediment und Wasser nur sehr wenig unterrichtet sind. Hier haben eingehende Untersuchungen einzusetzen, die uns auch auf diesem Gebiete vieles klarer sehen lassen werden. Die Untersuchungen in Binnenseen könnten uns hierbei auch sehr viel weiter helfen. So ist im Genfer See nach den Untersuchungen von ROMIEUX die Verteilung der Carbonate abhängig von dem Material, das die Zuflüsse bringen. Der mittlere CO_2 -Gehalt ist von der Entfernung vom Ufer abhängiger als von der Tiefe. Die reichhaltigsten Zahlenangaben über den Carbonatgehalt von Seewässern, wie sie z. B. YOSHIMURA von vielen japanischen Seen gibt, nützen nicht viel, wenn die Sedimente nicht auch analysiert werden. Dasselbe gilt von den vielen Veröffentlichungen in den „Water supply papers“ der Vereinigten Staaten, die gewiß von Haus aus einen anderen Zweck verfolgen, aber für Sedimentationsuntersuchungen außerordentlich wertvoll sein könnten, wenn sie auch auf diese Auswertung Bedacht nähmen.

Basenaustausch und Wasserstoffzahl bei tonigen Sedimenten.

Aus den im vorigen Abschnitt angedeuteten Beziehungen zwischen Bodenwasser und Schlammwasser geht hervor, daß wir es hier mit zwei Phasen eines Systems zu tun haben, in dem wirkliches Gleichgewicht herrscht. Jede Veränderung der bestehenden

Verhältnisse löst bestimmte Vorgänge innerhalb des Systems aus, die die ursprünglichen Verhältnisse wieder herzustellen trachten.

Von diesem Standpunkt aus verdienen die Untersuchungen TAYLOR's über den Basenaustausch in fossilen Sedimenten erneute Aufmerksamkeit.

TAYLOR hat den Basenaustausch in Dachgesteinen von Kohlenflözen untersucht, um dadurch gewisse Fragen über die Zersetzung der Pflanzenreste und über die Entstehung der Kohlenflöze zu klären. Seine Untersuchungen haben gezeigt, daß zwischen den tonigen Sedimenten, die als Dachgesteine von Kohlenflözen auftreten, und Natriumchloridlösungen ein Basenaustausch stattgefunden hat. Der Vorgang war nach TAYLOR folgender:

Wenn ein Ton mit einer verdünnten Lösung von Natriumchlorid, wie sie das Meerwasser darstellt, in Berührung kommt, dann wird ein Teil des Natriums das Calcium und das Magnesium verdrängen und an ihrer Stelle im Ton einen Natrium-Aluminium-Silikat-Komplex bilden. Calcium und Magnesium gehen als Chloride in Lösung. Die Menge des ersetzten Calciums und Magnesiums hängt in erster Linie von der Stärke der Natriumchloridlösung ab, etwas auch von der Zeit. Der Na-Al-Silikatkomplex dissoziiert in wässriger Lösung. Durch die freien Hydroxylionen wird eine basische Reaktion bewirkt, die ungefähr durchschnittlich $\text{pH} = 8,4$ ergibt, bei den von TAYLOR untersuchten tertiären Tonen liegt pH zwischen 8,2 und 9,8. Nebenbei bemerkt liegen auch die pH -Werte für die tertiären Tone der Maria-Lanzendorfer Bohrung in diesem Bereich. Hand in Hand mit den pH -Bestimmungen gingen chemische Analysen. Wenn unter den Basen im Ton das Natrium überwiegt, hat ein Basenaustausch stattgefunden, überwiegt das Calcium, dann nicht. Der Basenaustausch findet nur solange statt, als kein Gleichgewicht zwischen den Natriumionen im Ton und denen in der Salzlösung hergestellt ist.

CASE hat die Untersuchungen, die TAYLOR inzwischen auch auf Erdöllagerstätten ausgedehnt hat, nachgeprüft. Er findet die von TAYLOR angegebenen Zahlen sowohl für pH als auch für Na zu hoch. Wenn er aber dann schreibt: „The pH values are clearly not in proportion to the amount of replaceable sodium“, so hat er damit offenbar nicht ganz recht. Ich habe (etwas abgekürzt) die Korrelation zwischen pH und Na (Tab. 1, S. 70 bei CASE, entnommen einer Arbeit von TAYLOR) berechnet. Der Korrelationskoeffizient ist

$$r = + 0,665 \pm 0,091.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß einem ganz bestimmten Werte von pH ein bestimmter Wert von Na zugeordnet ist, ist also recht groß.

Wieweit eine Pufferwirkung der anwesenden Carbonate und Silikate den pH-Wert beeinflußt, darüber müßten doch wohl erst eingehende Untersuchungen Aufschluß geben. Bis vor allem auch Untersuchungen an rezenten Sedimenten Klarheit schaffen, solange mag man immerhin die TAYLOR'sche Hypothese als beachtenswerten Beitrag zur Sedimentationsforschung ansehen.

TAYLOR führt drei Möglichkeiten für den Basenaustausch an, von denen uns allerdings die dritte (kapillares Aufsteigen von Natriumchloridlösungen) nichts angeht. Um so beachtenswerter sind die beiden anderen Möglichkeiten:

1. Das Sediment kann in salzhaltigem Wasser abgelagert werden, es handelt sich dann hauptsächlich um Meeresablagerungen mit mariner Fauna.
2. Das Sediment wurde zwar im Süßwasser abgelagert, später aber von Meerwasser bedeckt.

Im ersten Fall fand der Basenaustausch während der Sedimentation statt, im zweiten nachher.

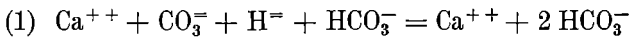
Der erste Fall müßte sich an heutigen Seen mit salzhaltigem Wasser nachprüfen lassen. Bemerkenswerte Versuche haben KELLEY & LIEBIG angestellt und bei Behandlung von Tönen mit Meerwasser tatsächlich einen beträchtlichen Kationenaustausch nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von TAYLOR und CASE an fossilen Sedimenten zeigten ihre Versuche, bei denen Tonproben mit Meerwasser aus dem Pazifischen Ozean (kalifornische Küste) geschüttelt wurden, daß mehr Magnesium in den Ton gegangen war als Natrium. Sowohl TAYLOR als auch CASE fanden bei den Decktonen von Erdöllagerstätten nur geringe Beträge von austauschbarem Magnesium. Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß die „Ölschiefer“ später mit Salzwässern in Berührung gekommen sind, die eine ganz andere Zusammensetzung gehabt haben als Meerwasser. Möglicherweise spielen auch diagenetische Umwandlungen mit hinein (Bildung unlöslicher Mg-Verbindungen).

Die Bearbeitung des chemischen Beobachtungsmaterials der Meteorexpedition¹⁰ hat nahe dem Meeresboden eine beträchtliche

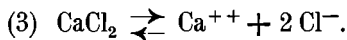
¹⁰ Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff „Meteor“, 1925–27. 8. H. WATTENBERG, Das chemische Beobachtungsmaterial und seine Gewinnung. Berlin-Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1933.

Zunahme des Wassers an Calciumcarbonat ergeben, die „durch Herauslösen von Calciumcarbonat aus den Sedimenten des Meeresbodens erklärt wird“ (GOLDSCHMIDT). Kann nicht auch der Basenaustausch daran beteiligt sein? Wir wissen zwar, daß pH des Meerwassers hauptsächlich durch den Gehalt an CO_2 bestimmt wird, aber über die etwaigen anderen Einflüsse sind wir noch sehr im unklaren.

Nach PIA (1933 a) tritt bei gleichzeitiger Lösung von Calciumcarbonat und Kohlendioxyd in Wasser elektrolytische Dissoziation ein, im Verlaufe derer sich die Wasserstoffionen mit den Carbonationen vereinigen. Aus dem Calciumcarbonat entsteht Calciumbicarbonat:



Wenn nun durch den Basenaustausch Ca frei wird und als Calciumchlorid in Lösung geht, so wird dies doch offenbar in wässriger Lösung ebenfalls dissoziiert werden:



In Gleichung (2) können die Ca- und HCO_3^- -Ionen nur bestehen, weil sie mit einer bestimmten Menge von gelöstem, nicht dissoziiertem Bicarbonat im Gleichgewicht stehen. Wird der Sättigungspunkt für das Bicarbonat überschritten, so muß CaCO_3 ausfallen. Wird nun durch die Dissoziation des Calciumchlorids die Ca-Konzentration erhöht, so wird doch anscheinend im Fall der Gleichung (2) das Gleichgewicht verschoben, so daß es durch Konzentrationsverminderung dieser Störung entgegenwirkt. Es ist wohl anzunehmen, daß die Konzentrationsverminderung durch Ausscheiden von Calciumcarbonat stattfinden wird.

Und nun kann man auch versuchen, die gegensätzliche Korrelation zwischen pH und Kalkgehalt in den mediterran-sarmatischen Tonen zu erklären. Träger des Basenaustausches ist wohl in erster Linie der Kolloidanteil der Tone, der ja, wie meine früheren Untersuchungen (1931) ergeben haben, bei den mediterran-sarmatischen Tonen größer ist als bei den pontischen. Ferner haben Untersuchungen von GIVEN gezeigt, daß das Calciumion in Verbindung mit einem einwertigen Ion (z. B. Cl) eine größere Flockungskraft auf die aufgeschwemmten Tonteilchen ausübt, als wenn es mit einem

zweiwertigen Ion verbunden wäre. Je stärker also die Ausflockung (Koagulation) ist, desto kleiner ist der Kolloidanteil des Tones, desto geringer müßte dann eigentlich auch der Basenaustausch sein. Folgerichtig müßte man nun auch eine Abnahme des kolloiden Tonanteiles mit steigendem Kalkgehalt beobachten. Trägt man in ein Schaubild (Abb. 3) mit Kolloidanteil in Prozent und Kalkgehalt

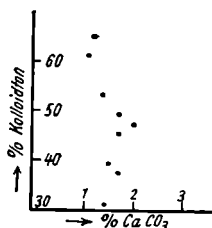


Abb. 3. Korrelation zwischen Kolloidgehalt und Kalkgehalt der Tone.

in Prozent als Koordinaten die entsprechenden Werte (Tab. 2, KLINGNER 1931 und Tab. 1 dieser Arbeit) ein, so zeigt sich eine überaus deutliche gerichtete Streuung. Ich habe aus denselben Werten die Korrelation berechnet, es ist

$$r = -0,4987 \pm 0,179.$$

Leider standen mir für die Berechnung nur 8 Wertpaare zur Verfügung, daraus folgert der verhältnismäßig hohe Fehler. Aber immerhin läßt sich feststellen, daß tatsächlich eine recht gute negative Korrelation besteht. Eingehendere Untersuchungen in dieser Richtung dürften das Ergebnis noch erheblich verbessern.

Immerhin ist wohl auch jetzt schon der Schluß zulässig, daß pH notwendig kleiner werden muß, wenn der Kalkgehalt steigt. Da auch im Meerwasser mit steigender Alkalinität pH immer kleiner wird, scheint auch hier der Basenaustausch sich in das Wechselspiel der Kräfte eingeschaltet zu haben. Ich möchte darum als **zweite Sedimentationsregel** aufstellen:

Steigt bei tonigen Sedimenten pH an, während der Kalkgehalt abnimmt, so liegen Meeresablagerungen aus salzigem Wasser vor.

Ließ die Bestimmung des Salzgehaltes aus dem Kalkgehalt allein (s. S. 13) immer noch einige Freiheiten — eine Entschei-

dung, ob Brack- oder Süßwasser vorliegt, ist danach allein nicht oder nur sehr unsicher möglich —, so ist jetzt die Möglichkeit gegeben, mit größter Wahrscheinlichkeit den Charakter des Meerwassers zu bestimmen.

Ich könnte mir sehr wohl denken, daß die Auflösung kalkiger Schalen im Meerwasser, die für eine richtige Erklärung der Fossilarmut mancher Sedimente von Bedeutung ist, durch den Basenaustausch beeinflußt wird. Vielleicht ist es nicht nur die geringere Zirkulation des Wassers im Sediment, die auf Grund der Versuche von HECHT die Schale der Muscheln keine Kalkverluste erleiden läßt, sondern auch das durch den Basenaustausch frei werdende Calcium, das zu einem Ausfällen von Calciumcarbonat führt.

Allzu großes Ausmaß scheint indessen die Carbonatfällung als Folge des Basenaustausches nicht anzunehmen.

Der Farbwert der Tone.

Bei Farbenuntersuchungen muß man mit OSTWALD¹¹ scharf zwei Klassen von Farben unterscheiden:

1. Die unbunten Farben Weiß, Grau, Schwarz.
2. Die bunten Farben Gelb, Rot, Blau, Grün.

Bunte Farben ohne unbunten Anteil heißen Vollfarben, mit gleichzeitig Weiß und Schwarz trübe Farben. Zu diesen trüben Farben gehören auch die Farben unserer Tone. Jede trübe Farbe besteht aus einem Anteil Vollfarbe, einem Anteil Weiß und einem Anteil Schwarz. Diese drei Anteile, in Hundertsteln ausgedrückt, müssen zusammen 100 ergeben. Diese Tatsache erlaubt eine zahlenmäßige Bestimmung der Farben. Diese geschieht durch das Farbzeichen, in dem durch je einen Buchstaben der Weiß- und Schwarzgehalt, durch eine Zahl die Nummer des Farbtones aus dem 24teiligen Farbtonkreis angegeben ist. So bedeutet 1 g eine Farbe mit dem Farbton 1, das ist das erste Gelb, dem Weißgehalt i (14%) und dem Schwarzgehalt g (78%).

Soviel über die Grundlagen der Farbenmessung nach OSTWALD. Ich habe die Farbenbestimmung mit den Normen der Farbtonleitern durchgeführt.

¹¹ Zur Einführung in die OSTWALD'sche Farbenlehre seien genannt: W. OSTWALD, Die Farbenfibel. Leipzig 1928.

W. OSTWALD, Einführung in die Farbenlehre. Leipzig 1928. (Reclam.)

Die Einführung der Farbnormen auch in die geologische Untersuchung ist unerlässlich. Die Arbeit von GOGUEL leidet unter dem Nachteil, daß man bei den Farbbezeichnungen auf seine subjektiven Beobachtungen angewiesen ist. Es kommt nicht darauf an, ob bei einem Gestein „die Färbung im Bruchstück“ anders wirkt als in der ganzen Fläche (GOGUEL, S. 63), sondern darauf kommt es an, wie die Farbe t a t s ä c h l i c h i s t.

Die Sedimentfarben können ein gutes diagnostisches Hilfsmittel bei Sedimentationsuntersuchungen abgeben, vor allem dürften sie in gewisser Hinsicht für die Deutung klimatischer Verhältnisse brauchbar sein. Darum scheint mir das Verfahren von MERKL etwas wenig begründet zu sein, lediglich auf Grund ähnlicher chemischer Zusammensetzung (noch dazu ohne Berücksichtigung vorhandener Alkalien — Roterde von Cigale! —) von liassischen Schiefertönen und jungen Roterden auf Ähnlichkeit des Klimas zu schließen. Dabei darf man über den Farbengegensatz auch nicht einfach hinweggehen mit den Worten, daß „die Eigenfarbe ihrer (d. i. der Sedimente) Grundbestandteile einerseits von der dunklen Farbe organischer Beimengungen überdeckt ist, andererseits von der grauschwarzen Farbe feinstverteilten Pyrits“. Dem ist gar nicht so. Daß „Rotfärbung“ (dasselbe gilt natürlich auch für Kreßfärbung) nicht so leicht überdeckt werden kann, zeigen z. B. unter den OSTWALD'schen Farbnormen die Farbe 6 nl, also das 3. Kreß, oder 8 nl, das 2. Rot, die trotz der 91 Anteile Schwarz die Beimengung einer Vollfarbe, in diesem Fall sind es nur 3,3 Anteile Kreß oder Rot, ganz deutlich erkennen lassen. Etwas brauchbarer, wenigstens für Carbonatmergel, dürfte das Verfahren von WESTMEYER sein (Auszählen der Rhomboeder).

Im allgemeinen werden meerische Sedimente keine so ausgesprochenen Klimaanzeiger sein wie festländische Ablagerungen. TWENHOFEL sieht sogar in erster Linie als farbbestimmend für Meeressedimente die jeweilige Höhe des Sauerstoffgehaltes im Meeresbecken an.

Die Tone der Maria-Lanzendorfer Bohrung wurden in lufttrockenem Zustande untersucht, und zwar gepulvert. Es besteht natürlich ein gewisser Farbunterschied, ob ich den Ton als feste Masse mit der Farbtonleiter vergleiche oder als Pulver. Dieser Unterschied beruht aber nur auf einer Änderung des Weiß- und Schwarzgehaltes in-

folge verstärkter Rückwerfung des Lichtes beim gepulverten Ton, nicht auf einer Veränderung des Farbtones, wie GOGUEL (S. 143) schreibt, vielleicht in Verkennung des Farbtonbegriffes.

Vergleicht man die Farbe der Maria-Lanzendorfer Tone mit der Grauleiter, so erkennt man sofort, daß die Farbe nicht eigentlich grau ist, nicht nur aus Schwarz und Weiß besteht, sondern daß auch noch eine Vollfarbe vorhanden sein muß. Ein Vergleich mit den Farbtonleitern ergibt, daß es sich bei dieser Vollfarbe um das zweite, seltener um das erste Gelb des Farbtonkreises handelt. Tabelle 5 gibt eine kurze Übersicht über die Mannigfaltigkeit der Farben bei den so eintönig erscheinenden Tönen.

Tabelle 5. Farbwert der Töne.

2. (selten 1.) Gelb	→ abnehmender Weißgehalt						
	(db)	ec	(fd)	ge	(hf)	(hi)	ig
pontisch		3	18	53	4	1	
medit.-sarmatisch .	9	3	6	44	6		4

Die in Tabelle 5 in () gesetzten Farbzeichen bedeuten, daß dieses Farbzeichen geschätzt wurde, da ja in den Farbnormen statt der 105 Farbkreise nur 28 enthalten sind. Das bringt natürlich in die Bestimmung eine gewisse Unsicherheit. Die Tabelle 5 zeigt auch, daß weitaus die meisten Töne das Farbzeichen ge aufweisen, und zwar 2. Gelb ge (von 97 ge-Bestimmungen gehören nur 10 zu 1 ge). Die neun Proben mit 2 db waren Sande. Bei un gepulverten Tönen verschiebt sich der Farbwert von ge nur sehr wenig nach ig hin, aber nur so unbedeutend, daß man auch für die un gepulverten Töne das Farbzeichen ge beibehalten darf.

Der Farbton wird durch Brauneisen bestimmt, das bisweilen in kleinen ockrigen Flecken im Ton zu beobachten ist. Aus dem Ton 936 m konnte ein kleines Brauneisenknöllchen freigelegt und gepulvert werden. Das Farbzeichen war 3ie, also das dritte Gelb, das an der Grenze zum Kreß steht. Ursprünglich wurde die Farbe wohl durch Pyrit bedingt, der beim Trocknen oxydiert ist. Ein eigentlicher grüner Farbton, den man bei Tönen so oft wahrzunehmen glaubt, war nicht zu ermitteln. Allerdings wirkt das erste Gelb ec oder ge für unser Auge schon grünlich. Um jedes Mißverständnis auszuschließen,

betone ich nochmals ausdrücklich, daß die hier niedergelegten Farbmessungen nur für die lufttrockenen Tone gelten. Für die Entstehungsgeschichte der Tone lassen sich keinerlei Folgerungen daraus ziehen.

Daß organische Substanz die Farbe beeinflusst, dürfte sicher sein. In welchem Maße, das konnte noch nicht festgestellt werden. PRATJE hat Übereinstimmung des Farbzeichens mit den Humusgehalten im nordfriesischen Bezirk, mit den Muddgehalten im Kurischen Haff festgestellt. Auffallend ist, daß die ostfriesischen Proben auch der ge-Gruppe (neben ic) angehören. Bei den Pflanzenreste führenden Tönen aus Seeablagerungen dürfte der Humusgehalt die Farbe bestimmen. Der Blättermergel von Gaya (pH = 7,5) zeigt 3 ic, der miocäne Blätterton von Brüx (pH = 4,7) 4 li, also das erste Kreuz.

RIES erscheint es auffallend, daß befeuchtete und trockene Tone einen sehr großen Farbunterschied zeigen (wohlgemerkt: es handelt sich nicht um den Unterschied zwischen bergfeuchten und trockenen Tönen). Es ist allerdings nur ein Unterschied in der Lichtheit der Farbe, nicht im Farbton, es wird 2 ge (trocken) zu 2 ig (feucht). Das ist eine Erscheinung, die dem Feldgeologen wohl bekannt ist. Sie ist physikalisch begründet. Die rauhe, matte und glanzlose Oberfläche trockener Tone wirft das Licht nach allen Seiten (diffus) zurück, infolgedessen erscheint trockener Ton heller. Bei angefeuchteten Tönen ist diese diffuse Zurückwerfung des Lichtes nicht mehr so groß. Durch die Wasserteilchen wird ein größerer Teil der Lichtmenge gebrochen und nur ein kleinerer gespiegelt. Die Spiegelung ist um so kleiner, je größer die Brechung ist. Da das Brechungsverhältnis der Luft 1,0003 ist, das des Wassers 1,33, so ist es erklärlich, daß sozusagen in Wasser eingebettete Tone dunkler wirken. Zeigt das Einbettungsmittel höheres Brechungsverhältnis, dann verschiebt sich das Farbzeichen noch mehr zum höheren Schwarzgehalt hin (ec [Luft], \rightarrow ig [Wasser], \rightarrow nl [Terpeninöl]).

Ausbau der Untersuchungen und der Untersuchungsverfahren.

Im Sinne des OSTWALD'schen Arbeitsstiles (s. S. 7) ist mit dem Abschluß dieser Untersuchungen zunächst nur der erste Teil erledigt. Für die zur Beantwortung ausgewählten Fragen ist ein

geeignetes Verfahren gefunden und erprobt worden. Nun müßte dieses Verfahren auf eine möglichst große Anzahl Einzelfälle angewendet werden. Dem stellen sich aber vorläufig noch unüberwindbar erscheinende Hindernisse technischer Art entgegen. Eine einzige Tiefbohrung ist bisher untersucht worden, eine Tiefbohrung, die bis 1100 m das ganze Tertiär des Wiener Beckens durchsunken hat, aber noch nicht den Beckenrund erreicht hat. Daraus geht einmal hervor, daß das Wiener Becken zur Zeit der Ablagerung des II. Mediterrans, des Sarmats und des Ponts in dauerndem epirogenen Sinken begriffen gewesen ist. Während dieser epirogenen Bewegungen, und z. T. natürlich durch diese bedingt, stieg und sank der Meeresspiegel. Irgendwie muß sich dieses Schwanken auch in den Sedimenten widerspiegeln, weil dadurch ja auch die Strömungen verlagert wurden u. ä. Eine solche Marke können wir mit Sicherheit nur zwischen Pont und Sarmat feststellen, eine zweite mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zwischen Sarmat und II. Mediterran. Notwendig wäre, um unser Wissen um diese Vorgänge zu vervollständigen, eine Vermehrung der Beobachtungspunkte. TRASK hat ja schon darauf hingewiesen, daß wir aus einer Veränderung des Kalkgehaltes in gleicher Ebenhöhe derselben Sedimentbildung den Verlauf von Meeresströmungen würden feststellen können. Mit einer Vermehrung der Beobachtungsorte könnten wir zur regionalstatistischen Methode, wie PRATJE sie genannt hat, übergehen. Dazu brauchten wir aber ein dichtes Netz von Beobachtungspunkten über eine weite Fläche. Schon bei rezenten Sedimentationsuntersuchungen stellen sich diesem Vorhaben gewisse technische Schwierigkeiten entgegen. Diese sind natürlich bei fossilen Sedimenten weit schwieriger zu überwinden. Um die etwaige Änderung im Kalkgehalt festzustellen, müßte man genau, mindestens auf Dezimeter genau, feststellen können, ob man sich wirklich in genau derselben Schicht befindet. Der Grad der Genauigkeit hängt natürlich wiederum von der Sedimentationsgeschwindigkeit ab. Wenn die Beobachtungspunkte weit auseinanderliegen, ist das bei einer eintönigen Schichtfolge bisweilen recht schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Da kann dann wiederum nur eine Vertiefung der Untersuchungsverfahren helfen. Je genauer die Probenahme erfolgt, desto genauer die vergleichbaren Ergebnisse. Bei meinen Untersuchungen kann von einer sorgfältigen Probenahme keine

Rede sein, da mir nur die Proben einer Meißelbohrung zur Verfügung standen. Hier konnte die Ungenauigkeit der Probenahme nur durch eine große Anzahl von statistischen Untersuchungen einigermaßen ausgeglichen werden.

Für ein großes Tertiärbecken, wie es das Wiener Becken ist, werden solche Untersuchungen auch in absehbarer Zeit noch kein abschließendes Ergebnis bringen. Zu einer gewissen Vervollständigung unseres Vorstellungsbildes werden wir kommen, wenn bei der Untersuchung nie die Ergebnisse der rezenten Meeresforschung aus dem Auge gelassen werden. Dort sind ja Salzgehalt des Wassers, Strömungen und Windrichtung schon bekannt, Erscheinungen, die wir aus den fossilen Sedimenten immer vollkommener herauszulesen lernen wollen.

Etwas günstiger liegen die Aussichten für kleine, tertiäre Süßwasserbecken, in denen ähnliche Sedimentationsbedingungen herrschten, wie in unseren heutigen Seen. Freilich ist auch die moderne Seenforschung noch im Aufbau begriffen. Es muß noch mehr die Sedimentforschung mit der Wasseruntersuchung zusammenarbeiten. Für ein kleines tertiäres Seebecken, für den Willershäuser Pliocänteich im Kreise Northeim (Hannover) scheinen nach den Angaben von H. SCHMIDT die Vorarbeiten soweit gediehen zu sein, so daß wir bald über die Sedimentationsvorgänge und das Lebensbild unterrichtet sein werden.

Ergebnisse.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden und der Untersuchungen von 1931 erfolgt zweckmäßig nach mehr stratigraphischen (Tabelle 6) und nach sedimentationskundlichen Gesichtspunkten.

Tabelle 6. Stratigraphische Ergebnisse.

Eigenart der Sedimente	Mediterran + Sarmat	Pont
Sedimentationsgeschwindigkeit	ziemlich langsam	schnell
Gehalt an Kolloidton	20—65 %	20—30 %
Carbonatgehalt	1,8 %	1,3 %
pH	9,5	8,9
Farbe	kein erheblicher Unterschied	

Sedimentationskundliche Ergebnisse.

Die Einführung der Korrelationsrechnung in die Sedimentationsuntersuchung hat sich als sehr brauchbar erwiesen.

Die bei Untersuchung rezenter Sedimente ermittelten Beziehungen zwischen dem Salzgehalt des Meerwassers und dem Carbonatgehalt der Sedimente ermöglichen einen Rückschluß, wie hoch annähernd der Salzgehalt in Meeren der Vorzeit war. Für das pannonische Wiener Becken dürfte der Salzgehalt weit unter 3,4 % gelegen haben, für die mediterran-sarmatische Wiener Bucht lag er wohl bei 3,4 %, für das mediterrane Meer allein eher etwas höher.

Besonders bei den sarmatischen Sedimenten besteht eine verhältnismäßig gute Korrelation zwischen Carbonatgehalt und pH. Auffallenderweise sind die pH-Werte denen in heutigen Meeren sehr ähnlich. Vermutlich hat der Basenaustausch zwischen tonigen Sedimenten und dem Meerwasser irgendeinen Einfluß, der den pH-Wert regelt.

Beziehungen zwischen Korngröße und Kalkgehalt der Sedimente sind mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhanden.

Wie zu erwarten, hatte die Farbenmessung an den (lufttrockenen) Tonen kein sonderlich bedeutsames Ergebnis. Die Farben meerescher Sedimente sind ein schlechter Anzeiger für Klimaänderungen. Die Farbe der Tone ist ein Gelb, das durch einen großen Schwarzgehalt und einen geringeren Weißgehalt stark getrübt ist. Ursache der Gelbfärbung ist Brauneisen, das in feiner Verteilung gelb aussieht (Strichfarbe!), entstanden ist es wohl durch Verwitterung von Schwefelkies.

Benutzte Schriften

(vgl. auch Schriftenverzeichnis KLINGNER 1931 a).

- K. ANDREE: Das Meer und seine geologische Tätigkeit. In: SALOMON, Grundzüge der Geologie. Stuttgart 1925.
- A. N. ARKHANGELSKY: Brief outline of the geological history of the Black Sea. Guide des excursions de la 2e Conférence internat. Assoc. Etude Quaternaire. Leningrad-Moscou 1932.
- F. BEHREND: Die Rolle der Humussubstanzen bei der Verwitterung. Zs. prakt. Geol. **39**. 1931.
- Die Bildung der Kalksteine. Zs. f. d. physik. u. chem. Unterr. **41**. 1928.
- L. C. CASE: Base-replacement studies of Oklahoma-shales — — critique of TAYLOR hypothesis. Bullet. Americ. Assoc. Petrol. Geolog. **17**. 1933.
- C. W. CORRENS: Mineralogisch-geologische Arbeiten der Deutschen Atlantischen Expedition. Zs. Ges. Erdk. Berlin 1928. Ergänzt.-Heft 3.
- GUY GIVEN: Kolloide Eigenschaften des Tons und ihre Beeinflussung durch Kalksalze. Dissert. Göttingen 1915.
- G. GOGUEL: Das Farbenproblem der grünen, roten und violetten Letten. Dissert. Danzig 1928.
- V. M. GOLDSCHMIDT: Calciumcarbonat- und Kohlensäuregehalt des Meerwassers nach den wissenschaftlichen Ergebnissen der Meteorexpedition. (Referat.) Die Naturwissenschaften. **21**. 1933.
- D. M. GREENBERG & E. G. MOBERG: The relation of the buffer mechanism of sea water to the solubility of calcium carbonate. Rep. committee on sediment. 1930—1932. (Bull. Nat. Research Council.) Washington 1932.
- F. HECHT: Der Verbleib der organischen Substanz der Tiere bei meerischer Einbettung. Senckenbergiana. **15**. 1933.
- W. P. KELLEY & G. F. LIEBIG: Base exchange in relation to composition of clay, with special reference to effect of sea water. Bull. American Assoc. of petroleum geologists. **18**. 1934.
- F. E. KLINGNER: Untersuchungen über Faziesbestimmung von Tonen mittels Sedimentationsanalyse und Farbindikatore. Berg- u. hüttenm. Jahrb. **79**. 1931.
- Einfluß der Huminstoffe auf die Sedimentation der Tone. Cbl. Min. B. 1931.
- Sedimentation und Erdölmuttergesteine. Petroleum. **30**. 1934.
- K. KREJCI-GRAF: Geochemie der Erdöllagerstätten. Abh. prakt. Geol. u. Bergwirtsch. **20**. 1930.
- St. KÜHN: Eine neue kolorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des pH von Böden. Zs. Pflanzenernährung usw. **18**. 1930.
- Kritische Untersuchungen der Chinhydronelektrode und der Indikatorenmethode bei der Messung des pH von Böden. Zs. Pflanzenernährung usw. **17**. 1929.
- G. LUNDQVIST: Bodenablagerungen und Entwicklungstypen der Seen. Slg. Binnengewässer. **2**. Stuttgart 1927.

- E. MERKLE: Chemische Untersuchungen über die Sedimente des unteren und mittleren Lias. Dissert. Stuttgart 1929.
- E. NAUMANN: Einführung in die Bodenkunde der Seen. Slg. Binnengewässer. **9**. Stuttgart 1930.
- J. PIA: a) Die Theorien über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes. Mitt. Geol. Ges. Wien. **25**. 1932. Wien 1933.
— b) Die rezenten Kalksteine. Min.-petrogr. Mitt. N. F. Ergänz.-Bd. Leipzig 1933.
- E. PHILIPPI: Sedimente der Gegenwart. In: Vorlesungen. Jena 1912.
- O. PRATJE: Alte und junge Sedimente am Grunde der Nordsee. Zs. Deutsche Geol. Ges. **76**. 1924.
— Fortschritte in der Erforschung des Meeresbodens. Der Geologe. 1924. Nr. 35.
— Die Sedimente des Kurischen Haffes. Fortschr. Geol. u. Paläont. **10**. Heft 30. Berlin 1931.
— Die marinen Sedimente als Abbildung ihrer Umwelt und ihre Auswertung durch die regionalstatistische Methode. Fortschr. Geol. u. Paläont. **11**. Heft 35.
— Die Geologie auf der Deutschen Atlantischen Expedition. Geol. Rundschau. **17**. 1926.
- H. RIES: Clays, their occurrence, properties, and uses. New York 1927.
- F. RÖHRER: Über ein neues, im Buntsandstein erbohrtes Mineralwasser und die Bedeutung solcher Wässer für die Paläogeographie des Buntsandsteines. Bad. Geol. Abh. **1**. 1928.
- ILAN ROMIEUX: Les carbonates dans les sédiments du Lac de Genève. Arch. des Sc. phys. et nat. 5. Per. **12**. 1930. (Referat i. N. Jahrb. f. Min. usw. III. 1934.)
- F. RUTTNER: Seenstudien in Niederländisch-Indien. Mitt. Geogr. Ges. Wien. **75**. 1932.
- F. X. SCHAFFER: Die Wasserstandsschwankungen im Wiener Becken zur Neogenzeit. Verh. Geol. Reichsanst. 1913.
— Geologische Geschichte und Bau der Umgebung Wiens. Leipzig/Wien 1927.
- E. SCHERF: Über die Rivalität der boden- und luftklimatischen Faktoren bei der Bodentypenbildung. Annal. Inst. Reg. Hungar. Geol. **29**. Budapest 1930.
- H. SCHMIDT: Biologie eines jungtertiären Teiches in Südhannover. I. Einführung. Archiv Hydrobiologie. **24**. 1932.
- G. SCHOTT: Physische Meereskunde. Berlin/Leipzig 1924. (Göschen 112.)
- E. MCKENZIE TAYLOR: Base exchange and its bearing on the origin of coal. Fuel. **5**. 1926.
— The replaceable bases in the roofs of bituminous coal seams of carboniferous age. Fuel. **7**. 1928.
— The replaceable bases in the roofs of bituminous coal seams of cretaceous age. Fuel. **7**. 1928.
— The replaceable bases in the roofs of bituminous coal seams of tertiary age. Fuel. **7**. 1928.

- E. MCKENZIE TAYLOR: The conditions and geological evidence of base exchange between the roofs of bituminous coal seams and solutions of sodium chloride. *Fuel*. **7**. 1928.
- P. D. TRASK: a) Studies of recent marine sediments conducted by the American Petroleum Institute. Rep. committee on sediment. 1930—1932. (Bull. Nat. Research Council.) Washington 1932.
— b) Origin and environment of source sediments of petroleum. Houston (Texas) 1932.
- W. H. TWENHOFEL: Treatise on sedimentation. Baltimore 1932.
- V. J. VERNADSKY: Ozeanographie und Geochemie. *Mineralog. u. petrogr. Mitt.* N. F. **44**. 1933.
- E. WASMUND: Lakustrische Unterwasserböden. *Handb. d. Bodenlehre*. **5**. Berlin 1930.
- AMALIE WESTMEYER: Die Mergel des süddeutschen Gipskeupers und seine Fossilhorizonte. *Dissert.* Stuttgart 1932.
- W. WETZEL: Sedimentpetrographie. *Fortschritte der Mineralogie usw.* **8**. Jena 1923.
- DORA WOLANSKY: Untersuchungen über die Sedimentationsverhältnisse des Schwarzen Meeres und ihre Anwendung auf das nordkaukasische Erdölgebiet. *Geol. Rundschau*. **24**. 1933.
- SH. YOSHIMURA: Calcium in solutions in the lake waters of Japan. *Japan. Journ. geol. and geograph.* **40**. 1932.

Leoben, Geolog. Inst. der Montanist. Hochschule, im Februar 1934.
