

## V. Notizen.

**Ueber ein merkwürdiges Vorkommen manganhaltiger Minerale in den älteren Tertiärschichten Mährens.** Schon vor mehreren Jahren sind mir gelegentlich meiner Studien im Oligocänterrain der westlichen Fortsetzung des Marsgebirges eigenthümliche, schwarz gefärbte Gesteinsknollen, die sich hie und da im oligocänen Thon eingeschlossen fanden, aufgefallen. Zum erstenmale fand ich diese merkwürdigen Gebilde in einem grünen Thon bei Nikolschitz, dann in einem ähnlichen, durch eine Brunnengrabung aufgeschlossenen Thon bei Krepitz und in neuerer Zeit besonders schön und häufig in der Umgebung von Krzizanowitz bei Austerlitz.

In meiner Mittheilung über die Gliederung und Verbreitung des Oligocäns in der Gegend südöstlich von Gr.-Seelowitz in Mähren (Verhandl. der geol. Reichsanstalt 1881, Nr. 11) habe ich dieses Vorkommen flüchtig erwähnt und den Mangangehalt der schwarzen Gesteinsknollen hervorgehoben. Eine kleine gepulverte Menge derselben gibt beim Schmelzen mit Salpeter und Soda eine tiefgrüne Schmelze; die Farbe des Gesteins beweist, dass das Mangan in Form von Oxyden vorhanden ist, und da beim Erhitzen im Glaskölbchen kein Wasser abgegeben, beim Auflösen in Salzsäure in grosser Menge Chlor entwickelt wird, so dürfte das Hyperoxyd  $MnO_2$  (Braunstein) den wesentlichen Bestandtheil des Gesteins bilden.

Die Bezeichnung „Manganknollen“ wäre für unser Vorkommen nicht zutreffend; wohl erscheinen die Stücke manchmal rundlich, knollenartig (Nikolschitz), sehr oft aber auch eigenthümlich kantig. Die Textur ist gewöhnlich ganz dicht, homogen; manchmal umschliesst eine mehrere Centimeter dicke schwarze Rinde einen ochergelb oder kirsroth gefärbten Kern, der keine Manganreaction gibt. An den knolligen Stücken findet man oft eine Art schaliger Structur angedeutet.

Die Knollen sind ziemlich hart, dabei aber sehr spröde, so dass sie durch einen Schlag mit dem Hammer in kleine Stückchen zerspringen. Sie liegen immer in Thon eingebettet, und zwar blos in älterem (oligocäinem) Thon, der dadurch von jüngerem (neogenem) Thon sehr leicht unterschieden werden kann.

Im oligocänen Thon von Krzizanowitz fand ich die schwarzen Knollen besonders häufig; in der 3—4 Centimeter dicken schwarzen Rinde eines Stückes fand ich 29·5%  $Mn$ , entsprechend 46·6%  $MnO_2$ . Die Bestimmung wurde nach Volhard's Methode (Ausfällen des  $Fe$  durch  $ZnO$  und Titiren mit  $KMnO_4$ ) ausgeführt. Beim Auflösen in Salzsäure entwickelt sich, wie bereits erwähnt, Chlorgas; zugleich scheidet sich Kieselsäure in Form von grauen Flocken in ziemlich beträchtlicher Menge aus. Das specifische Gewicht der Rindensubstanz betrug 3·8 (mit der Federwage bestimmt).

Der gelbe Kern des untersuchten Stückes enthielt blos 1·5%  $Mn$ , entsprechend 2·39%  $MnO_2$ ; hier dürfte übrigens das Mangan, der hellen Farbe nach zu schliessen, vielleicht zum Theile als Oxyd  $Mn_2O_3$  vorhanden sein.

Die Manganoxyde treten in der Natur zumeist als Oxydationsproducte verschiedener Manganoxydulsalze (Rhodonit, Dialigit) auf; auch unser Vorkommen schien von vornherein eine secundäre Bildung zu sein. Nach genauer Untersuchung mehrerer Localitäten kann ich es nun mit Bestimmtheit aussprechen, dass die im oligocänen Thon Mährens auftretenden Vorkommen als Umwandlungsproducte nach dichtem Mangancarbonat aufzufassen sind.

Ich fand nämlich im Thon von Krzianowitz neben den schwarzen Knollen auch verschieden grosse (selbst über kopfgrosse) rundlich-kantige Stücke eines hellgrauen dichten Gesteins, dessen Oberfläche eine bis 2 Millimeter dicke schwarze, glänzende Rinde besass; an Klüften zog sich die schwarze Färbung noch tiefer in das Gestein hinein und war sonach als eine Folge äusserer Einflüsse leicht zu erkennen.

Dem Ansehen nach war das Mineral, abgesehen von der Rinde, einem dichten Kalkstein oder Dolomit ungemein ähnlich; das auffällig hohe specifische Gewicht deutete jedoch auf die Anwesenheit eines Schwermetalles. Durch die Analyse wurde Mangancarbonat als der wesentlichste Bestandtheil, welches sich in Salzsäure unter reichlicher Kieselsäureabscheidung löst, erkannt, und zwar fand ich in einer Probe 40-30%  $MnCO_3$ .

Ein unter dem Mikroskope untersuchter Dünnschliff ergab eine äusserst feinkörnige Zusammensetzung aus schwach polarisirenden eckigen Partikeln, die nur spärlich mit mechanischem Detritus durchsetzt sind, zu erkennen.

Die schwarze Rinde des Gesteins bestand aus Pyrolusit, der also hier offenbar durch eine Umwandlung des Carbonats entstanden war. Bei kleineren Knollen fand ich diesen Umwandlungsprocess in verschiedenen Stadien vor; an einem Stücke umgab die schwarze Rinde einen braun gefärbten Kern, dessen Farbe schon eine bedeutend vorgesetzte Oxydation bewies, der jedoch auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure noch ein lebhaftes Brausen zeigte von, aus noch unzersetztem Carbonat entweichender Kohlensäure.

Wenn Manganoxyde aus Mangancarbonat entstehen sollen, so muss offenbar eine Verdrängung der  $CO_2$  durch Sauerstoff erfolgen. Dieser merkwürdige Process ist in neuester Zeit besonders von französischen Chemikern studirt und als unanfechtbar hingestellt worden.

Berthelot hat in der Verdrängung des Kohlendioxyds durch Sauerstoff eine Bestätigung der thermischen Theorie erblickt, indem bei dieser Verdrängung viel weniger Calorien entwickelt werden, als bei der Bildung des Carbonats. Die Oxydation kann in gleicher Weise durch den Sauerstoff der Atmosphäre, als auch durch den im Wasser (als Luft) enthaltenen bewirkt werden.

Das zuerst durch den „Challenger“ nachgewiesene Vorkommen von manganreichen Concretionen auf dem Grunde der jetzigen Meere erhöht unser Interesse an ähnlichen Vorkommnissen früherer Epochen. Schon in den paläozoischen Formationen, wie z. B. im rheinischen Kramenzel, im Fichtelgebirge und Thüringerwald, treten Knollenkalke mit hohem Mangangehalt auf. Wie Gümbel (Sitzungsber. Münch. Akad. 1878) angibt, unterscheiden sich diese durch den Mangel der concentrisch schaligen Textur von den aus der Südsee stammenden Manganknollen des „Challenger“; indessen meint Gümbel, dass die

Textur in Folge secundärer Einwirkungen verwischt wurde (l. c., pag. 208). Den Tiefseeknollen ähnlicher sollen die schaligen Manganconcretionen sein, die nach Gümbel im rothen Liaskalk der bayrischen Alpen vorkommen.

Die Entstehung der Tiefseeknollen führt Gümbel auf submarine Quellen zurück und betrachtet die Knollen selbst als „eine Art Oolithbildung“; für diese Ansicht spricht die schalige Textur derselben. Den hier beschriebenen Vorkommnissen geht jedoch diese Textur ab oder sie ist nur angedeutet; auch der letztere Fall tritt nur bei ganz umgewandelten Stücken ein, während die ursprünglichen Stücke niemals eine Spur von schaliger Textur aufweisen. Offenbar müssen wir hier eine andere Bildungsweise annehmen; wie die Tiefseeknollen liegen auch unsere Vorkommnisse in einem feinen marinen Thon eingebettet. So sehr nun auch die Form manchmal an schwach abgerollte Gesteinstrümmer erinnert, so muss der Gedanke, man hätte es hier mit Geröllstücken zu thun, schon aus mechanischen Gründen zurückgewiesen werden. In einem feinen Schlamm sediment können unmöglich kopfgrosse Trümmer eines schweren Gesteins eingeschwemmt vorkommen, wenn man nicht etwa Treibeis als Transportmittel annimmt. Doch selbst im letzteren Falle wäre es immer noch rätselhaft, dass ausschliesslich nur Stücke von dichtem Mangancarbonat, dessen Vorkommen auf der Erdoberfläche sehr beschränkt ist, eingebettet wurden.

In Erwagung aller Umstände kann ich nicht anders, als unsre Vorkommnisse für directe Niederschläge des alttertiären Meeres zu halten. Diese Niederschläge sind vorwiegend chemischer Natur und lagerten sich in Form von Nestern am schlammigen Meeresboden ab. Allerdings enthält das Wasser der jetzigen Meere nur verschwindend kleine Mengen von Mangansalzen gelöst; trotzdem finden auch heute noch Ausscheidungen von Manganverbindungen aus dem Meerwasser statt. Wenn wir von den Challengerknollen absehen, deren Abscheidung aus submarinen Quellen ich nicht bestreiten will, bleiben uns noch genug Beweise von Manganausscheidungen aus Meerwasser. Dieulafait hat Mangan in wägbarer Menge in der Asche vieler Seepflanzen nachgewiesen; mit Manganoxyden incrustierte Gesteinstrümmer, besonders Bimssteinstücke, sind in vielen Meeren, in neuerer Zeit von der Vöringen-Expedition auch im Nordatlantik, aufgefunden worden. Auch thierische Reste finden sich sehr oft mit Manganoxyden überzogen; dahin gehören z. B. in der Nähe der Insel Ferro aufgefundene Korallenbruchstücke, ferner die von Buchanan beschriebenen „worm-tubes“ (Annelidenröhren) aus dem Loch fine, etc. Der vulkanische oder nichtvulkanische Charakter des Meeresgrundes ist meiner Ansicht nach von keiner Bedeutung für das mehr oder minder reichliche Auftreten von Manganausschlägen, obwohl man die gegentheilige Vermuthung nicht selten ausgesprochen findet.

Auch in früheren geologischen Epochen ging eine locale Ablagerung von Mangansalzen aus Meerwasser nicht selten vor sich. Die berühmten Manganerzgruben der Bukowina und die ganz analogen Vorkommnisse in den rheinischen Devonschichten sind durch Oxydation von Rhodonit entstanden; in der Bukowina war nach B. Walter (Jahrb. d. geol. Reichsanstalt 1876, pag. 376) das ursprüngliche Rhodonitlager geschichtet, und wohl Niemand wird es bestreiten

wollen, dass dasselbe ein chemischer Niederschlag aus Meerwasser sei. Nach Phipson (Bull. soc. chim. 1876, XXVI, Nr. 1) hinterlassen viele Braunsteine bei der Auflösung in Salzsäure einen röthlichen Rückstand, der Quarz und Rhodonit enthält. Sonach dürften wohl alle in Form von Lagern, Nestern und Putzen auftretenden Manganoxyde durch Oxydation von Mangansalzen (Rhodonit, Dialogit), die ihrerseits directe Abscheidungen aus dem Meerwasser waren, entstanden sein.

Im karpathischen Eocänmeere scheint die Abscheidung von dichtem Mangancarbonat an vielen Stellen vor sich gegangen zu sein, wenn auch die Quantität des Niederschlags nirgends eine bedeutende war. Schon Hohenegger erwähnt (Nordkarpathen, pag. 34) flüchtig das Auftreten von schmalen Flötzen von Mangancarbonat im rothen Mergel, der die karpathische Nummulitenformation begleitet und vom Flyschsandstein überlagert wird. Das Manganerz tritt hier ganz ähnlich auf wie die Sphärosiderite und muss als directer Niederschlag aus dem Meerwasser betrachtet werden.

Bei der chemischen Ausscheidung des Ferrocarbonats ( $FeCO_3$ ) wird gewöhnlich das isomorphe, an Quantität jedoch in der Regel sehr zurückstehende Mangancarbonat ( $MnCO_3$ ) mitgefällt.

Die Sphärosiderite und Spattheisensteine weisen fast immer einen mehr oder miinder bedeutenden Mangangehalt auf; von 57 verschiedenen Proben dieser Erze, deren Analysen G. Bischof (Chem. Geol., II. Bd.) mittheilt, waren nur drei manganesefrei, während einige bis über 40%  $MnCO_3$  enthielten.

Die Ausscheidung von Mangancarbonat ging nur sehr selten in der gleichförmigen Weise vor sich, dass eine flötzartige Ausbreitung desselben zu Stande kam. Bei weniger reichlichen Niederschlägen scheint die Molekularattraktion der gleichartigen Theilchen in der Weise gewirkt zu haben, dass statt einer zusammenhängenden Lage zahlreiche isolirte, nester- oder nierenartige Massen zur Ablagerung gelangten. Auf diese Weise dürften z. B. die im Kohlenkalk von Martignes (Rhône-Departement) eingeschlossenen Nieren von  $FeCO_3$ , die fast 10%  $MnCO_3$  enthalten, ferner die im sandigen Thon bei Chailland (Mayenne - Departement) vorkommenden, bis über 7%  $MnCO_3$  enthaltenden Spattheisensteine, die nach Gümbel im rheinischen Kramenzel, im Buntsandstein, Keuper, Lias etc. in Form von Putzen und Knollen auftretenden Mangan-ausscheidungen und endlich auch die Manganvorkommen des mährischen Oligocäns zu erklären sein.

Im Jahre 1877 fand Professor Makowsky im Bette des Mandatbaches südlich von Strassnitz in Mähren grosse Stücke eines dichten und schweren, hellgrau gefärbten Minerals, dessen Oberfläche eine glänzend eisenschwarze Rinde zeigte. Die äussere Aehnlichkeit dieser Stücke mit den von mir bei Krzianowitz entdeckten ist sehr gross; der chemischen Zusammensetzung nach ist aber jenes von Mandat noch viel reicher an Mangancarbonat. Eine Probe desselben wies nach der Untersuchung des Herrn Renner 46.28%  $MnO$ , entsprechend 74.96%  $MnCO_3$ , eine zweite, durch Herrn Professor Gröger analysirte Probe sogar 49.4%  $MnO$ , entsprechend 80.08%  $MnCO_3$ , auf. Das ganze Gebiet liegt im Flyschterritorium; Sandsteine wechsellagern mit rothen Thon-

mergeln, welche vielleicht jenen entsprechen, in welchen Hohenegger die Manganflötchen beobachtete. Es gelang uns bisher noch nicht, dieses merkwürdige Vorkommen anstehend zu finden.

Im Marsgebirge, in der Nähe von Czettechowitz, fand ich ganz ähnliche Knollen, wie sie bei Nikolschitz vorkommen; sie liegen in grünlichgrauem Thon, der discordant auf Flyschsandstein aufruht.

Ein Analogon unseres Vorkommens sind die Einschlüsse von dichtem Kalkstein im thonigen Neogenmergel von Nusslau bei Gr.-Seelowitz; die Stücke sind sehr hart und zähe, ähnlich geformt wie die von Krzizanowitz und werden leicht aus dem sehr weichen Mergel ausgewaschen. Sie enthalten nur sehr geringe Mengen von Mangan.

In einem grünlichen Thon, der in der Gegend des Meierhofes Grünbaum den Untergrund bildet, treten grosse, nesterartige Einlagerungen von dolomitischem Kalkstein auf, der vor Jahren zu Beschotterungszwecken ausgebeutet wurde. Auch dieses der Beobachtung leider nicht mehr zugängliche Vorkommen erinnert an das Auftreten der Manganseptarien. Der Mangangehalt ist hier aber sehr gering und documentirt sich blos durch die schwarze Färbung der Kluftflächen. Hellgelbe Krystalle, die sich in Hohlräumen vorfanden und auch mitunter einen Ueberzug von Manganoxyden zeigten, bestanden nach meiner Untersuchung aus

$CaCO_3$	59.93%
$MgCO_3$	35.87 "
$FeCO_3$	4.43 "

Sie entsprechen demnach einem Dolomit der zweiten Gruppe Rammelsberg's.

Alle diese Vorkommisse, die Manganseptarien mit inbegriffen, möchte ich für directe Abscheidungen aus Meerwasser halten.

A. Rzehak in Brünn.

---

## L i t e r a t u r.

A. Arzruni: Neue Beobachtungen am Nephrit und Jadeit. — Zeitschr. f. Ethnologie, Berlin 1883.

Derselbe: Einige Mineralien aus einer uralischen Chromitlagerstätte (Kämmererit, Perowskit und Rutil). — Schwefel von Zielenzig. — Groddeckit, ein neuer Zeolith von St. Andreasberg a. H. Mit 1 Holzschn. — Zeitschr. f. Kryst. 1883, VIII, 4.

C. Bodewig: Die Bestimmung der Borsäure in Borsilicaten. — Ebenda, VIII, 2 u. 3, 1883.

R. Brauns: Ueber die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze. — Jahrb. f. Min. 1883, II. Bd.

A. Brezina: Krystallographische Untersuchungen an homologen und isomeren Reihen. — Schluss d. I. Th. — Wien, Gerold 1884.

G. Brügelmann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen. — Krystallisationsversuche als Beispiele für Bertholet's Lehre von der Verwandtschaft. — Ber. d. d. chem. Ges., XV, 13, 1882.

Derselbe: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen; 2. Mittheilung. — Chem. Centralblatt 1883, 30—32.

A. Cathrein: Petrographische Notizen aus den Alpen: Proterobas von Leogang. — Pechsteinporphyr von San Lugaro. — Jahrb. f. Min. 1883, II. Bd.

Derselbe: Ueber einige Mineralvorkommen bei Predazzo. M. 3 Holzschn. (Magneteisen von der Scolotta. — Scheelit vom Monte Mulat. — Hornblende von Roda. — Granat von der Malgola. — Kalkspat von le Selle dei Monzoni.) — Zeitschr. f. Kryst. 1883, VIII, 2 u. 3.

Derselbe: Ueber die mikroskopische Verwachsung von Magneteisen mit Titanit und Rutil. M. 8 Holzschn. — Ebenda, 4.

Whitman Cross und W. F. Hillebrand: On minerals of the Cryolite group recently found in Colorado. W. 1 Fig. — Am. Journ. of Sc. 1883, XXVI.

E. Dathe: Die variolitführenden Culmconglomerate bei Hausdorf in Schlesien. M. 1 Taf. — Jahrb. der königl. preuss. geol. Landes-Anst. f. 1882.

H. B. v. Foullon: Ueber die mineralogische und chemische Zusammensetzung des am 16. Februar 1883 bei Altianello gefallenen Meteorsteines. — Sitzb. d. k. Ak. d. Wiss. 1883, LXXXVIII. Bd., I. Abth.

C. Friedel und J. Curie: Sur la pyroélectricité dans la blende, le chlorate de sodium et la boracite. — Compt. rend. Ac. d. Sc. 1883, t. XCVII.

C. Friedel und Ed. Sarasin: Sur la reproduction de l'albite par voie aqueuse. — Comptes rend. d. s. d. l'Ac. d. Sc. 1883, t. XCVI.

H. Foerstner: Ueber die Feldspathe von Pantelleria. M. II Taf. u. 3 Holzschn. — Zeitschr. f. Kryst. 1883, VIII, 2 u. 3.

A. Geikie: On the Supposed Pre-Cambrian Rocks of St. David's. W III. Pl. — Quarterly Journ. of the Geol. Society, Aug. 1883.

A. v. Grodeck: Abriss der Geognosie des Harzes, mit besonderer Berücksichtigung des nordwestlichen Theiles. — 2. Auflage, Clausthal 1883.

Die neue Auflage des Werkes wird allen Jenen höchst willkommen sein, welche die geologischen Verhältnisse des Harzes gemäss dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft kennen zu lernen wünschen oder die Absicht haben, in dem Gebiete geologische Excursionen zu machen. Die Schrift enthält gleichwie deren erste Auflage in gedrängter Kürze alle bezüglichen wichtigen Resultate, und zwar bis auf die neueste Zeit, was besonders hervorzuheben ist, weil die Erforschung des Harzes namentlich in letzter Zeit durch Lossen's Thätigkeit grosse Fortschritte gemacht bat. Der Leser findet in dem Werke nicht nur eine sehr bequeme übersichtliche Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse und einen Wegweiser für Excursionen, sondern auch die Angabe der gesammten einschlägigen Literatur, so dass ihm durch das Buch zugleich der Weg für die selbstständige Forschung geebnet erscheint. Im Uebrigen bürgt schon der Name des Autors für die meisterhafte Ausführung der kurzen Schilderung, welche keine blosse Compilation, sondern eine auf Autopsie und eigene Forschung begründete Bearbeitung des Gebietes darstellt.

T.