

Mangan—Eisen-führende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken der Nördlichen Kalkalpen

Von Klaus Germann, Berlin

Mit 7 Abbildungen und 2 Tabellen im Text

Zusammenfassung: Mangan—Eisen-führende Knollen und Krusten in Rotkalken des alpinen Juras weisen zwar ebenso wie ihre rezenten Äquivalente auf den Ozeanböden einen ausgeprägten Schalen- bzw. Lagenbau auf, mit ihrem Mineralbestand aus überwiegend Calcit und untergeordnet Pyrolusit und Goethit weichen sie aber von der mineralogischen Zusammensetzung der allgemein karbonatarmen rezenten Tiefsee-Vorkommen deutlich ab. Die absoluten Gehalte an Fe und Mn und einigen Spurenelementen, wie Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Pb, liegen vor allem wegen des hohen Calcit-Anteils um mehr als die Hälfte niedriger als in rezenten Anreicherungen. Die Verhältnisse der Elemente untereinander lassen aber doch den Vergleich mit Knollen und Krusten zu, die rezent in geringen Wassertiefen vorwiegend auf karbonatischen Sedimenten gebildet werden. Küstennahe Plattformen und Seamounts in Wassertiefen zwischen 200 und 1000 m mit sehr geringer Sedimentationsrate und submariner Lithifizierung kommen als Bildungsräume für diesen karbonatreichen Typ von Mn—Fe-Anreicherungen in Betracht. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Knollen sollten dort höher als im Tiefsee-Bereich gewesen sein. Karbonatfällung bei der Krusten- und Knollenbildung und die Erhaltung karbonatischer Fossilshalen in den Knollen und Krusten beweisen, daß Krusten- bzw. Knollenwachstum und submarine Kalklösung keine gleichzeitigen Prozesse gewesen sein können, daß vielmehr enge Beziehungen zwischen submariner Lithifizierung und Mn—Fe-Anreicherung bestanden haben müssen.

Summary: Manganese-iron bearing nodules and crusts from condensed red limestones of the Alpine Jurassic like their Recent counterparts reveal a distinct layering of colloform appearance. Mineralogically, the fossil nodules and crusts containing abundant calcite, and less goethite or hematite and pyrolusite are markedly different from the Recent deep-sea accumulations with their low carbonate content. Quantities of Fe, Mn, and some trace elements (Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Pb) in the fossil nodules are on an average half as high, the relative abundance of these elements, however, being equal to some Recent occurrences. According to their mineralogy and trace element content the fossil ferromanganese nodules should have been formed in an environment of minimal clastic sedimentation and rather shallow water (200—1000 m), comparable to some Pacific sea-mounts or the manganese-paved Blake Plateau off Florida. Calcite precipitation is necessary to explain nodule and crust formation, hence, there is rather a close relation of Fe—Mn-accumulation to submarine lithification than to carbonate solution.

Einleitung

Die rezenten Manganknollen der Ozeanböden bieten sich wegen ihrer hohen Gehalte an Ni, Co und Cu als zukunftssträchtiger mineralischer Rohstoff an. Mineralogische und chemische Zusammensetzung, Verbreitung und Entstehung dieser Vorkommen sind in zahlreichen Arbeiten — nicht zuletzt im Hinblick auf eine zukünftige wirtschaftliche Nutzung — ausführlich untersucht worden (unter vielen anderen MERO 1965, FRIEDRICH 1969, KERL 1970).

Fossile Manganknollen in marinen Sedimenten sind im Gegensatz zu ihren rezenten Äquivalenten offenbar relativ selten; nur sehr wenige Vorkommen haben bisher das Interesse von Geologen und Mineralogen auf sich gezogen: MOLENGRAAFF (1916, 1922), EL WAKEEL & RILEY (1961) und AUDLEY-CHARLES (1965) untersuchten Knollen aus kretazischen Sedimenten von Borneo und Timor, und JENKYNs (1967, 1970) beschrieb ihr Vorkommen im Jura Siziliens, wo sie bereits von WENDT (1964) aufgefunden worden waren.

Im alpinen Raum sind manganführende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken seit GÜMBEL (1861) zwar häufig erwähnt, aber auch in jüngerer Zeit nur selten eingehender untersucht worden.

HOLLMANN (1964) fand in roten Oberdogger- und Malm-Kalken der Südalpen („Ammonitico rosso superiore“ Mn-führende „ferritisch-schwarz-gefärbte Ton-Kalk-Krusten und -Konkretionen“, SCHLAGER (1968) beschrieb Art und Verteilung von „Eisen—Mangan-Krusten“ aus den Adneter Schichten des Salzkammerguts, WENDT (1969 a, 1970) und JURGAN (1967, 1969) untersuchten Manganknollen aus jurassischen Rotkalken des Sonnwend-Gebirges bzw. der Berchtesgadener Alpen, während GARRISON (1964) und GARRISON & FISCHER (1969) in entsprechenden Gesteinen der Unkenner Mulde „manganese oxide nodules“ nachweisen konnten. Eine, bergbaulich zumindest in Krisenzeiten zu nutzende, besonders intensive Anreicherung von Mn-Knollen hat SCHWARZ (1938) aus Rotkalken des Toten Gebirges beschrieben.

Im Rahmen einer zusammenfassenden Bearbeitung der nordalpinen Manganvorkommen, die im Jahre 1967 begonnen wurde, sind neben den Mn-Lagerstätten in den Allgäu-Schichten auch einige Mn—Fe-führende Krusten und Knollen aus jurassischen Rotkalken mineralogisch und geochemisch untersucht worden. Von besonderem Reiz erschien ein Vergleich zwischen den Eigenschaften der rezenten und fossilen Vorkommen und eine kritische Würdigung dieser Bildungen als Bathymetrie- und Faziesindikatoren.

Das Probenmaterial entstammt zum überwiegenden Teil eigenen Aufsammlungen im Sonnwend-Gebirge und dem Salzburg—Berchtesgadener Raum. Herrn Dr. H. JURGAN, Berlin, verdanke ich eine Knolle aus dem Berchtesgadener Gebiet und Herrn Dr. D. HELMCKE, Berlin, eine Probe aus dem Vorarlberger Raum. Herr Prof. Dr. V. JACOBSHAGEN, Berlin, stellte einen knollenführenden Rotkalk

aus dem Toarcium des Bakony-Waldes und Herrn Dr. P. ERGENZINGER eine sub-rezente Knolle aus dem Tschad-See zu Vergleichszwecken zur Verfügung. Herr Dr. J. RIECHE steuerte dankenswerterweise eine Kruste aus Hallstätter Kalken des Salzkammerguts bei. Für die massenspektrometrische Spurenelement-Analyse einer Knolle bin ich Herrn Dr. P. MÖLLER vom Hahn-Meitner-Institut, Berlin, zu großem Dank verpflichtet.

Vorkommen und Verbreitung von Mangan—Eisen-führenden Knollen und Krusten

Mn—Fe-führende Krusten und Umkrustungen sind in den Nördlichen Kalkalpen fast ausschließlich an rote, schwach tonige Kalke gebunden, die in der Ober-Trias (karnische Hallstätter Kalke), im Lias (Adneter Schichten) und

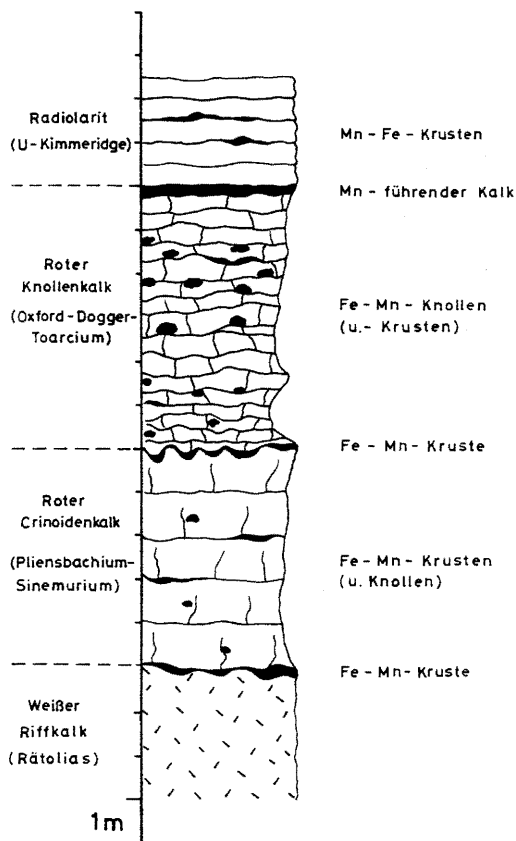


Abb. 1. Verbreitung von Fe—Mn-Krusten und -Knollen in jurassischen Rotkalen, schematisch dargestellt am Beispiel des Sonnwendgebirges, Tirol. Nach WENDT (1969 a), ergänzt.

im Malm (Aptychen-Schichten) verbreitet sind. Die den rezenten Mn-Knollen ähnelnden konzentrisch-schaligen Konkretionen finden sich dagegen in ihrer typischen Ausbildung nur in den Adneter Schichten. Diese, z. B. im Sonnwend-Gebirge den Zeitraum von Hettangium bis zum O-Oxford umfassende (WENDT 1969 a), ca. 10–20 m mächtige Folge von dickbankigen Krinoiden-Kalken und Knollen- bzw. Flaserkalken ist durch Mangelsedimentation und Subsolutions-Erscheinungen gekennzeichnet (FABRICIUS 1966, 1968).

Häufigster Mikrofazies-Typ des Mn-Knollen-führenden Rotkalks ist ein Biomikrit (Abb. 2) mit Foraminiferen, Krinoiden-Bruchstücken, Ostrakoden und Schalenresten von Gastropoden und Cephalopoden (vgl. Mikrofazies-Typ 1 von JURGAN 1967, S. 32). Die Biogene sind häufig von dünnen limonitischen Hüllen überzogen. Unabhängig von der Mikrofazies können die Rotkalke makroskopisch als Flaser- oder Knollenkalke auftreten; den Bildungsmechanismus dieser Gefügetypen hat JURGAN (1967, S. 69 ff.) ausführlich dargestellt.

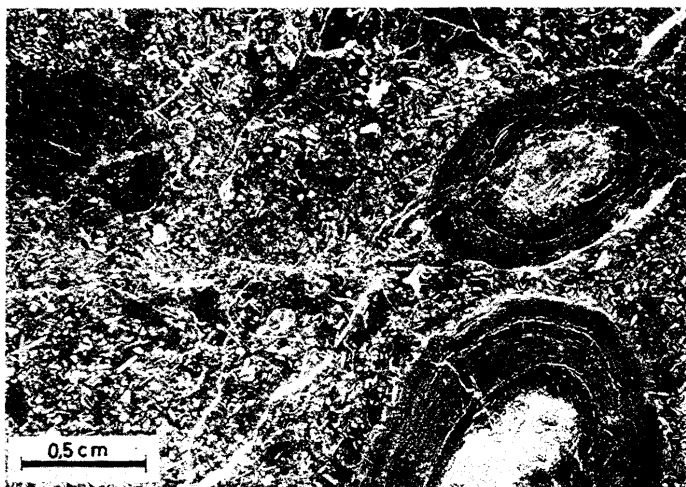


Abb. 2. Calcitreiche Fe—Mn-Knollen mit konzentrischem Schalenbau und Kernen aus Gesteins-Bruchstücken in Biomikrit. Lias-Rotkalk, Sonnwend-Gebirge, Tirol; Dünnschliff.

In einem Profil durch die unter-jurassische Rotkalk-Serie, das die Abfolge im Bereich des Sonnwend-Gebirges (WENDT 1969 a) und der Unkenner Mulde (GARRISON 1964) schematisch wiedergibt, ist die stratigraphische Verbreitung von Mn-Knollen und -Krusten dargestellt (Abb. 1). Mn—Fe-Krusten sind im gesamten Profilabschnitt vertreten; besonders markante

Krustenbildungen finden sich an und nahe der Basis (meist Rätolias-Riffkalk) und am Top (Radiolarit) der Rotkalk-Folge. Der von WENDT (1969 a, S. 222 ff.) aufgefundene „Emersionshorizont“ am hangenden Abschluß der basalen Krinoiden-Kalke trägt ebenso eine Mn—Fe-Kruste wie die von HALLAM (1967, S. 206) beschriebene „erosion or corrosion surface“ über dem Hettangium. Mn—Fe-Knollen sind in einem 3—6 m mächtigen Paket von Knollen- und Flaserkalken in der oberen Profilhälfte angereichert; nach WENDT (1969 a, S. 233) setzt im Sonnwend-Gebirge die stärkste Konzentration von Manganknollen im Toarcium ein. Auch im Radiolarit wird stellenweise eine krustenartige Mangan-Anreicherung auf Schichtflächen angetroffen.

Während Krusten ein sehr häufiges Bauelement der jurassischen Rotkalke sind, ist die laterale Verbreitung der Knollen lückenhaft. Im Bayrisch-Nordtiroler Anteil der Nördlichen Kalkalpen lassen sich folgende Gebiete ausscheiden, in denen eine besonders starke Anreicherung von Mn-führenden Knollen nachweisbar ist: Sonnwend-Gebirge, Unkenner Mulde, Berchtesgadener Alpen. Es muß einer großräumigen regionalen Untersuchung vorbehalten bleiben, die Ursachen für die ungleichmäßige Verteilung der Knollen innerhalb des Verbreitungsgebietes der Rotkalke und die paläogeographischen Beziehungen zur altersgleichen Mangankarbonat-Vererzung in den Allgäu-Schichten aufzudecken.

Für Vorkommen im Sonnwend-Gebirge wurde versucht, Maßzahlen für die Anreicherung der Knollen zu finden. Für die rezenten Vorkommen wird die Konzentration der Knollen üblicherweise in g/cm^2 angegeben, wobei von einem Raumgewicht von $2,1 \text{ g/cm}^3$ für die sehr porösen Knollen ausgegangen wird. Für die porenraumarmen alpinen Knollen kann nach Dichtebestimmung etwa $3,0 \text{ g/cm}^3$ zugrunde gelegt werden. Unter der vereinfachenden Annahme der Kugelgestalt für die Knollen wurde für eine Schichtfläche mit besonders starker Anreicherung eine Konzentration von $5,7 \text{ g/cm}^2$ ermittelt. Wegen der Abweichungen von der Kugelform dürfte dieser Wert zu hoch liegen. In rezenten Vorkommen sind derartige Konzentrationen über 5 g/cm^2 äußerst selten.

Bau der Knollen und Krusten

Ähnlich wie in den rezenten und anderen fossilen Vorkommen können in den Rotkalken zwei Typen von Mn—Fe-Anreicherungen aufgrund ihres Bauprinzips unterschieden werden (vgl. die ausführlichen Beschreibungen von JURGAN 1967 und WENDT 1969): rundlich-isometrische, linsenförmig-flache bis unregelmäßig-kartoffelförmige Knollen und flächige, unregelmäßig wellige Krusten mit Lagengefüge.

Die Größe der Knollen (längster sichtbarer Durchmesser) schwankt zwischen 1 und 10 cm, ein Häufigkeitsmaximum liegt bei 1,5—2 cm. In einigen Profilen ist eine deutliche Größenzunahme von den tieferen Abschnitten zu den stratigraphisch jüngeren festzustellen. Die unregelmäßig-knol-

ligen Formen überwiegen gegenüber den regelmäßig-kugeligen; besonders in tektonisch geflaserten Rotkalken sind linsenförmig-flache Körper häufig, die durch Deformation aus isometrischen Knollen hervorgegangen sein können.

Unabhängig von ihrer äußeren Form zeigen alle Knollentypen einen ausgeprägten Schalenbau (Abb. 2 und 4): Um einen Kern unterschiedlicher Größe — nur in seltenen Fällen fehlt dieser zentrale Keim aus Rotkalk-Bruchstücken — legen sich Schalen von 10–100 μ Dicke, die sich nur im mikroskopischen Bild exakt messen lassen. Makroskopisch erscheinen die Schalen erheblich dicker, weil sich jeweils mm-starke Pakete aus zusammenhängenden „Zwiebelschalen“ ablösen. Die inneren Schalen bilden die Umrisse des Kerns ab.

Charakteristisch sind nach innen gerichtete zwickelförmige Einschnürungen bzw. Einstülpungen im mm-Bereich (vgl. Abb. 5), die den glatten Verlauf der Schalen unterbrechen. Zwischen den Einschnürungen ist die Schale jeweils kuppelartig nach außen gewölbt. Darüber hinaus können vor allem die dünneren Schalen noch eine Kräuselstruktur im 10 μ -Bereich aufweisen (vgl. JURGAN 1967, S. 45). In tangentialen Schliffen durch große Knollen mit derartigem Schalenbau werden durch den Schnitteffekt unregelmäßig verteilte, knospenartige, in sich konzentrisch-schalige Unterstrukturen vorgetäuscht. An der Knollenoberfläche geben sich Einschnürungen und Kräuselungen durch eine warzige, nierige Struktur der äußersten Schale zu erkennen, die den Glaskopf-Gefügen gelförmig ausgedehnter Minerale ähnelt.

SOREM (1967) und KERL (1970) haben von rezenten Knollen Anschliff-Aufnahmen veröffentlicht, die eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Gefügen von fossilen und rezenten Knollen beweisen.

Auch die Krusten sind überwiegend aus grobwelligen, seltener gekräuselten dünnen Schalen aufgebaut, die im Gegensatz zu den Knollen allerdings nicht einen Kern konzentrisch umhüllen, sondern flächig auf einem meist unebenen Substrat ausgebreitet sind. Die Dicke der Krusten schwankt stark, sie kann zwischen Bruchteilen von Millimetern und mehreren Zentimetern betragen; anschwellende Mächtigkeiten wurden beobachtet, wenn Vertiefungen in der Unterlage ausgefüllt werden.

Die Grenze zwischen Kruste und Unterlage kann scharf oder fließend sein; fließende Übergänge zwischen Substrat und Kruste werden häufig als Beweis für Kalklösung gewertet (GARRISON & FISCHER 1969, S. 27), das Krustenmaterial sollte demnach ein Lösungsrückstand sein. Nimmt man aber, wie bei den rezenten Krustenbildungen, einen Fällungsmechanismus an, ist denkbar, daß sich scharfe Grenzen über weitgehend verfestigter Unterlage und fließende Übergänge auf lockerem, porösem Sediment ausbilden.

Vom Normaltyp der Fe-reichen Krusten weichen nur einige MnO_2 -reiche ab, denen der Schalenbau fehlt; es handelt sich hier eher um Mn-reiche Kalke, die vermutlich diagenetisch vererzt worden sind.

Am Aufbau der Krusten und Knollen sind häufig auch Organismen beteiligt. Neben Serpeln hat WENDT (1969 a, b) vor allem sessile Foraminiferen nachgewiesen. Die ursprünglich karbonatische Schalensubstanz kann entweder erhalten oder auch in Goethit und Pyrolusit umgewandelt sein. Nicht alle in den Knollen- und Krustenschalen enthaltenen Organismenskelette sind als autochthone — sessile — Bestandteile dieser Strukturen zu werten; einige der Formen sind auch als klastische Teilchen im umgebenden Rotsediment vertreten. Es ist denkbar, daß die in einigen Knollen nach außen zunehmende Zahl von eingebetteten Foraminiferen auf ein Wiederaufleben der klastischen Sedimentation hindeutet, die schließlich das Knollenwachstum gänzlich unterbrochen hat.

Von SOREM (1967, S. 144 f) sind neuerdings Foraminiferen-Gehäuse aus rezenten Manganknollen des Pazifik abgebildet worden, die möglicherweise ebenfalls auf derartige Änderungen der Ablagerungsbedingungen während des Knollenwachstums hindeuten könnten.

Auf eine sehr frühzeitige Verfestigung durch Calcit und nachfolgende submarine Aufarbeitung weisen scharfkantige Knollenbruchstücke hin, die nach dem Zerbrechen erneut umkrustet und zusammen mit Biodetritus umgelagert worden sind (Abb. 3).

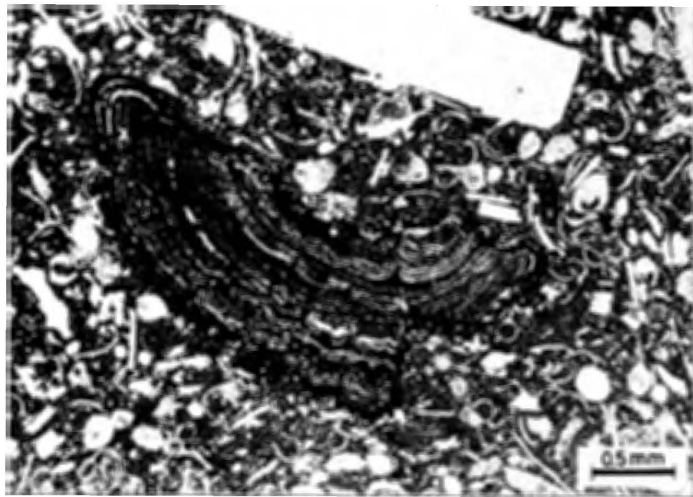


Abb. 3. Umkrustetes Bruchstück einer Fe—Mn-Knolle in Biomikrit. Lias-Rotkalk, Sonnwend-Gebirge, Tirol; Dünnschliff.

JURGAN (1967, S. 111) führt die Kräuselstruktur in den Knollen auf eine unter Volumenminderung ablaufende diagenetische Entwässerung des Goethits zu Hämatit zurück. Die Wellen- und Kräuselstruktur ist aber einerseits auch in Goethit-führenden Knollen ausgebildet, zum anderen weist die Anordnung der sessilen Foraminiferen auf die primäre Anlage dieses Gefüges hin (WENDT 1969 a, S. 234); demnach könnte die eigenartige Schalenstruktur eher auf ungleichmäßiges Wachsen der Knollen zurückgeführt werden. Während die Knolle auf dem Sediment ruht, können nur die völlig frei liegenden Teile ungehindert weiterwachsen, während die übrigen in ihrem Wachstum so lange stagnieren bzw. stark behindert sind, bis die Knolle durch Strömungen oder Organismen-Aktivität gewendet wird. Eine Wachstumsbehinderung für die Knolle bedeuteten auch die sessilen Foraminiferen und anhaftende klastische Teilchen, die bezeichnenderweise vorwiegend in den Zwickeln zwischen den kuppelförmig gewölbten Schalentteilen zu finden sind (vgl. auch WENDT 1969 a, S. 233).

Mineralogie der Mn—Fe-führenden Krusten und Knollen

Makroskopische Mineralbestimmung und Dünnschliff-Analyse der Mn—Fe-führenden Knollen und Krusten sind durch den hohen Anteil an opaken Mineralen sehr erschwert. Mineralbestand und chemische Zusammensetzung der fossilen Krusten und Knollen in den alpinen Rotkalken waren deshalb bisher nur in groben Zügen bekannt. Erst die bei der vorliegenden Untersuchung angewandte Auflichtmikroskopie von polierten Anschliffen und die röntgenographische Phasenanalyse¹ ermöglichten eine einwandfreie Mineraldiagnose.

WÄHNER (1903, S. 112) gelang als erstem der Nachweis, daß in den Knollen des Sonnwend-Gebirges Mangan in oxidischer Form vorliegt. WENDT (1969 a, S. 233) muß bei seinen Untersuchungen im Sonnwend-Gebirge feststellen, daß von den Knollen nur bekannt ist, „daß sich um einen aufgearbeiteten Sedimentrest oder ein Fossilbruchstück als Kern dünne konzentrische Lamellen von Mangan- und Eisenoxyd legen“. Von JURGAN (1967, S. 44—51) stammen die ersten exakten Beobachtungen und Analysen zur mineralogischen und chemischen Zusammensetzung von Knollen aus dem Berchtesgadener Gebiet: die Analysen an Knollen, die einen Mangangehalt von 4,4—5,0% aufweisen, ergaben als vorwiegendes Fe-Mineral Hämatit. Von Mn—Fe-führenden Krusten auf Oberdogger-Kalken der Südalpen hat HOLLMANN (1964, S. 48 f.) röntgenographisch Gehalte an Pyrolusit, Fe-Mineralen und Apatit ermittelt, die ihn veranlassen, diese Anreicherungen als „ferritisch-schwarz-gefärbte Ton-Kalk-Krusten und -Konkretionen“ zu bezeichnen. SCHLAGERS (1968, S. A 39) Beobachtungen an Krusten in den Adneter Schichten haben ergeben, daß die „rotbraune bis grauviolette Eisen-Mangankruste“ sekundär durch Verwitterung in Limonit umgewandelt sein kann.

Auflicht-mikroskopische, röntgenographische und spektro-photometrische Analysen von 8 Knollen und 11 Krusten verschiedener Herkunft haben ergeben, daß die vorherrschende mineralogische Komponente stöchio-

¹ Die Röntgenbeugungs-Analyse erfolgte mit einem Philips-Zählrohr-Gonio-meter und Fe K α -Strahlung.

metrischer Calcit ist. Der aus Ca-Analysen berechnete CaCO_3 -Gehalt von Knollen und Krusten beträgt im Mittel 53,8% bei Maximal-Gehalten um 75%. Dieser Wert wird auch von Knollen, die keinen Kern aus einem Gesteins-Bruchstück aufweisen, nur unwesentlich unterschritten. Der Mg-Gehalt des Calcits liegt nach röntgenographischen Bestimmungen unter 1%; dieser Befund wird durch die niedrigen Mg-Anteile in den chemischen Analysen gestützt.

Die Dicke der Calcitschalen beträgt zwischen 10 und 50 μ , selten 100 μ . Beobachtungen im Auflicht haben ergeben, daß die Schalen aus zahlreichen langgestreckten Calcitkristallen (Länge bis 200 μ) bestehen, die mit ihrer Längsachse den Krümmungen des Schalenbaus folgen und seitlich miteinander verzahnt sind (vgl. Abb. 5). Stellenweise sind die Kristalle, die man sich wohl als tangential angeordnete, gekrümmte Tafeln vorzustellen hat, auch über die Schalengrenzen hinweggewachsen. Eine diagenetische Überprägung des ursprünglichen Schalenbaus durch Kornvergrößerung ist nicht auszuschließen. In geringer Menge tritt Calcit auch als Kluftfüllung auf.

Der wesentliche Anteil von Calcit am Aufbau von Knollen und Krusten liefert auch die Erklärung für die niedrige Dichte der Festsubstanz, die luftpyknometrisch bei 3,0 bis 3,35 g/cm³ bestimmt wurde. Knollen, die überwiegend aus MnO_2 und FeOOH bestehen, sollten Dichte-Werte um 4,4 aufweisen. Rezente Mn-Knollen besitzen wegen ihrer hohen Porosität nur Raumgewichte von 2,0–2,2 g/cm³ (KERL 1970, S. 2), was bei einer angenommenen mittleren Dichte der Festsubstanz ein maximales Porenvolumen von ca. 50 % ergibt. Einem Calcitgehalt von 60–70 % der meisten fossilen Knollen und Krusten müßte dagegen ein Porenanteil von ursprünglich 70–80 % entsprochen haben. Es ist kaum vorstellbar, daß derart poröse Gebilde in scharfkantige Bruchstücke zerlegt und umgelagert werden können, um so mehr als die disperse Verteilung des Goethits darauf hinweist, daß kein geschlossener Schalenbau zumindest der Fe-Mineralie vorgelegen haben kann. Da auch keine Hinweise auf sekundäre Verdrängung größerer Mengen von Fe- und Mn-Mineralien durch Calcit vorliegen, kommt nur eine gleichzeitige Anlagerung beider Komponenten in Betracht.

Calcit kann auch — allerdings in sehr geringen Mengen — am Aufbau von rezenten Knollen und Krusten auf karbonatischem Sediment beteiligt sein. Nach MERO (1965, S. 132) enthalten die harten, schwer zu zerbrechenden Knollen CaCO_3 in Mengen von mehr als 5%, während die weichen weniger als 2–3% enthalten. Calcit wirkt in diesen Knollen als Zement, der offensichtlich noch während des Knollenwachstums am Meeresboden eingebaut wird. Calcit-Lagen und Aragonit-gefüllte Gängchen haben PRATT & McFARLIN (1966, S. 1081) und McFARLIN (1967) auch in den Mangan-Krusten und -Knollen des Blake Plateau nachgewiesen. Die Karbonate sind dort sicherlich anorganischer Entstehung, ihr Stoffbestand soll aus den unterlagernden Sedimenten stammen.

Das Fe-Mineral der Knollen und Krusten ist in der überwiegenden Zahl aller röntgenographisch untersuchten Fälle Goethit (α -FeOOH). Das von JURGAN (1967) beschriebene Auftreten von Hämatit konnte in einer von ihm zur Verfügung gestellten Knolle aus dem Berchtesgadener Raum bestätigt werden. Die Analysen haben aber auch bewiesen, daß übermäßige Mahldauer bei der Probenaufbereitung Entwässerung des Goethits zu Hämatit bewirken kann.

Das starke Überwiegen von Goethit gegen Hämatit in den Knollen und Krusten steht im Widerspruch zur Hämatitführung des rotgefärbten Nebengesteins (vgl. z. B. HALLAM 1967, S. 207). Folgt man den Feststellungen BERNERS (1969), sollte auch der feinverteilte Goethit in den Knollen thermodynamisch instabil sein und sich während der Diagenese in Hämatit umgewandelt haben. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz läge darin, daß in den Knollen und zumindest auch in den Mn-reichen Krusten ursprünglich nicht Goethit, sondern, ebenso wie in den rezenten Knollen, ein Mangan-Eisen-Mineral mit Doppel-lagen-Struktur (vgl. BUSER & GRÜTTER, 1956) vorlag, das während der Diagenese in FeOOH und MnO_2 zerlegt wurde.

Die fossilen Knollen aus dem Jura Siziliens entsprechen mit ihrer Zusammensetzung aus überwiegend Calcit, Goethit und gelegentlich Hämatit (JENKYNs 1967, S. 673) recht gut den alpinen Vorkommen. Die Knollen von Timor enthalten dagegen nach den Analysen von AUDLEY-CHARLES (1965, S. 1169) nur CaCO_3 -Anteile zwischen 2,9 und 4,3%; die geringfügig höheren Gehalte in den von EL WAKEEL et al. (1961, S. 264) analysierten Mikroknollen von Timor können auf organische Skeletteile in den Knollenkernen zurückgeführt werden.

Die Manganminerale in den Krusten und Knollen der Nördlichen Kalkalpen wurden bisher meist pauschal als „Mn-Oxide“ bezeichnet. Mit erzmikroskopischen und röntgenographischen Methoden konnte in der vorliegenden Untersuchung Pyrolusit (β - MnO_2) als selbständiges Mn-Mineral sowohl in Knollen als auch in Krusten nachgewiesen werden. Hohes Reflexionsvermögen, starker Reflexionspleochroismus und intensive Anisotropie-Effekte weisen eindeutig auf dieses Mineral hin, wenn auch die Röntgenanalyse nicht in allen Fällen den 3.14 Å-Reflex des Pyrolusits ergeben hat. Ein Teil der Mn-Oxide ist offensichtlich röntgenamorph, bzw. die Gehalte liegen unter der Nachweisgrenze; nach den chemischen Analysen könnte es sich um Kryptomelan handeln.

Der Nachweis von Pyrolusit in fossilen Manganknollen ist bisher nur in den Timor-Knollen erfolgt (AUDLEY-CHARLES 1965, S. 1165); daneben fanden sich in diesem Vorkommen auch Hausmannit, Hydrohausmannit und möglicherweise Kryptomelan als Manganträger. Die Knollen aus dem Jura Siziliens führen nach JENKYNs (1967) nur röntgenamorphe Manganverbindungen. Die von HOLLMANN analysierten Krusten der Südalpen enthalten maximal 1–2% Pyrolusit.

Im HCl-unlöslichen Anteil (im Mittel 9,4%) von Knollen und Krusten lassen sich neben Quarz, der überwiegend in Form klastischer Körper aber auch als Chalzedon vorliegt, Tonminerale aus der Gruppe der Illite röntgenographisch nachweisen. JURGAN (1967, S. 46) ist auch der Nachweis von Feldspat in den Knollen gelungen.

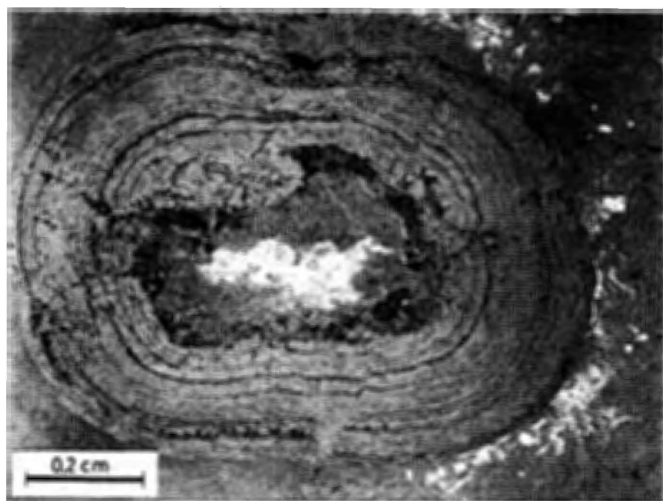


Abb. 4. Mn-arme Knolle mit konzentrischen Lagen aus Goethit-reichem Calcit (hellgrau). Pyrolusit (weiß) ist im Kern und in schmalem Saum des Nebengesteins angereichert. Ausbrüche (schwarz) von vermutlich Pyrolusit und Goethit bilden den Schalenbau ab. Lias-Rotkalk, Sonnwend-Gebirge, Tirol; Anschliff.

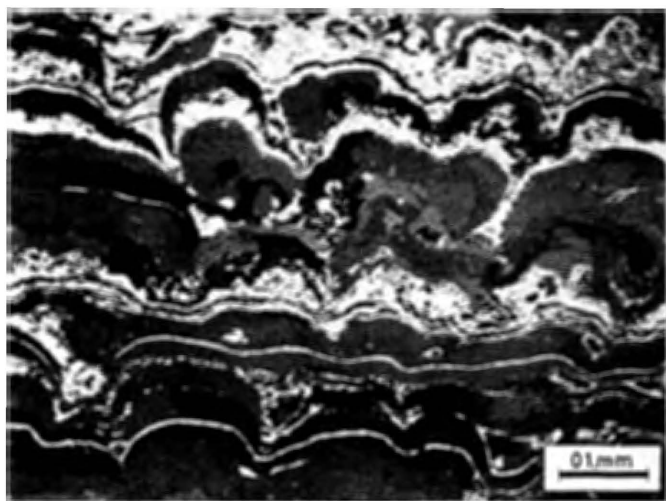


Abb. 5. Arkadenförmig gewölbte Pyrolusit- (weiß) und Calcitlagen (hellgrau bis schwarz) in Mn-reicher Knolle. Lias-Rotkalk, Sonnwend-Gebirge, Tirol; Anschliff, Nicols leicht gekreuzt.

Die erzmikroskopischen Untersuchungen haben ergeben, daß Mn- und Fe-Mineralen nicht gleichmäßig über die gesamte Knolle verteilt sind. Innerhalb des Knollenkörpers bildet Pyrolusit vorwiegend geschlossene Schalen mit einer Dicke zwischen 2 und 20 μ (Abb. 5). Neben Pyrolusit kommt in diesen Lagen auch Goethit vor. Mn-Oxide können auch im Kern und in einem ca. 0,5 cm breiten Saum des Nebengesteins angereichert sein (Abb. 4). Häufig hat Pyrolusit dort den Calcit von Skelett-Teilen (z. B. von Echinodermen) verdrängt und bildet deren Strukturmerkmale ab. Es handelt sich hier offensichtlich um das Ergebnis einer diagenetischen Mobilisierung von Mn-Oxid aus den Knollenschalen.

Für die unveränderten Knollen ergibt sich daraus eine Verschiebung des Fe/Mn-Verhältnisses zugunsten des Mn und damit eine gewisse Annäherung an die Zusammensetzung der rezenten Knollen. Ähnliche Beobachtungen hat JENKYNs (1967, S. 673) an fossilen Knollen Siziliens gemacht.

Die überwiegende Menge des Goethits ist auf die Calcitschalen beschränkt, in denen er größtenteils in Form sehr kleiner Körner (meist $< 1 \mu$) feindispers verteilt ist.

Chemische Zusammensetzung

Die chemische Analyse der Knollen und Krusten auf ihren Ca-, Mg-, Sr-, Fe-, Mn-, Ni-, Co-, Cr-, Cu-, Pb- und Zn-Gehalt (Tab. 1) wurde mit einem Atom-Absorptions-Spektrophotometer (PERKIN-ELMER, Mod. 303) im HCl-löslichen Anteil ausgeführt. Die in Tab. 2 angeführten Spurenelement-Gehalte wurden an einer Knolle massenspektrometrisch ermittelt.

Tab. 1. Höchst-, Niedrigst- und Durchschnitts-Gehalte (Gew.-%) und Verhältnisse einiger Elemente in jurassischen Mn—Fe-Anreicherungen, Vergleichsproben und rezenten Mn-Knollen aus dem Pazifik und vom Blake Plateau vor Florida (Werte nach MERO 1965).

Element	Knollen (8 Proben), Rotkalk			Krusten (11), Rotkalk			Krusten (3), Radiolarit
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Mittel
Mn	10,7	1,0	5,0	23,9	0,06	7,5	3,8
Fe	9,7	6,9	8,2	17,6	0,1	7,2	3,2
Ni	0,33	0,03	0,15	0,17	0,012	0,08	0,06
Co	0,13	0,02	0,07	0,09	0,005	0,04	0,005
Cu	0,052	0,004	0,033	0,19	0,006	0,05	0,01
Zn	0,049	0,013	0,027	0,026	0,008	0,018	0,006
Pb	0,13	0,02	0,07	0,11	0,01	0,04	0,013
Cr	0,002	0,001	0,002	0,01	0,0002	0,003	0,01
Mg	2,7	0,4	0,9	0,8	0,2	0,5	0,5
Ca	30,2	8,2	24,2	29,6	5,2	21,2	0,07
Sr	0,094	0,022	0,055	0,21	0,011	0,038	0,003
CaCO ₃ *	75,6	20,5	60,5	74,0	13,0	53,0	0,2
HCl-lösl.							
Unlös.	45,0	3,0	7,4	31,0	2,0	11,4	74,3

Element	Knollen (8 Proben), Rotkalk			Krusten (11), Rotkalk			Krusten (3), Radiolarit
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Mittel
Fe/Mn	7,9	0,9	2,6	293	0,06	34,5	0,9
Mn/Ni	130	30	43	1405	4,6	223	165
Mn/Pb	1950	60	110	796	3	215	240
Ni/Cu	5,1	0,9	3,2	8,9	0,2	2,8	8,3
Fe/Co	360	71	164	2933	5	630	587
Ni/Co	6,6	1,0	2,4	2,8	0,3	2,0	19,1
Ni/Pb	5,2	1,5	2,4	4,2	0,6	1,8	7,6
Cu/Pb	1,7	0,3	0,8	3,8	0,3	1,4	0,9
Cu/Co	1,1	0,3	0,6	3,8	0,2	1,5	3,0

Element	Rez. Verwitterungs- krusten a. Mn-Kar- bonaterz (3) Mittel	Süßwasser- Knolle (1)	Knollen (54), Pazifik Mittel	Knollen (4), Blake Plateau, Atlantik Mittel
Mn	21,7	10,7	24,2	13,5
Fe	10,7	20,2	14,0	13,0
Ni	0,009	0,006	0,99	0,46
Co	0,013	0,007	0,35	0,41
Cu	0,005	0,004	0,53	0,08
Zn	0,005	0,006	0,047	0,050
Pb	0,009	0,009	0,09	0,11
Cr	0,004	0,002	0,001	—
Mg	1,4	2,3	1,7	—
Ca	3,4	9,9	1,9	6,7
Sr	0,028	0,058	0,081	0,16
CaCO ₃ *	8,5	24,8	4,7	16,7
HCl-Unlösl.	14,6	8,0	—	—
Fe/Mn	0,5	1,9	0,6	1,0
Mn/Ni	3055	1783	24	28,5
Mn/Pb	2328	1188	270	59
Ni/Cu	1,8	1,5	1,9	6,8
Fe/Co	1142	2886	40	33
Ni/Co	0,7	0,8	2,8	1,1
Ni/Pb	1,0	0,7	11	2,1
Cu/Pb	0,5	0,4	5,8	0,4
Cu/Co	0,5	0,5	1,5	0,2

* Aus den Ca-Gehalten berechnet.

Die Eisen- und Mangangehalte der analysierten Knollen schwanken in engen Grenzen, während bei den Krusten der Schwankungsbereich um wenigstens eine Zehnerpotenz größer ist (vgl. Abb. 6). So finden sich neben Krustentypen, die überwiegend aus Goethit und Calcit bestehen, auch solche mit ausschließlich Pyrolusit und Calcit, die bevorzugt an der Ober-

grenze der Rotkalk-Serie unter dem Radiolarit auftreten. Von diesen extrem zusammengesetzten Krusten abgesehen, ähnelt die Mehrzahl der untersuchten Proben im Fe- und Mn-Gehalt den Knollen.

Das Fe/Mn-Verhältnis liegt bei der Mehrzahl der Knollen und Krusten deutlich über 1 und wird in seiner Größenordnung überwiegend von den Schwankungen des Mn-Gehaltes bestimmt, da die Fe-Anteile weitgehend konstant bleiben (vgl. Abb. 6).

Das Fe/Mn-Verhältnis der fossilen Knollen steht damit im Gegensatz zu dem der rezenten Tiefsee-Vorkommen, bei denen allgemein der Mn-Gehalt deutlich überwiegt.

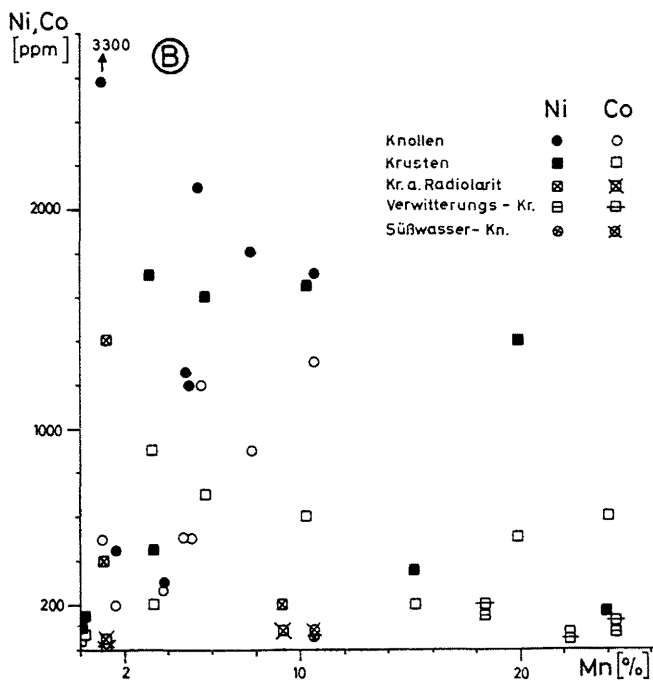
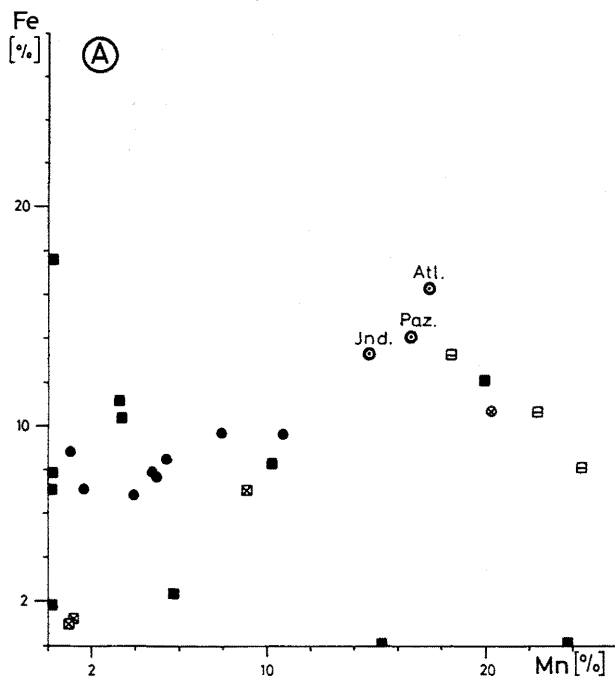
MERO (1965) hat lediglich von den kontinentnahen Bereichen des Pazifik (Zone A) und vom Blake Plateau im Atlantik vor Florida Fe/Mn-Verhältnisse > 1 in Manganknollen nachweisen können und die Ursache für die ungleichmäßige Verteilung von Fe und Mn auf den besonders von KRAUSKOPF (1957) herausgestellten Unterschied im Löslichkeitsverhalten von Fe und Mn zurückgeführt. Von Verwitterungslösungen zugeführtes Eisen wird demnach in kontinentnahen Bereichen vor dem Mangan ausgefällt und Mangan im Meerwasser derart angereichert, daß in den küstenferneren Bereichen in den Sedimenten und Knollen allgemein Fe/Mn-Verhältnisse < 1 zu verzeichnen sind.

Eine gewisse Verschiebung des Verhältnisses zugunsten des Fe mag — wie gezeigt wurde — in den fossilen Knollen auch auf diagenetisches Abwandern von Mn ins Nebengestein zurückgeführt werden; ähnlich deutet auch JENKYNs (1967) das Überwiegen des Eisens in den fossilen Knollen Siziliens. Allerdings ist nach den Analysen HALLAMS (1967, S. 207) auch in den Rotkalken noch eine deutliche Fe-Vormacht nachzuweisen.

Vergleichsproben von Mn-Krusten auf Radiolarit und auf rezent verwitterten Mn-Karbonaterzen weisen ein starkes Überwiegen des Mn-Gehaltes bei einem Fe/Mn-Verhältnis von etwa 0,5—0,9 auf. Eine Knolle aus dem Bereich des sub-rezenten Tschad-Sees erbrachte ein Fe/Mn-Verhältnis von ca. 2, was etwa der Tendenz der skandinavischen See-Erze entspricht (LJUNGGREN 1953, Tab. III).

Die Konzentration von Eisen und Mangan ist in den jurassischen Knollen und Krusten etwa um das 2- bis 4fache geringer als in den rezenten Knollen (vgl. die Zusammenstellungen in MERO 1965, KERL 1970 und Tab. 1). Es liegt nahe, diese Differenz in den absoluten Fe- und Mn-Gehalten auf einen von Anfang an höheren CaCO_3 -Gehalt der fossilen Anreicherungen zurückzuführen; die rezenten Knollen führen dagegen

Abb. 6. A: Fe- und Mn-Gehalte von jurassischen Knollen und Krusten im Vergleich zu rezenten Vorkommen im Indischen, Pazifischen und Atlantischen Ozean (Werte nach MERO 1965 und KERL 1970). Zeichenerklärung siehe B.
B: Ni- und Co-Gehalte der jurassischen Vorkommen und einiger Vergleichsproben in Abhängigkeit vom Mn-Anteil.



neben den Fe- und Mn-Mineralen und geringen Mengen von terrigenem Detritus nur untergeordnete CaCO_3 -Anteile, die 10% kaum überschreiten. Der Vergleich zwischen den Spurenelementgehalten der fossilen Knollen und Krusten und den rezenten Vorkommen kann deshalb nicht aufgrund der absoluten Elementgehalte erfolgen, sondern muß die Mengenverhältnisse der verschiedenen Elemente untereinander berücksichtigen.

Bezogen auf die Fe- und Mn-Gehalte sind Ni, Co, Cu, Cr, Pb und Zn in rezenten und fossilen Knollen in annähernd gleichem Maße angereichert (vgl. Tab. 1). Dies gilt auch für die analysierten Mn-Krusten in jurassischen Radiolariten. In deutlichem Gegensatz hierzu stehen spurenelementarme rezente Verwitterungskrusten auf jurassischen Mn-Karbonaterzen und eine Knolle aus dem subrezentem Tschad-See, die stellvertretend für lakustrische Anreicherungen gewertet werden kann.

Nickel- und auch Cobalt-Gehalte sind nach den chemischen Analysen in den Knollen und den meisten Krusten vom Mangan-Gehalt abhängig (Abb. 6). Mit steigendem Mangan-Anteil nimmt auch Ni deutlich zu, lediglich für die sehr Mn-reichen und Fe-armen Krustentypen stimmt diese Korrelation nicht. Für rezente Knollen haben FRIEDRICH et al. (1970) eine derartige Korrelation auch im Mikrobereich nachweisen können. In allen Proben ist mit einem kaum schwankenden Ni/Co-Verhältnis von etwa 2 eine sehr deutliche Abhängigkeit dieser beiden Komponenten ermittelt worden.

Die Schwankungsbreiten des Mn/Ni- und des Fe/Co-Verhältnisses sind ebenso wie die der absoluten Ni- und Co-Gehalte in den Krusten um wenigstens eine Zehnerpotenz größer als in den Knollen. Auch hier zeigen die Fe- bzw. Mn-reichen Krustentypen die stärksten Abweichungen vom Mittelwert.

Chrom-Gehalte der Knollen wurden mit durchschnittlich 20 ppm ermittelt; Chrom ist damit ebenso wie in den rezenten Vorkommen nur in sehr geringem Maße angereichert. Im Gegensatz hierzu führen die Fe-Pisolithe im Toarcian W-Siziliens hohe Cr-Gehalte (bis 0,2%), die JENKYNs (1970, S. 568) auf die vulkanische Zufuhr der Metalle zurückführt.

Tab. 2. Massenspektrometrisch ermittelte Konzentrationen einiger seltener Elemente in einer Manganknolle aus dem Sonnwend-Gebirge, Tirol.

Element	(ppm)	Element	(ppm)
K	21 970	Y	3
V	260	Cs	2
As	296	La	12
Rb	100	Ce	305
Nb	17	Pr	22
Zr	30	Nd	5
Mo	4	Th	2

Die massenspektrometrische Spurenelement-Analysen einer Knolle aus dem Sonnwend-Gebirge hat neben den bereits angeführten Elementen noch den Nachweis von hohen Kalium-Gehalten erbracht (vgl. Tab. 2). Es ist nicht auszuschließen, daß Kalium auf die Anwesenheit von Kryptomelan hinweist, der allerdings röntgenographisch unter der Nachweisgrenze liegt.

Die Gehalte an Seltenen Erden (La, Ce, Pr, Nd) geben mit ihrem Gesamtanteil von $<0,1\%$ nach EHRLICH (in KERL, 1970, S. 6) sowohl einen Hinweis auf geringe Bildungstiefen als auch auf große Wachstums-Geschwindigkeiten der Knollen.

Aussagen über vertikale und laterale Variationen in der chemischen Zusammensetzung von Knollen und Krusten können wegen der geringen Probenzahl nur mit Vorbehalten getroffen werden: Die Mn-führenden Kalke am Top der Rotkalk-Serie zeichnen sich durch hohen Mn-Gehalt bei sehr niedrigem Fe/Mn-Verhältnis aus. Kupfer ist in diesen Proben maximal angereichert, während die Mn/Ni-Verhältnisse sehr niedrig sind. Die Krusten von der Basis der Rotkalken haben dagegen eine deutliche Ni-Anreicherung ergeben.

Ablagerungstiefe und Wachstumsgeschwindigkeit

Die Diskussion über die Ablagerungstiefe der jurassischen Rotkalken wird von zwei gegensätzlichen Auffassungen beherrscht: während GARRISON & FISCHER (1969) zumindest für die Ablagerung der jüngeren Adneter Schichten, in denen die Hauptmenge der Mn-Knollen vorkommt, Wassertiefen von 3–4000 m annehmen, führt HALLAM (1967, S. 211) Argumente für Wassertiefen im Zehnermeter-Bereich ins Feld, und auch JURGAN (1967, S. 57) und WENDT (1969, S. 235) plädieren für flaches Ablagerungsmilieu.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Mn-Knollen und -Krusten als Tiefenanzeiger auszuwerten. In den rezenten Ozeanen werden Mn-Knollen allerdings in allen Tiefen zwischen 100 und 7000 m angetroffen; sie sind deshalb als bathymetrische Indikatoren nur dann geeignet, wenn ihr Chemismus genau bekannt ist.

CRONAN & TOOMS (1969, S. 339 ff) haben die chemische Zusammensetzung von 99 Knollen mit der jeweiligen Ablagerungstiefe verglichen und eine deutliche positive Korrelation der Ni- bzw. Cu-Gehalte und eine negative der Co- bzw. Pb-Anteile mit der Tiefe ermittelt, die ihre Ursache im unterschiedlichen Redoxpotential der jeweiligen Umgebung haben dürfte. Die Ni/Co-, Ni/Pb-, Cu/Co- und Cu/Pb-Verhältnisse sollten demnach Aussagen über die Bildungstiefe der Manganknollen ermöglichen. Wendet man dieses von KERL (1970) bestätigte Tiefenkriterium auf die alpinen Knollen und Krusten an (Abb. 7), ergibt sich ein widersprüchliches Bild: das Ni/Pb- und mit Einschränkungen auch das Cu/Pb-Verhältnis deuten auf Entstehungsbedingungen in einer Wassertiefe von weniger als 3000 m hin, während vor allem das hohe Ni/Co-Verhältnis wiederum für Tiefen um

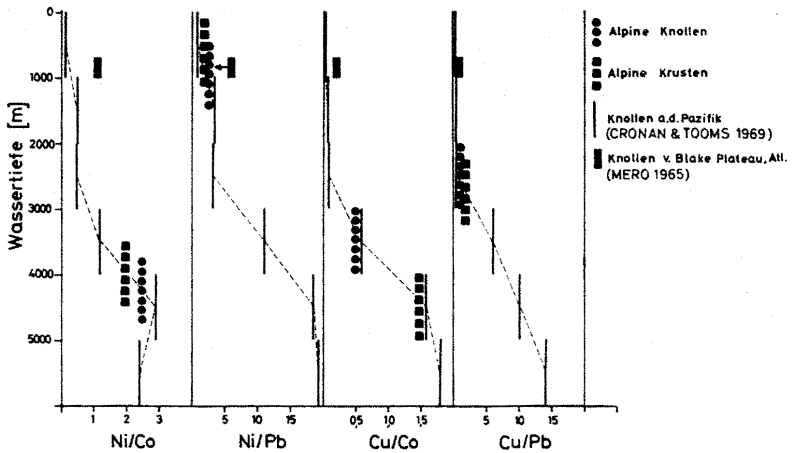


Abb. 7. Verhältnisse einiger Spurenelemente in rezenten Mn-Knollen des Pazifik in Abhängigkeit von der Meerestiefe (Werte nach CRONAN & TOOMS 1969). Die jurassischen Knollen und Krusten sind nach ihren Elementanteilen, die rezenten Knollen vom Blake Plateau vor Florida (vgl. MERO 1965) nach ihrer Bildungstiefe in das Schema eingetragen.

4000 m charakteristisch wäre (vgl. Abb. 7). Auf geringe Wassertiefen weist auch der lediglich in einer Knolle bestimmte hohe Vanadium-Gehalt hin (Tab. 2).

Auf dem Florida vorgelagerten Blake Plateau kommen in nur 400 bis 900 m Wassertiefe neben ausgedehnten Mn-reichen Krusten (PRATT & McFARLIN 1966) auch Knollen vor, von denen MERO (1965, Tab. 35) vier Analysen anführt. Die Elementverteilung bzw. die Anteilsverhältnisse der wichtigsten tiefenanzeigenden Komponenten in den Vorkommen des Blake Plateau entsprechen ziemlich gut der Zusammensetzung der jurassischen Knollen; kennzeichnend sind vor allem die gegenüber Co erhöhten Ni-Gehalte, die denen größerer Tiefen entsprechen, und die für geringe Meerestiefen bezeichnenden hohen Pb-Gehalte (vgl. Abb. 7).

Auch in den von MERO (1965, Tab. 31) nach dem Chemismus ausgetrennten Zonen A und AD, die den kontinentnahen Bereichen des Pazifik entsprechen, herrschen ganz ähnliche Elementverteilungen vor. Zone D, die den topographischen Hochlagen des zentralen Pazifik entspricht, zeichnet sich zwar einerseits durch hohe Co-Gehalte, aber andererseits auch wiederum durch hohe Pb-Werte (MERO 1965, S. 230; CRONAN & TOOMS 1969, S. 343) aus, so daß hohe Anteile des Bleis mit einiger Vorsicht als Anzeiger für geringe Meerestiefen und oxidierendes Milieu gewertet werden können (vgl. auch PRICE 1967).

Ein Hinweis auf die Meerestiefe am Entstehungsort könnte auch in der ursprünglichen mineralogischen Zusammensetzung der Knollen gefunden werden. Die rezenten Knollen enthalten als wichtigste Mn-führende Mineralphasen Todorokit ($\text{Na, Ca, K, Mn}^{2+}$) ($\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}$)₆ $\text{O}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Birnessit ($\delta\text{-MnO}_2$).

Todorokit soll nach CRONAN & TOOMS (1969, S. 338) dem 10 Å-Manganit von BUSER & GRÜTTER (1956) entsprechen, und Birnessit, der nach BRICKER (1965) mit dem 7 Å-Manganit von BUSER & GRÜTTER identisch ist, tritt röntgenographisch in 2 Formen als „2- und 4-Linien“-Birnessit (CRONAN & TOOMS) auf.

Die Oxidationsstufe des Mn ist im Birnessit höher als im Todorokit. Das Überwiegen von Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) in den fossilen Knollen weist möglicherweise darauf hin, daß Mn auch ursprünglich in der höheren Oxidationsstufe, also in Form des metastabilen Birnessit vorgelegen haben könnte. Nach BARNES (1967) und CRONAN & TOOMS besteht für die mineralogische Zusammensetzung der rezenten Knollen folgende Tiefenabhängigkeit: Birnessit mit der höheren Oxidationsstufe bildet sich bevorzugt in geringeren Meerestiefen bei oxidierenden Bedingungen; dort besteht dann auch die Möglichkeit des Einbaus von Ni in fester Lösung in $\delta\text{-MnO}_2$ (BURNS & FYFE 1967, S. 281).

Neben der Wassertiefe beeinflussen aber offensichtlich noch andere Faktoren, wie z. B. das Elementangebot und damit die Entfernung vom Liefergebiet und die Art des Nebengesteins, die Menge an aktiven organischen Substanzen (z. B. Humussäuren) im Meerwasser (PRICE 1967, S. 527 f.) die chemische Zusammensetzung der Knollen. MERO (1956, S. 222) führt nicht weniger als 15 verschiedene physikalische und chemische Einflußgrößen an, die sich auf die Zusammensetzung der Knollen auswirken können.

Zusammenfassend kann aus dem Vergleich zwischen den rezenten und fossilen Knollen bzw. Krusten für den Entstehungsraum der jurassischen Vorkommen der Nördlichen Kalkalpen eher auf verhältnismäßig geringe Wassertiefen, die denen des Blake Plateau (200–1000 m) oder zentral-pazifischer Seamounts entsprochen haben mögen, als auf Tiefsee-Bedingungen geschlossen werden.

WENDT (1970, S. 445) leitet aus den Spuren einer Bohralgenfauna in den fossilen Knollen und Krusten ebenfalls geringe Wassertiefen ab, die denen des tieferen Litorals (50–100 m) entsprochen haben sollten.

Untersuchungen über die Wachstums-Geschwindigkeit von Manganknollen beruhen meist auf radiometrischen Altersdatierungen einzelner Schalen (z. B. BENDER et al. 1966). Die bisher vorliegenden Angaben, die zwischen den Extremwerten 3 mm/10⁶ Jahren für Tiefsee-Knollen (BENDER et al. 1966, S. 326) und 10 cm/100 Jahren für Umkrustungen auf Wrackteilen (MERO 1965, S. 154) im Flachmeer-Bereich schwanken, lassen den Schluß zu, daß es keine einheitlichen Wachstumsraten für Knollen gibt. Knollen auf dem Kontinentalabhang und in Gebieten mit geringer

Wasserbedeckung wachsen mit 1–100 cm in 1000 Jahren (KERL 1970, S. 9) sehr viel rascher als in den Tiefsee-Bereichen. Aus dem Auftreten karbonatischer Schalen in den fossilen Knollen des alpinen Jura und ihrer auf Flachmeer-Bereiche hindeutenden chemischen und mineralogischen Zusammensetzung läßt sich eine Wachstumsrate von wenigstens 1 cm/1000 Jahren ableiten. Aufgrund der Lebensdauer der Foraminiferen-Besiedlung der Knollen errechnete WENDT (1970, S. 444) mit 6 bis 20 cm/1000 Jahren Wachstumsgeschwindigkeiten ähnlicher Größenordnung.

Das Fehlen von kosmischen Kügelchen in den untersuchten fossilen Knollen, im Gegensatz zu der Häufigkeit dieser Gebilde in einigen rezenten Mangan-Knollen der Tiefsee (JEDWAB 1970), könnte ebenfalls durch größere Wachstumsgeschwindigkeiten von Flachseeknollen erklärt werden.

Einen deutlichen Hinweis auf die Wachstums-Geschwindigkeit, die größer als bei Tiefsee-Knollen gewesen sein sollte, liefert der in einer jurassischen Knolle festgestellte, sehr geringe Gehalt an Metallen der Seltenen Erden (Tab. 2).

Bildungsbedingungen

Die bisher kaum beachtete Calcitführung der Knollen und Krusten in den Rotkalken ermöglicht eine Interpretation ihres zeitlichen und genetischen Verhältnisses zur Subsolution (HOLLMANN 1962, 1964) im Nebengestein. Subsolution und Krusten- bzw. Knollenbildung können keine gleichzeitigen Prozesse sein, weil die Knollenbildung mit Calcitfällung verbunden ist; die Mn- und Fe-Mineraie können deshalb auch keine Lösungsrelikte sein, wie häufig angenommen (z. B. FABRICIUS 1968, S. 245). Auch JURGAN (1967, S. 48) hat bekräftigt, daß Subsolution und Krustenbildung voneinander zu trennen sind: während Korrosionsmarken das Ergebnis der Subsolution sind, hat die Krustenbildung eine ausgesprochen konservierende Wirkung. Ein enger zeitlicher und genetischer Zusammenhang ist eher zwischen submariner Zementation („hard-bottom“-Bildung) des karbonatischen Sediments und der Karbonatfällung in Krusten und Knollen zu erwarten.

FISCHER & GARRISON (1967) und GARRISON & FISCHER (1969) setzen als Bedingungen für submarine Lithifizierung geringe oder fehlende Sedimentation und langanhaltende Lösungs- und Fällungsprozesse an der Sediment-Wasser-Grenze voraus. Rezente Beispiele submariner Verfestigung finden sich in Meerestiefen von 200–3500 m; charakteristisch für diese Vorkommen ist die Assoziation von verfestigtem Sediment und Mn-Krusten, wie sie GARRISON & FISCHER (1969, S. 29) aus 280–440 m Wassertiefe vor Barbados und PRATT & MCFARLIN (1966, S. 1081) vom Blake Plateau vor Florida beschrieben haben.

Bei der Entstehung der Mn–Fe-Knollen des alpinen Jura müssen Bedingungen geherrscht haben, die zumindest zeitweise die gemeinsame Fällung von CaCO_3 , FeOOH und Mn-Oxiden ermöglicht haben. Auslösende

Faktoren für die Bildung karbonatreicher Mn—Fe-führender Knollen und Krusten können aufeinander treffende Meeresströmungen gewesen sein, die sich in ihrer Temperatur, ihrem Sauerstoff- und Kohlendioxid-Gehalt stark unterscheiden.

Bodenströmungen, die zum laufenden Nachschub von Fe und Mn ohnehin notwendig sind, erreichen z. B. im Bereich des knollenführenden Blake Plateaus Geschwindigkeiten bis zu 30 cm/sec (PRATT & MCFARLIN 1966, S. 1081); auch von Seamounts im Pazifik sind derartige Strömungen bekannt (MILLIMAN 1966, S. 996).

Als rezentcs Vergleichsmodell für die fossilen Fe—Mn-führenden Knollen und Krusten des alpinen Jura bietet sich das karbonatreiche Vorkommen des Blake Plateau im Atlantik vor Florida an. Als Voraussetzungen für die Entstehung von Krusten und Knollen sind dort geringe oder fehlende Sedimentation, hohes Redox-Potential und ausreichende Wasserzufuhr durch starke Strömungen (Golfstrom) gegeben. Ähnliche Bedingungen können in kontinentfernen Bereichen auf Guyots oder Seamounts verwirklicht sein (MILLIMAN 1966).

Die Zufuhr von Fe und Mn kann in diesen Vorkommen auf karbonatischen Sedimenten nicht durch Transport im aufsteigenden Kompaktionsstrom unter reduzierenden Bedingungen (LYNN & BONATTI 1965) erklärt werden. Die Rotkalke und die weißen Riffkalke, die meist die Unterlage bilden, zeigen oxidierende Bedingungen an, die über einen sehr langen Zeitraum unverändert erhalten blieben. Anders als bei vielen rezenten Tiefsee-Knollen auf tonigen Sedimenten fehlen zumindest bei den nordalpinen jurassischen Vorkommen bisher alle Hinweise auf submarinen Vulkanismus und vulkanische Gesteine, die als Mn-Lieferanten in Anspruch genommen werden könnten (BONATTI & NAYUDU 1965). Für die Bildung der Mn-führenden Fe-Pisolithe W-Siziliens macht JENKYNs (1970) die lokale Zufuhr hydrothermalcr Lösungen verantwortlich.

Ein von CHENEY & VREDENBURGH (1968) vermuteter diagenetischer Bildungsprozeß für Mn-reiche Knollen läßt sich im vorliegenden Falle ebenfalls nicht anwenden, weil in den Knollen Fe und Mn etwa in gleicher Menge vorkommen und sulfidische Fe-Mineralc im Nebengestein vollständig fehlen.

Einen mikrobiologischen Mechanismus der Knollenbildung halten unter anderem EHRLICH (1963) und ZAJIK (1969) für wahrscheinlich. Es ist denkbar, daß die Mn-anreichernden Bakterien, deren Nachweis EHRLICH auf rezenten Knollen gelungen ist, einem CaCO_3 -gesättigtem Meerwasser auch CO_2 entziehen bzw. seine Alkalinität erhöhen und damit das Wachstum eines von den rezenten Ozeanböden bisher nicht bekannten karbonatreichen Typs von Fe—Mn-Anreicherungen auslösen können.

Das Mn-Fe-Angebot im gesamten Ablagerungsraum muß allerdings stark erhöht gewesen sein: die optimale Entwicklung der oxidischen Knollen und Krusten im Unteren Jura fällt zeitlich mit der Entstehung von

schichtigen karbonatischen und silikatischen Mn-Fe-Anreicherungen zusammen, die in der „Manganschiefer“-Serie (Toarcium) der Allgäu-Schichten bis zur Bauwürdigkeit konzentriert sein können.

Literatur

- AUDLEY-CHARLES, M. G.: A geochemical study of cretaceous ferromanganiferous sedimentary rocks from Timor. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1153—1173, 1965.
- BARNES, S. S.: Minor element distribution of ferromanganese nodules. — *Science*, **157**, 63—65, 1967.
- BENDER, M. L., KU, T.-L. & BROECKER, W. S.: Manganese nodules: their evolution. — *Science*, **151**, 325—328, 1966.
- BERNER, R. A.: Goethite stability and the origin of red beds. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 267—273, 1969.
- BONATTI, E. & NAYUDU, Y. R.: The origin of manganese nodules on the ocean floor. — *Amer. J. Sci.*, **263**, 17—39, 1965.
- BRICKER, O.: Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25° C and one atmosphere total pressure. — *Amer. Miner.*, **50**, 1296—1354, 1965.
- BURNS, R. G. & FYFE, W. S.: Crystal-field theory and the geochemistry of transition elements. — [In:] P. H. ABELSON (Edit.): *Researches in geochemistry*, **2**, 259—285, New York (Wiley) 1967.
- BUSER, W. & GRÜTTER, A.: Über die Natur der Manganknollen. — *Schweiz. min. petr. Mitt.*, **36**, 49—62, 1956.
- CHENEY, E. S. & VREDENBURGH, L. D.: The role of iron sulfides in the diagenetic formation of iron-poor manganese nodules. — *J. sed. Petrol.*, **38**, 1363—1365, 1968.
- CRONAN, D. S. & TOOMS, J. S.: The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. — *Deep-Sea Res.*, **16**, 335—359, 1969.
- EHRlich, H. L.: Bacteriology of manganese nodules. — *Appl. Microbiol.*, **11**, 15—19, 1963.
- EL WAKEEL, S. K. & RILEY, J. P.: Chemical and mineralogical studies of fossil red clays from Timor. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 260—265, 1961.
- FABRICIUS, F.: Beckensedimentation und Riffbildung an der Wende Trias/Jura in den Bayerisch-Tiroler Kalkalpen. — *Intern. Sediment. Petrogr. Ser.*, **9**, Leiden (Brill) 1966.
- Calcareous sea bottoms of the Raetian and Lower Jurassic sea from the west part of the Northern Calcareous Alps. — [In:] G. MÜLLER & G. M. FRIEDMAN (Edit.): *Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe*. — 240—249, Berlin (Springer) 1968.
- FISCHER, A. G. & GARRISON, R. E.: Carbonate lithification on the sea floor. — *J. Geol.*, **75**, 488—496, 1967.
- FRIEDRICH, G.: Die Manganerzkonkretionen auf den Ozean-Böden mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Pazifischen Ozean. — *Schr. Ges. dt. Metallhütt.-Bergl.*, **22**, 67—80, 1969.
- FRIEDRICH, G.; ROSNER, B. & DEMIRSOY, S.: Erzmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an Manganerzkonkretionen aus dem pazifischen Ozean. — *Mineral. Deposita (Berl.)*, **4**, 298—307, 1969.

- GARRISON, R. E.: Jurassic and early Cretaceous sedimentation in the Unken Valley area, Austria. — Diss. Univ. Princeton, 1964.
- GARRISON, R. E. & FISCHER, A. G.: Deep-water limestones and radiolarites of the Alpine Jurassic. — [In:] G. M. FRIEDMAN (Edit.): Depositional environments in carbonate rocks. — Soc. econ. Paleontolog. Mineralog. spec. Publ., 14, 20—56, 1969.
- GÜMBEL, C. W.: Geognostische Beschreibung des Bayerischen Alpengebirges und seines Vorlandes. — Gotha (Perthes) 1861.
- HALLAM, A.: Sedimentology and paleogeographic significance of certain red limestones and associated beds in the lias of the Alpine region. — Scott. J. Geol., 3, 195—220, 1967.
- HOLLMANN, R.: Über Subsolution und die „Knollenkalke“ des Calcare Ammonitico Rosso Superiore im Monte Baldo. — N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 1962, 163—179, 1962.
- Subsolutions-Fragmente. — N. Jb. Geol. Paläont. Abh., 119, 22—82, 1964.
- JEDWAB, J.: Les sphérules cosmiques dans les nodules de manganèse. — Geochimica cosmochim. Acta, 34, 447—457, 1970.
- JENKYN, H. C.: Fossil manganese nodules from Sicily. — Nature, 216, 673—674, 1967.
- Submarine volcanism and the Toarcian iron pisolites of western Sicily. — Eclogae geol. Helv., 63, 549—572, 1970.
- JURGAN, H.: Genese und Fazies von Lias-Sedimenten in den Berchtesgadener Alpen. — 122 S., Diss. Techn. Univ. Berlin, 1967.
- Sedimentologie des Lias der Berchtesgadener Kalkalpen. — Geol. Rdsch., 58, 464—501, 1969.
- KERL, J. F.: Eigenschaften, Vorkommen und Entstehung von nickel-, kupfer- und kobalthaltigen Manganknollen des Meeresbodens. — Erzmetall, 23, 1—10, 1970.
- KRAUSKOPF, K. B.: Separation of manganese from iron in sedimentary processes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 61—84, 1957.
- LJUNGGREN, P.: Some data concerning the formation of manganiferous and ferriferous bogores. — Geol. Fören. Förhandl., 75, 277—297.
- LYNN, D. C. & BONATTI, E.: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. — Marine Geol., 3, 457—474.
- McFARLIN, P. F.: Aragonite vein fillings in marine manganese nodules. — J. sed. Petrol., 37, 68—72, 1967.
- MERO, J. L.: The mineral resources of the sea. — Amsterdam (Elsevier) 1965.
- MILLIMAN, J. D.: Submarine lithification of carbonate sediments. — Science, 153, 994—997.
- MOLENGRAAFF, G. A. F.: On the occurrence of nodules of manganese in mesozoic deep-sea deposits from Borneo, Timor, and Rotti, their significance and mode of formation. — Proc. roy. Acad. Sci. Amsterdam, 18, 415—430, 1915.
- On manganese nodules in mesozoic deep-sea deposits of Dutch Timor. — Proc. roy. Acad. Sci. Amsterdam, 23, 997—1012, 1922.
- PRATT, R. M. & McFARLIN, P. F.: Manganese pavements on the Blake Plateau. — Science, 151, 1080—1082, 1966.

- PRICE, N. B.: Some geochemical observations on manganese-iron oxide nodules from different depth environments. — *Marine Geol.*, 5, 511—538, 1967.
- SCHLAGER, M.: Bericht 1966 über geologische Arbeiten auf Blatt Hallein (94). — *Verh. geol. Bundesanst. Wien*, 1967, A 39—42, 1968.
- SCHWARZ, F.: Die Mn—Fe-Lagerstätte Blaa Alm, Alt-Aussee. — *Berg- u. hüttenmänn. Jb.*, 86, 74—75, 1938.
- SOREM, R. K.: Manganese nodules: nature and significance of internal structure. — *Econ. Geol.*, 62, 141—147, 1967.
- WENDT, J.: Stratigraphisch-paläontologische Untersuchungen im Dogger West-sizilien. — *Boll. Soc. paleont. Ital.*, 2, 57—145, 1964.
- Stratigraphie und Paläogeographie des Roten Jurakalks im Sonnwendgebirge (Tirol, Österreich). — *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 132, 219—238, 1969 a.
 - Foraminiferen-„Riffe“ im Karnischen Kalk des Feuerkogels (Steiermark, Österreich). — *Paläont. Z.*, 43, 177—193, 1969 b.
 - Stratigraphische Kondensation in triadischen und jurassischen Cephalopodenkalken der Tethys. — *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 1970, 433—448, 1970.
- ZAJIK, J. E.: *Microbial biogeochemistry*. — New York (Academic Press) 1969.

Bei FR. LOTZE eingegangen am 18. August 1970.

Anschrift des Verfassers:

Dr. K. GERMANN, Geologisch-Paläontologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Freie Universität Berlin, 1 Berlin 33, Wichernstraße 16.