

Mineralparagenesen und Metallgehalte der „Manganschiefer“ (unteres Toarcian) in den Allgäu-Schichten der Allgäuer und Lechtaler Alpen

Von

Klaus Germann, Berlin und Franz Waldvogel †

Mit 10 Abbildungen und 4 Tabellen im Text und auf 2 Beilagen

Zusammenfassung: Über Mineralogie und Geochemie der „Manganschiefer“ (unteres Toarcian), einem lithologischen Leithorizont in den Allgäu-Schichten der westlichen Ostalpen, sind bisher nur wenige widersprüchliche und lückenhafte Angaben bekannt geworden.

Die vorliegende Untersuchung beruht auf der mineralogischen und chemischen Analyse von ca. 160 Proben, die aus 30 verschiedenen Profilen entnommen wurden. Die Mn und Fe führende Serie (Mächtigkeiten zwischen 5 und 40 m) setzt sich aus wechselnden Anteilen von siltreichen Mergelsteinen, Tonmergelsteinen und Schieferonsteinen zusammen. Die höchsten Metallgehalte sind in feinschichtigen pelitischen und arenitischen Mergelsteinen konzentriert, die im tieferen Teil der Serie eine Faziesentwicklung einleiten, die mit zunehmenden C_{org} - und Sulfid-Gehalten an-aerobe Sedimentationsbedingungen anzeigt. Klastische Einschaltungen deuten eher auf einen Ablagerungsraum in flachen Schelfbereichen als in tieferen landfernen Becken hin.

Neben geringen Mengen von Mn-Oxiden in der Verwitterungskruste, ließen sich als primäre Mn-Erzminerale ausschließlich Ca-Mn-Fe-Mg-Karbonate nachweisen, die bevorzugt die Zusammensetzung $Ca_{35}Mn_{50}(Fe,Mg)_{15}$ besitzen. Die Mischkarbonate sind durch unmittelbare Ausfällung bzw. durch frühdiagenetische Verdrängung von calcitischen Organismenhartteilen entstanden. Als vorherrschende Fe-Minerale sind Mangano-Siderit ($Mn_{50}Fe_{50}$), Chamosit und Pyrit als syngenetische Bildungen nachweisbar. Die metallreichsten und häufigsten Erzmineralparagenesen sind durch die Mineralkombinationen Ca-Rhodochrosit — Chamosit und Ca-Rhodochrosit — Mangano-Siderit — Chamosit gekennzeichnet. Vom Liegenden zum Hangenden der „Manganschiefer“-Serie ist die für marin-sedimentäre Fe-Lagerstätten charakteristische Faziesfolge Karbonat — Silikat — Sulfid entwickelt; ein mittleres Mn/Fe-Verhältnis von 1,8 und das Fehlen von oolithischen Gefügen kennzeichnen jedoch wesentliche Unterschiede gegenüber dem sedimentären Normaltyp. Von den möglichen Zufuhrquellen für Mn und Fe haben vulkanogene Lösungen die größte Wahrscheinlichkeit.

Die mittleren Mn- und Fe-Gehalte der gesamten Serie betragen 6,4 % bzw. 4,5 %; Anreicherungen bis zu 30 % Mn + Fe in den zentralen und südlichen Lechtaler Alpen können wegen der ungünstigen chemischen Zusammensetzung des Erzes und der verkehrsfernen Lage derzeit nicht wirtschaftlich genutzt werden.

Summary: Mineralogy and geochemistry of the „manganese shales“ (Lower Toarcian), a distinctive lithological horizon in Jurassic marls („Allgäu-Schichten“) of the Allgäu und Lechtal Mountains (Eastern Alps) have been studied for the first time on the basis of 160 samples from 30 different localities.

The „manganese shales“ (thickness from 5 to 40 meters) are composed of a series of silty marls and shales. The content of Mn and Fe is highest in thinly laminated and massive, partly bioclastic marls which are part of a lithofacies sequence leading

from poorly oxygenated sediments to sulfide-rich black shale deposits having been laid down in stagnant areas of a comparatively shallow sea.

Apart from manganese oxides of the weathering crust, only carbonates of the system $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ with the average composition $\text{Ca}_{35}\text{Mn}_{50}(\text{Fe,Mg})_{15}$ and $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ have been detected, supposed to be primary precipitates and in parts replacement products of calcitic organic skeletons.

The manganese and iron carbonates are characteristically associated with chamosite and pyrite, the iron minerals showing the vertical sequence carbonate — silicate — sulfide typical of marine ironstone deposits. In contrast to the most frequent types of sedimentary manganese and iron deposits the ores of the „manganese shales“ exhibit an average Mn/Fe ratio close to 2, and are lacking of oolitic fabrics. Volcanogenic hydrothermal solutions seem to be the most probable source of manganese and iron in this type of mixed Mn-Fe-deposits.

The average content of Mn and Fe of the whole series is 6.4 % and 4.5 % respectively, the Mn + Fe-concentrations reaching 30 % in the southern and central parts of the Lechtal Mts. According to their unfavourable chemical composition and geographical situation these ores cannot be mined economically at present.

Vorbemerkung

Bei der Aufnahme eines Profils in Mangan-führenden Allgäu-Schichten ist der erfahrene Bergsteiger Dipl.-Geol. FRANZ WALDVOGEL im Herbst 1965 in den Allgäuer Bergen tödlich abgestürzt. Auf Anregung von Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER, Berlin, hatte er im Rahmen seiner Dissertation mit der Untersuchung kalkalpiner Manganvorkommen begonnen und als ein Ergebnis seiner äußerst sorgfältigen Geländearbeiten ein umfangreiches Probenmaterial hinterlassen.

Im Jahre 1967 wurde die Arbeit WALDVOGELS erneut aufgegriffen und seither die Probenahme abgeschlossen, die begonnene chemische Analyse fortgeführt und erweitert und durch die röntgenographische Mineralbestimmung und mikroskopische Untersuchung ergänzt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER sei für seine zahlreichen Anregungen und die stete verständnisvolle Unterstützung der Arbeit gedankt. Herr Prof. Dr. V. JACOBHAGEN, Berlin, hat durch zahlreiche Hinweise auf lohnende Aufschlüsse und die Diskussion stratigraphischer und regionalgeologischer Probleme die Untersuchung entscheidend erleichtert und beschleunigt. Herr Dr. F. C. KÖGLER, Kiel hat dankenswerterweise die Analyse des C_{org} -Gehaltes einiger Proben übernommen. Durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft und das großzügige Entgegenkommen der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, konnte von 2 Proben eine chemische Gesamtanalyse erstellt werden.

Geologischer Überblick

Die Allgäu-Schichten, eine in den westlichen Ostalpen bereichsweise mehr als 1000 Meter mächtige Folge von Kalken, tonigen Kalken und Mergel- bzw. Tonmergelsteinen unter- bis mittelmurassischen Alters, haben den Gliederungsversuchen zahlreicher Autoren lange Zeit widerstanden. Erst JACOBHAGEN (1958, 1965) gelang es, eine lithologische Unterteilung dieser Schichtfolge abzuleiten und auf dieser Basis eine Gliederung in wenigstens 3 Abteilungen (Ältere, Mittlere und Jüngere Allgäu-Schichten) aufzustellen, die für die Allgäu-Schichten zwischen Wettersteingeirge und Rhein Gültigkeit hat.

Der einzige lithologische Leithorizont in dieser Abfolge — die von GÜMBEL (1861) benannten „Manganschiefer“ der Mittleren Allgäu-Schichten (Unteres Toarcian), deren Altersstellung seit den Untersuchungen REISERS (1920) in den Vilser Alpen als gesichert gelten kann — ist erstaunlicherweise trotz seiner auffälligen Mineralisation bis heute weder mineralogisch noch chemisch eingehend untersucht worden.

Angaben zur Mineralführung der „Manganschiefer“ sind — besonders in Bezug auf die Erzminerale — spärlich und lückenhaft. Als „Manganschiefer“ werden üblicherweise „schwarze oder zimtbraune, meist kalkarme Schiefer“ (JACOBSHAGEN 1965, S. 40) bezeichnet, deren erhöhter Mangan-Gehalt sich auf Schicht- und Kluftflächen in Form eines „feinen, blauschwarz schimmernden Belags von Manganoxiden“ (SCHIDLÓWSKI 1962, S. 52) zu erkennen gibt. Neben oxidischen Mn-Mineralen („Mangansuperoxyd“ zuerst bei SCHULZE 1905, S. 12) der Verwitterungskruste sollte nach LECHNER & PLÖCHINGER (1956, S. 303) in den Vorkommen an der Eisenspitze (Lechtaler Alpen) als primäres Erzmineral „vermutlich . . . Mangankarbonat mit isomorpher Beimischung von Ca, Mg, Fe vorwiegen“.

Die wenigen quantitativen Angaben über die Metallgehalte der „Manganschiefer“ (vgl. Tab. 1) verdanken wir AMPFERER (1924, 1932), BITTERLI (1962b), JACOBSHAGEN (1965) LECHNER & PLÖCHINGER (1965) und ZACHER (1966).

Tabelle 1. Angaben über Metallgehalte und Mineralführung der „Manganschiefer“ in der Literatur.

Lokalität (Autor)	Mn (Gew.-%)	Fe	Mineralführung
Bernhardstal b. Elbigenalp; Mittel aus 13 Proben (BITTERLI 1962b, JACOBSHAGEN 1965)	0.6	4.5	keine Angaben
Vilser Alpen; Mittel aus 4 Proben (ZACHER 1966)	0.8	5.1	keine Angaben
Eisenspitze (Lechtaler A.); Mittel aus 2 Analysen (AMPFERER 1932)	19,6	5.7	keine Angaben
Dawin Alm (Lechtaler A.); Haufwerks- analyse (LECHNER & PLÖCHINGER 1956)	13-14	7-8	vermutl. Mn (Ca, Mg, Fe)-Karbonat

Das Fehlen ausreichender Informationen über Mineralogie und Chemismus der „Manganschiefer“ hat bisher auch ihre genetische Zuordnung verhindert. Die Kenntnis der Bildungsbedingungen für diesen markanten lithofaziellen Leithorizont, der zwischen den Salzburger und Vorarlberger Alpen über mehr als 200 km streichende Erstreckung zu verfolgen ist, sollte aber wichtige Beiträge zur Klärung der paläogeographischen Situation im unter-

jurassischen Ablagerungsraum und zur Systematik sedimentärer Mangan-Eisen-Lagerstätten leisten können.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein erster Überblick über Mineralführung und Metallgehalt der „Manganschiefer“ der Typuslokalitäten in den Allgäuer und Lechtaler Alpen gegeben werden. Eine zusammenfassende Darstellung der Geochemie der Mn-Fe-Vererzung im Jura der Nördlichen Kalkalpen und die ausführliche Diskussion der genetischen Probleme wird an anderer Stelle erfolgen (GERMANN 1972).

Geländebefund

Ausgehend von den zahlreichen bereits von AMPFERER (1932) kartierten und den bei JACOBSHAGEN (1965) profilmäßig erfaßten Vorkommen, wurden ca. 30 „Manganschiefer“-Profile in den Allgäuer und Lechtaler Alpen auf ihre Metallgehalte und Mineralparagenesen überprüft (Abb. 1).

Die schwache oxidische Mn-Vererzung der klassischen „Manganschiefer“ ist durch die makroskopisch erkennbare Paragenese Manganoxid (meist Pyrolusit) — Pyrit gekennzeichnet, deren ungewöhnliche Zusammensetzung, die Stabilitätsfelder von Pyrit und Pyrolusit liegen weit auseinander (vgl. KRAUSKOPF 1957, S. 67), Produkt der Verwitterung nicht-oxidischer, primärer Mn-Mineralen sein muß. Den „Schiefern“ sind cm- bis dm-mächtige Bänke von olivgrauen bis grauschwarzen karbonatreichen Mergelsteinen zwischengeschaltet, die sich durch hohes spezifisches Gewicht (bis 3.40 g/cm^3) und Reaktionsträgheit gegenüber verdünnter Salzsäure auszeichnen. Labor-messungen haben einen sehr engen Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewicht und dem Mangan-gehalt dieser Gesteine ergeben.

Die höchsten Mangan- und Eisengehalte der „Manganschiefer“-Serie sind in diesen karbonatreichen Einschaltungen konzentriert, die karbonatarmen „Schiefer“ führen dagegen nur untergeordnete Mn- und Fe-Mengen, die nicht repräsentativ für die gesamte Serie sind.

Die dünnen Bänke von Mn-Gesteinen in einer Grundmasse von blättrig zerfallenden Mergeln sind, wie auch die Erforschungsgeschichte der „Manganschiefer“ beweist, der Beobachtung und Beprobung meist nur schwer zugänglich. Mächtigkeitsangaben für die Mn-führende Folge können deshalb und wegen der allgemein ungünstigen Aufschlußverhältnisse in den Mittleren Allgäu-Schichten (JACOBSHAGEN 1965, S. 40) — von wenigen Profilen abgesehen — meist nur grobe Schätzungen sein.

Die Mächtigkeiten der Mittleren Allgäu-Schichten erreichen nach JACOBSHAGEN (1965) nur im südlichen Teil der Allgäuer Hauptmulde maximal 200 m; für den überwiegenden Teil des Verbreitungsgebiets sind nach den Mächtigkeitskarten JACOBSHAGENS zwischen 5 und 50 m normal. Die Mächtigkeit der Mn-führenden Serie (Gesteine mit Mn-Gehalten über 1 %) schwankt zwischen wenigen Metern und maximal ca. 50 m im südlichen Teil

der Allgäuer Hauptmulde. Generell entspricht die Mächtigkeitsverteilung der Mn-Serie etwa der der Mittleren Allgäu-Schichten, d. h. die maximalen Mächtigkeiten treten im Bereich des Allgäuer Troges (vgl. JACOBSHAGEN 1965, S. 71) auf.

In den geringmächtigen Profilen (z. B. zentrale und südliche Lechtaler Alpen) sind die Mn-reichen Gesteine meist zu kompakten Folgen mit Mächtigkeiten bis zu 5 m zusammengefaßt, während in den Bereichen mit großen Gesamtmächtigkeiten eine disperse Verteilung geringmächtiger Bänke überwiegt.

Gesteinstypen

Die petrographischen Eigenschaften der klassischen „Manganschiefer“ sind zuletzt von JACOBSHAGEN (1965, S. 76) zusammengestellt worden: „Es handelt sich stets um dunkle (graue, bräunliche oder schwarze), pelitische Schiefer, die Glimmerblättchen und vereinzelt Quarzkörner enthalten. Die relativ helleren Typen führen bisweilen reichlich Fukoiden. Die dunkleren können fein gebändert sein. Pyritknollen kommen vor.“

Die Analyse der Mn-Gehalte in den Gesteinen der Mittleren Allgäu-Schichten hat ergeben, daß die Mn-Führung keineswegs auf einen einzigen Gesteinstyp — die „Schiefer“ — beschränkt ist. Die Gesteine mit Mn-Gehalten um oder über 1 % können vor allem nach ihrem Karbonatgehalt und ihren Gefügeeigenschaften, wie z. B. dem Schichtungstyp, in wenigstens 10 verschiedene, auch makroskopisch unterscheidbare lithologische Typen unterteilt werden, die mit unterschiedlichen Anteilen die „Manganschiefer“-Serie aufbauen.

Den typischen „Manganschiefern“ nach bisherigem Verständnis entspricht die Gruppe der Schiefertone (mittlerer Karbonatgehalt 10,7 %) , die als undeutlich geschichtete, schiefrige bis feinschichtige, blättrig zerfallende Gesteine mit Karbonatgehalten zwischen 0 und 20 % mengenmäßig zusammen mit den pelitischen Tonmergelsteinen (Karbonatgehalte zwischen 15 und 40 %, im Mittel 28,4 %) überwiegen. Von den massigen bis feinschichtigen Tonmergelsteinen hebt sich die karbonatreichere Gruppe der pelitischen Mergelsteine und Kalkmergelsteine (mittlerer Karbonatgehalt 52,0 %) ab, die im untersuchten Probenmaterial am häufigsten vertreten ist. Untergeordnet finden sich Kalke mit stark variierenden SiO_2 - (Kieselkalke) und niedrigen Tongehalten (tonige Kalksteine) in der „Manganschiefer“-Serie.

Die „Manganschiefer“-Serie zeigt eine an Karbonatgehalt und Gesteinsfarbe erkennbare Grobgliederung, die mit geringen Einschränkungen für den größten Teil der untersuchten Profile Gültigkeit hat. Während an der Basis helle Mergelkalke und karbonatarmer Kieselkalke überwiegen, nehmen nach dem Hangenden die Gehalte an säureunlöslichem Detritus bis zu einer Folge von schwarz gefärbten, karbonatarmen Tonmergelsteinen zu, die den hangenden Abschluß der „Manganschiefer“-Serie bilden. Mn-reiche Mergelsteine

treten zwischen den liegenden hellen Mergel- und Kieselkalken und den hangenden dunklen Tonmergelsteinen und Schiefertonssteinen als bank- oder paketweise Einschaltungen in braunen und dunkelgrauen Tonmergelsteinen auf.

Bereits JACOBSHAGEN (1965, S. 76 f) unterscheidet mit „Bitumen“- bzw. „Manganschiefern“ zwei Typen von „Mergelschiefern“ in den Mittleren Allgäu-Schichten, die in ihrer Fazies weitgehend übereinstimmen und „oft in vielfachem Wechsel übereinander“ liegen. Den „Bitumenschiefern“ dürften die in den höheren Profilbereichen überwiegenden schwarzen Tonmergelsteine, und den „Manganschiefern“ die darunter liegenden braunen und grauen Tonmergelsteine entsprechen.

Die dunkle Farbe der „Manganschiefer“ ist häufig auf die hohen Mn-Gehalte zurückgeführt worden. Das Vorherrschen von ungefärbten Mn-Karbonaten in den Mn-führenden Gesteinen macht aber deutlich, daß ein derartiger Zusammenhang nicht bestehen kann (vgl. BITTERLI 1962a). Lediglich die geringen Anteile von Mn-Oxiden, die als Verwitterungsprodukte in millimeterdünnen schwarzen Krusten die Gesteine überziehen, können zu einer oberflächlichen Dunkelfärbung führen.

Den Anregungen BITTERLIS (1962a, b) folgend, wurde der Schwärzungsgrad der Mn-führenden Gesteine mit einer Rock Color Chart bestimmt, um mögliche Zusammenhänge zwischen der Gesteinsfarbe, dem Fe-Gehalt, dem Anteil an HCl-unlöslichen Bestandteilen und dem Kohlenstoffgehalt zu überprüfen.

Zwischen Mangan- und Eisengehalten bzw. dem Anteil an HCl-unlöslichen Bestandteilen und der Gesteinsfarbe (Grauwert) besteht kein erkennbarer Zusammenhang. Es liegt deshalb nahe, die Gesteins-„Schwärze“ mit BITTERLI (1962a) vorrangig auf die Menge an organischem Kohlenstoff zurückzuführen. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den „Manganschiefern“ (32 Analysen, 13 aus JACOBSHAGEN 1965, S. 42) schwanken zwischen 4,4 und 0,10 % bei einem Mittelwert von 0,88 %, wobei die schwarzen karbonatarmen „Schiefer“ die höchsten Gehalte ergaben. Die C_{org} -Gehalte der gesamten „Manganschiefer“-Serie liegen damit im Mittel erheblich unter den Gehalten (3 %), die von VINE & TOURTELOT (1970, S. 257) für den „average black shale“ ermittelt wurden, lediglich die schwarzen Tonmergelsteine wären hierzu zu rechnen.

Neben dem Kohlenstoff-Gehalt verstärkt in den schwarz gefärbten Gesteinen offensichtlich auch der in größerer Menge (bis über 10 %) enthaltene feinkristalline Pyrit die dunklen Farbtöne.

Die Mangan- und Eisengehalte sind in den einzelnen Gesteinstypen in unterschiedlicher Größenordnung vertreten. Während in den Schiefertonssteinen Mn-Gehalte von 5 % selten überschritten werden, ist die überwiegende Menge des Mn mit Gehalten bis zu 22 % in den Mergelsteinen konzentriert, von denen 3 Typen zu unterscheiden sind (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Typen Mn-reicher Mergelsteine.

		Karbonat	Mn (Gew.-%/0)	Fe
A.	Feinschichtiger, blättrig zerfallender pelitischer Mergelstein	49,5	10,0	5,8
B.	Massiger, grobbankiger pelitischer Mergelstein	50,5	11,4	8,2
C.	Bankiger arenitischer Mergelstein	56,4	5,6	2,9

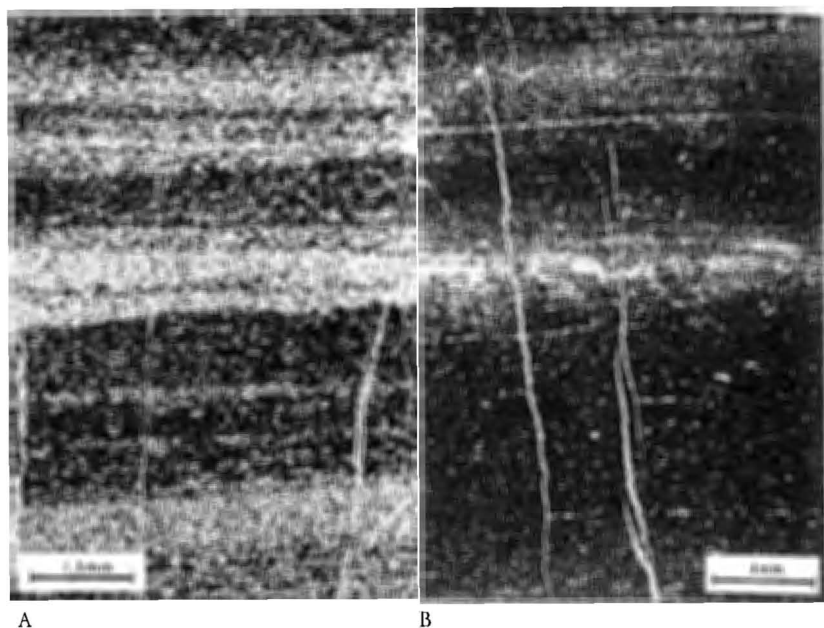


Abb. 2. A: Feinschichtiger siltiger Mergelstein, Typ A (Mn 4,5 ‰, Fe 2,7 ‰). „Manganschiefer“, Bernhardstal b. Elbigenalp, Allgäuer A.; Dünnschliff.

B: Undeutlich feinschichtiger Mergelstein, Übergang zu Typ B (Mn 17,0 ‰, Fe 11,7 ‰). „Manganschiefer“, Bernhardstal b. Elbigenalp, Allgäuer A.; Dünnschliff.

Typ A (Abb. 2A u. B) ist durch Feinschichtung im μm - bis mm-Bereich gekennzeichnet: helle, karbonatreiche z. T. psammitische Lagen wechsellagern mit dunklen ton- und bitumenreichen mit hohem Silt- und Pyrit-Anteil. In den psammitischen Lagen überwiegen Echinodermenbruchstücke und klastische grobkristalline Karbonataggregate unklarer Herkunft; untergeordnet treten figurierter Organodetritus in Form von calcitisierten Radiolarien und Schwammnadeln, Foraminiferen (häufig mit phosphatisierten Schalen) und mikritische

Intraklaste auf. Lokal, häufig nahe der Basis der Mn-führenden Serie nimmt in den sandigen Feinschichten der Anteil an klastischem Quarz und Silikaten bis auf nahe 50 % zu; identifiziert wurden neben überwiegend Quarz, Plagioklase unterschiedlichen Verwitterungsgrades, Hornblende, Chlorit, Muskovit und Biotit mit Korngrößen bis zu 0,15 mm. Quarz, Hellglimmer und Plagioklase sind auch die häufigsten silikatischen Komponenten in der Silt- und Feinsand-Fraktion der dunklen Feinschichten. In der tonigen Fraktion überwiegen glimmerähnliche Minerale („Illit“). Der Hell-Dunkel-Charakter der Feinschichtung wird durch das gehäufte Auftreten von „Himbeerpyrit“ in den dunklen Lagen noch zusätzlich betont.

MÜLLER & BLASCHKE (1969a, b) konnten zeigen, daß die karbonatreichen Lagen des faziell ähnlichen süddeutschen Posidonienschiefers ebenso wie bei Sedimenten des Schwarzen Meeres fast ausschließlich aus Coccolithen bestehen. Die Untersuchung der kalklutitischen Bereiche in den feinschichtigen Mn-Mergelsteinen mit dem Rasterelektronenmikroskop hat keinen Hinweis auf einen möglicherweise organischen Ursprung des mikrokristallinen Kalkschlammes erbracht.

In Typ B, der im Mittel die höchsten Mn- und Fe-Gehalte aufweist, ist die in etwa gleicher Menge wie im Typ A enthaltene silikatische Ton- und Siltkomponente gleichmäßig in einer mikrosparitischen karbonatischen Grundmasse (Korngröße um 0,01 mm) verteilt. Die in diesem Gesteinstyp gelegentlich anzutreffenden Wühlgefüge deuten an, daß im Gegensatz zu Typ A regeres Bodenleben die Entstehung bzw. Erhaltung von Feinschichtung verhindert hat.

In Typ C (Abb. 3A) sind ton- und siltführende Biointramikrite und Biosparite zusammengefaßt, deren biogene Komponenten (0,1—1,5 mm) überwiegend von Echinodermenschill repräsentiert werden, untergeordnet finden sich Bruchstücke von Schwammnadeln, Mollusken- und Brachiopodenschalen und Foraminiferen. Die gut gerundeten Intraklaste setzen sich überwiegend aus tonarmen Kalklutiten und Biomikriten zusammen; daneben treten als Besonderheit Bruchstücke von chamositreichen Gesteinen auf. Der Anteil von silikatischem Detritus in der Sand-Fraktion ist allgemein niedriger ($<1\%$) als in den Typen A und B.

Alle drei Mn-reichen Gesteinstypen sind durch vielfältige Übergänge miteinander verbunden.

Ablagerungsbedingungen

In der Grobgliederung der „Manganschiefer“-Serie ist eine lithofazielle Entwicklungstendenz angedeutet, die von Mn-armen, karbonat- und kiesel-säure-reichen Gesteinen mit geringen C_{org} - und Sulfid-Gehalten über feinschichtige Mn-reiche Mergelsteine zu kohlenstoff- und sulfidreichen „Schwarzschiefern“ führt und damit die Faziesfolge in einem Sedimentationsraum mit zunehmend anaeroben Bedingungen repräsentiert. Eine dieser vertikalen entsprechende laterale Faziesentwicklung läßt sich wegen des Fehlens von

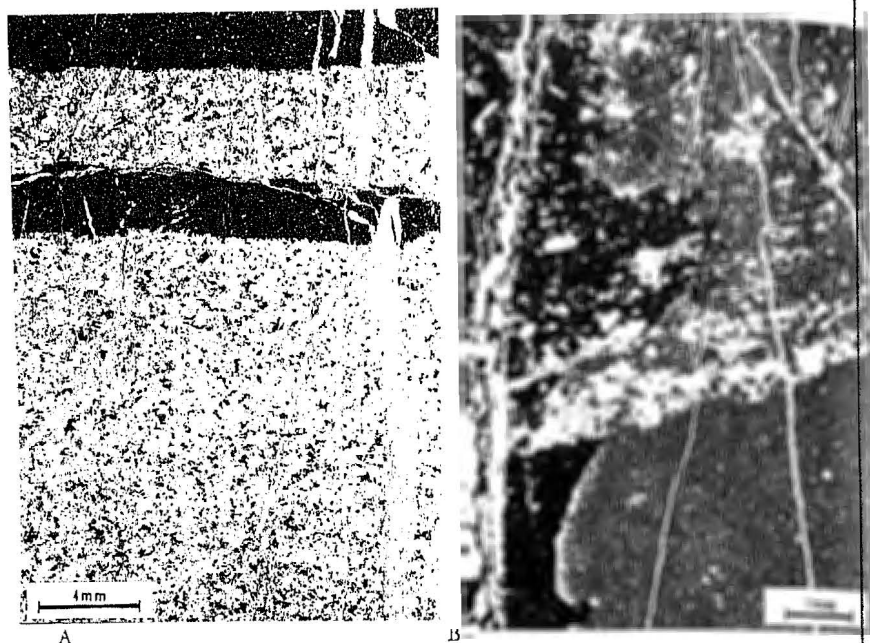


Abb. 3. A: Echinodermenspatkalk mit tonigen Feinschichten, Typ C (Mn 8,3 %, Fe 4,2 %). „Manganschiefer“, Bernhardstal b. Elbigenalp, Allgäuer A.; Dünnschliff. B: Pyrolusit (schwarz) als Verwitterungsprodukt verdrängt Ca-rhodochrositischen tonigen Biomikrit von einer Kluft aus (Mn 15,2 %, Fe 3,7 %). „Manganschiefer“, Bernhardstal b. Elbigenalp, Allgäuer A.; Dünnschliff.

eindeutigen Bezugshorizonten bisher nicht nachweisen. Eine derartige, auf zunehmend anaerobe Bedingungen bzw. Vertiefung des Ablagerungsraumes hinweisende Faziesentwicklung scheint für Sedimentfolgen an der Wende Domerian—Toarcian in Westeuropa charakteristisch zu sein (HALLAM 1967a, S. 428). HALLAM hält für diesen Zeitraum einen eustatischen Meeresspiegelanstieg für wahrscheinlich, der zu einer weltweiten Transgression im unteren Toarcian geführt haben soll.

Die Mn-reichen Lithofazies-Typen ermöglichen eine Interpretation der Ablagerungsbedingungen im Zeitraum der „Manganschiefer“-Sedimentation. Die Millimeter-Feinschichtung des häufigsten Mn-Gesteintyps ist ein gemeinsames Merkmal aller karbonatischen Mn-Vorkommen in den Ostalpen. Mit HALLAM (1967a, S. 433) wird man diesen Schichtungstyp, der die starken fazialen Anklänge an die süd- und norddeutschen Posidonienschiefer (EINSELE & MOSEBACH 1955, SCHMITZ 1968) unterstreicht, auf einen jahreszeitlichen Sedimentationsrhythmus zurückführen müssen. Die Seltenheit von epi- und vor allem endobenthonischen Organismen und die daraus resultierende ausgezeichnete Erhaltung der Feinschichtung sind Merkmale, die auf

Ablagerung unter weitgehend anaeroben Bedingungen hinweisen. Aus dem hohen Silt- und Sandanteil und der lagenweisen Einschaltung von Echinodermenschutt muß allerdings abgeleitet werden, daß die reduzierenden Bedingungen zumindest kurzzeitig durch stärkere Wasserzirkulation gemildert oder aufgehoben werden konnten.

Der Nachweis der Zufuhr von grobkörnigem terrigem Detritus in den Mittleren Allgäu-Schichten beschränkte sich bisher auf Funde von „Glimmerblättchen und vereinzelt Quarzkörnern“ (JACOBSHAGEN 1965, S. 76). Neuerdings hat HELMCKE (1969, S. 64 f.) in der Fazies der „Ziegelrot-Serie“ (HUCKRIEDE 1956, 1959) quarzsandreiche Mergelkalke aufgefunden, für die er — im Gegensatz zu bisher herrschenden Vorstellungen — die Einschüttung aus einem Liefergebiet im S oder SW des Ablagerungsraumes wahrscheinlich machen kann.

Mergelsteine mit Anteilen von silikatischem Detritus im Grobsilt- und Feinsand-Bereich bis 20 % sind auch an der Zusammensetzung der Normalfazies der Mn-führenden Mittleren Allgäu-Schichten beteiligt. Karbonatreiche siltige Tonsteine und schwach sandige Siltsteine finden sich nicht nur in Mn-reichen Gesteinen nahe dem Kalkalpen-Südrand (südliche Lechtaler Alpen), sondern auch in den südlichen Allgäuer Alpen (z. B. im Bernhardstal bei Elbigenalp) im Bereich der größten Sedimentmächtigkeiten des Allgäu-Außerferner-Troges.

Im Bereich der Eisenspitze sind am Kalkalpen-Südrand Kalkrudite mit polymikten Komponenten bis zu Metergröße abgelagert worden, die z. B. am Mn-Vorkommen Schafliager (unterhalb der Dawinscharte) vorwiegend an der Basis der „Manganschiefer“-Serie auftreten. Nach HUCKRIEDE (1959) kann „das Hochgebiet, das die Blöcke und Gerölle lieferte, . . . nur im Süden . . . in den heutigen Zentralalpen gelegen haben“. Zusammen mit den ruditischen Sedimenten kommen auch sandige Einschaltungen mit hohem Anteil an silikatischem Detritus vor.

Schwach sandige Siltsteine mit weitgehend frischen Plagioklasen zeigen einen relativ kurzen Transportweg und merkliche Wasserbewegung im Sedimentationsraum an. In den tieferen Teilen des „Manganschiefer“-Profils, in denen die höchsten Mn- und Fe-Gehalte auftreten, sind diese Bedingungen zumindest zeitweise verwirklicht gewesen. Die gut sortierten Echinodermen- und Intraklast-Kalke der Mn-führenden Serie sind ebenfalls kennzeichnend für Ablagerungsbedingungen, die eher für flache Schelfbereiche als für „küstenfernere Stillwasser-Bereiche eines mehr offenen Meeres“ (JACOBSHAGEN 1965, S. 77) mit anhaltender Stagnation zeugen. Erst mit der „Schwarzschiefer“-Sedimentation, mit der die Mn-Anreicherung abschließt, scheint die Zufuhr an gröberklastischem Material ein Minimum zu erreichen.

Die Entwicklung von anaeroben Sedimentationsräumen in flachen offenen Schelfmeeren ist nach den Untersuchungen von BITTERLI (1963), HALLAM (1967b) und KREBS (1969) keineswegs ungewöhnlich und in der geologischen Vergangenheit häufig verwirklicht gewesen. Auch die weitverbreiteten Bitumenschiefer des unteren Toarcian in Nordwesteuropa (Posidonienschiefer, „schistes cartons“, „jet rock“) verdanken nach HALLAM ihre Entstehung derartigen stagnierenden Flachwasser-

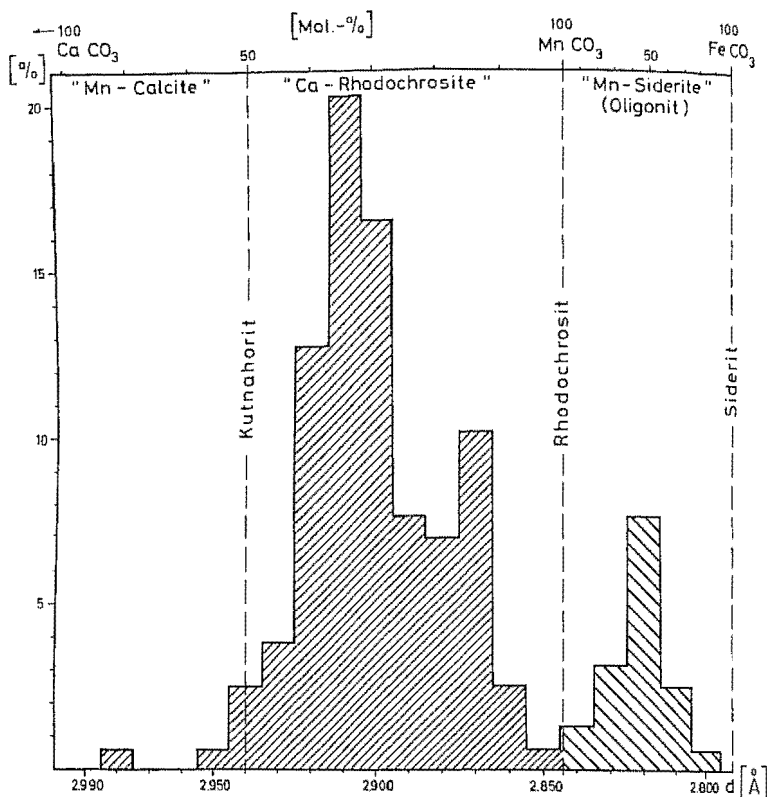


Abb. 4. Häufigkeitsverteilung der 104-Interferenzen von 160 Mn-Karbonat-führenden Proben der „Manganschiefer“.

bereichen, in denen sich unterhalb der Reichweite des Seegangs zeitweilig reduzierende Bedingungen entwickeln konnten. Bitumenschiefer dieses Faziestyps kennzeichnen meist Wendepunkte in der paläogeographischen Entwicklung (BITTERLI 1963) und finden sich daher häufig an der Basis transgressiver Serien (KREBS 1969).

Mineralbestand

Die Analyse des Mineralbestands der „Manganschiefer“ ist durch die Feinkörnigkeit der Mn-Fe-führenden Minerale erschwert. Neben den mikroskopischen Untersuchungsmethoden im Durch- und Auflicht mußte deshalb in überwiegenderem Maße von röntgendiffraktometrischen Verfahren Gebrauch gemacht werden; die Aufnahmen erfolgten ausschließlich mit FeK α -Strahlung.

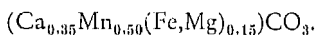
Mangan-Mineralie

Durch röntgenographische und erzmikroskopische Untersuchungen an den Gesteinen der „Manganschiefer“-Serie ließen sich neben geringen Mengen

von Mn-Oxiden (überwiegend Pyrolusit) in der Verwitterungskruste (vgl. Abb. 3B) als primäre Erzminerale ausschließlich Ca-Mn-Fe-Mg-Karbonate nachweisen. Es bestätigte sich also auch hier die Beobachtung BITTERLIS (1962b, S. 411) an altersgleichen bituminösen Gesteinen der Chiemgauer Alpen, daß Mangan „eben nicht als Pyrolusit (MnO_2)“ — wie bisher allgemein angenommen — „sondern meist als Rhodochrosit (MnCO_3) vorliegt“. In Vorkommen des Berchtesgadener Gebietes hatte bereits GRUSS (1958) den Nachweis von Mangankarbonaten erbracht.

In den chemischen Analysen der Gesteine der „Manganschiefer“-Serie zeichnet sich bereits die sehr variable Zusammensetzung der Karbonate ab. Eine Überprüfung der Mischungsverhältnisse von CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 und MgCO_3 erfolgte mit den von KRIEGER (1930) und GOLDSMITH & GRAF (1957, 1960) beschriebenen röntgenographischen Methoden, die auf der von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung abhängigen Lage der 104-Interferenz der Karbonatminerale beruhen.

Die Häufigkeitsverteilung der 104-Interferenzen im Bereich zwischen 3,000 Å und 2,795 Å von 160 Proben mit Mn-Gehalten über 1 % ist in Abb. 4 wiedergegeben. Häufigkeitsmaxima liegen bei 2,91, 2,87 und 2,82 Å, Minima bei d-Werten, die der Zusammensetzung der geordneten Phasen Kutnahorit ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$), Rhodochrosit (MnCO_3) und Siderit (FeCO_3) entsprechen. Wird die Abszisse entsprechend den experimentellen Befunden von GOLDSMITH & GRAF (1957) und ROSENBERG (1963) nach den Mischreihen CaCO_3 - MnCO_3 - FeCO_3 unterteilt, ergeben sich aus der Lage der Häufigkeitsmaxima die bevorzugten Zusammensetzungen $\text{Ca}_{30-40}\text{Mn}_{60-70}$, $\text{Ca}_{15}\text{Mn}_{85}$ und $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$. Ein Vergleich der Ergebnisse der röntgenographischen mit den Werten der chemischen Analyse hat ergeben, daß die Lage der Röntgeninterferenzen in überwiegendem Maße vom $\text{CaCO}_3/\text{MnCO}_3$ -Verhältnis bestimmt wird. Im Mittel sind nur etwa 15 % MnCO_3 durch MgCO_3 und FeCO_3 zu gleichen Teilen ersetzt, so daß sich folgende durchschnittliche Zusammensetzung des häufigsten Mischkarbonats ergibt:



Die Zusammensetzung variiert nicht nur zwischen verschiedenen Vorkommen, sondern auch innerhalb einzelner Profile. Auch in zahlreichen Einzelproben lassen sich in den Röntgendiagrammen nebeneinander unterschiedlich zusammengesetzte Mn-Karbonat-Phasen unterscheiden. In Mn-ärmeren Gesteinen (1–5 % Mn) herrschen Ca-Mn-Karbonate mit 104-Interferenzen um 2,91 Å vor, während sich mit zunehmendem Mn-Gehalt die Zusammensetzung der Karbonate allgemein in Richtung auf den reinen Rhodochrosit (2,844 Å) hin verschiebt; auch in den Mn-reichen Proben sind jedoch häufig noch Karbonate mit niedrigerem Mn/Ca-Verhältnis enthalten.

FRONDEL & BAUER (1955) und GOLDSMITH & GRAF (1957) haben im binären System CaCO_3 - MnCO_3 eine Mischungslücke zwischen dem $\text{Ca}_{50}\text{Mn}_{50}$ - und $\text{Ca}_{25}\text{Mn}_{75}$ -Karbonat nachgewiesen. GOLDSMITH & GRAF (1957, S. 327) konnten unter 450°C

lediglich bei Zimmertemperatur eine lückenlose Reihe von schlecht kristallisierten „solid solutions“ zwischen CaCO_3 und MnCO_3 fällen, die metastabil sein sollen. Die Zusammensetzung der Mischkristalle in den „Manganschiefern“ läßt sich mit diesem Befund nicht vereinigen, da hier offensichtlich die Lücke in der Mn-reicheren Hälfte der Mischungsreihe nicht existiert und die Mischkristalle durchwegs gut kristallisiert sind.

In fossilen marin-sedimentären Mn-Lagerstätten gehören Karbonate der Mischreihe MnCO_3 - CaCO_3 zu den häufigsten Erzmineralen (ROY 1968); sie zeigen dort im allgemeinen schwach reduzierende Bildungsbedingungen an. Rezente Vorkommen von Mangankarbonaten sind aus unterschiedlichen marinen Faziesbereichen bekannt geworden (vgl. ZEN 1959, MANHEIM 1961, LYNN & BONATTI 1965, HARTMANN 1964, MILLER et al. 1966), für die Metallanreicherung in humiden Nebenmeeren scheinen sie charakteristisch zu sein (SEIBOLD 1970). Für die Bildung dieser Mn-Karbonate werden entweder unmittelbare Ausfällung aus dem Meer- bzw. Porenwasser oder Verdrängung von präexistierendem Calcit in Betracht gezogen.

Nach HARTMANN (1964) ist die Anreicherung von Mn in den sapropelitischen Beckensedimenten der Ostsee auf die Ausfällung von Mn-Karbonaten aus Mn- und CO_2 -gesättigtem Tiefenwasser zurückzuführen, dem ständig aus den unterlagernden Sedimenten Mn durch Diffusion zugeführt wird (vgl. auch LYNN & BONATTI 1965). In den metallreichen Thermalschlämmen des Roten Meeres sind Rhodochrosit und Mn-Siderit dagegen als Verdrängungsprodukte von calcitischem Detritus zu deuten, der noch während des Absinkens durch warme Mn- und Fe-reichen Solen umgewandelt wird (MILLER et al. 1966, BISCHOFF 1969).

In den „Manganschiefern“ weist die extreme Feinkörnigkeit (meist unter 0,01 mm) eines Großteils der Mn- und Fe-führenden Karbonate in den Gesteinstypen A und B auf unmittelbare Ausfällung und geringe diagenetische Veränderungen hin. Diagenetische Umkristallisation führte nur selten zur Sproßung von subhedralen Kristallen (um 0,05 mm), die einen, auf wechselnden Mn-Gehalt zurückführbaren, Zonarbau aufweisen können. Verdrängungsprodukte sind dagegen sicherlich jene Mn-Karbonate, die vor allem in den Bioareniten des Typs C in Form von Organismen-Detritus auftreten. Die Umsetzung in Mn-haltige Karbonate ist z. B. bei Echinodermen-Einkristallen am randlichen oder vollständigen Zerfall in kleinere Subindividuen zu erkennen, der jedoch die charakteristische Siebstruktur nicht zerstört. Zonar gebaute Echinodermenbruchstücke mit zentralen Calcit-Relikten weisen darauf hin, daß die Verdrängung teilweise nur unvollständig abgelaufen ist.

Die erste Beobachtung derartiger Verdrängungserscheinungen an Fossilresten von Danker (1958, S. 54 f.), der seine Feststellung an Mangankarbonat-Lagerstätten der Berchtesgadener Alpen durch Laborexperimente erhärten konnte. Seine Versuche haben gezeigt, daß eine Umwandlung von Calcit in Rhodochrosit durch Diffusion von Mn-Ionen in das Calcit-Gitter möglich ist. Beschleunigt wird der Umwandlungsprozeß durch Temperaturerhöhung im Bereich zwischen 50 und 100°C.

Das Nebeneinander von Karbonatphasen unterschiedlicher Zusammensetzung, wie es vor allem in Röntgendiagrammen von Mn-reichen Bioareniten

zu beobachten ist, dürfte auf derartige durch Verdrängung von Calcit entstandene, zonar gebaute Karbonatkörner zurückzuführen sein.

Eine von BISCHOFF (1969) für die Entstehung der Mn-Fe-Ca-Karbonate in den Thermalschlammern des Roten Meeres entwickelte Modellvorstellung kann auch auf die Bioarenite der „Manganschiefer“ angewendet werden: Während bei anhaltender Zufuhr von Lösungen mit hoher Mn-Konzentration die Verdrängung des calcitischen Detritus vollständig sein kann und dementsprechend Ca-arme Rhodochrosite entstehen, sollten bei geringeren Konzentrationen bevorzugt Mn-arme Phasen gebildet werden und Teile des Calcits erhalten bleiben.

Eisen-Mineralie

Die chemischen Analysen haben den Nachweis von hohen Fe-Gehalten erbracht, die an die Mn-Anteile heranreichen und sie teilweise auch überschreiten.

Als Fe-führendes Mineral war in den „Manganschiefern“ bisher lediglich Pyrit bekannt, der in Form frühdiagenetisch gebildeter Konkretionen eine schon im Gelände auffällige Mineralkomponente besonders der karbonatarmen „Schwarzschiefer“ bildet. Die röntgenographische und mikroskopische Untersuchung der „Manganschiefer“ hat ergeben, daß die bis nahe an 20 % heranreichenden Fe-Gehalte nicht alleine auf den Pyritanteil zurückgeführt werden können: Neben der sulfidischen Phase tritt Fe vor allem in Fe-Mn-Mischkarbonaten (Mangano-Siderit), Silikaten (Chamosit) und untergeordnet als Hydroxid (Goethit) bzw. Oxid (Hämatit) auf.

Fe-Sulfide (fast ausschließlich Pyrit, selten Markasit) liegen überwiegend in Form diffus oder schichtig verteilter Kügelchen ($< 0,01$ mm) und Kugelhaufen unterschiedlicher Größenordnung (um $0,07$ mm) vor, für die sich die Bezeichnung „Himbeerpyrit“ („Rogenpyrit“ bei FABRICIUS 1961) und die Deutung als „vererzte Bakterien“ eingebürgert hat (vgl. dagegen die anorganische Deutung bei BERNER (1969) und FARRAND (1970).

„Himbeerpyrit“ ist in einigen karbonatarmen Proben lagenweise in Form eines „Bänderzes“ mit FeS_2 -Anteilen bis > 30 % angereichert (Abb. 5). Diagenetische Umkristallisation äußert sich in den angedeutet euhedralen Umrissen mancher Kügelchen und Kugelhaufen. Als Produkt der Frühdiagenese müssen auch die Pyrit-Zemente und Verdrängungsgefüge in Organismenhartteilen (Foraminiferen-, Gastropodenschalen, Echinodermenskelette) gewertet werden. Lokal — vor allem im Bereich der C-reichen „Schwarzschiefer“ sind durch diagenetischen Stofftransport grobkristalline Pyrit-Anreicherungen auf Klüften und Schichtflächen entstanden. Auch knollige Aggregate von Markasit, die in Echinodermenspatkalken gefunden wurden, dürften diagenetischer Entstehung sein.

Vorwiegend in den Mn-reichen Gesteinen (> 10 %) findet sich in sehr kleinen Körnern (um $0,05$ mm) und Kornaggregaten Kupferkies und

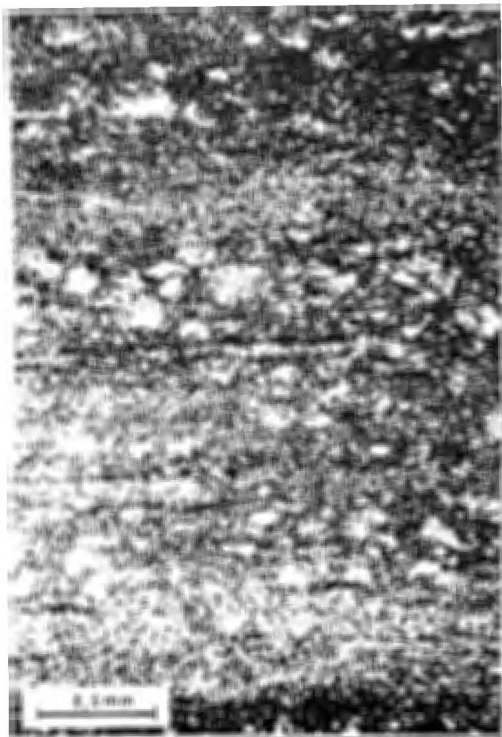


Abb. 5. „Himbeer“-Pyrit (weiß) in Tonmergelstein („Banderz“). „Manganschiefer“, Schwarzloch, Sulzl-T., Lechtaler A.; Anschliff.

sehr selten Covellin. In goethit-führenden Erzen der zentralen Lechtaler Alpen treten zusammen mit geringen Mengen von Kupferkies auch Magnetkies und Bleiglanz auf. Zinkblende fand sich zusammen mit Pyrit in einigen Echinodermenspatkalken in Form anhedraler Körner bis zu 0,5 mm Größe.

Chamosit läßt sich trotz seines teilweise sehr hohen Anteils (max. 35 %) in der Mehrzahl aller untersuchten Proben wegen seiner Feinkörnigkeit nur röntgenographisch mit Sicherheit nachweisen.

Die Fe-Silikate in den „Manganschiefern“ ergaben fast ausschließlich Pulverdiagramme, die ihre Zugehörigkeit zu 7 Å-Chamositen (vgl. BRINDLEY 1961) beweisen, aber keine eindeutige Zuordnung zu Ferro- bzw. Ferri-Varietäten zulassen. Häufig sind die Basisreflexe deutlich über einen Bereich von 7,12—7,05 Å verbreitert, so daß die Existenz beider Formen bzw. von Übergangsgliedern angenommen werden muß. Vermutlich zeichnet sich mit dem Auftreten von Ferri-Chamositen die beginnende Verwitterung der meist oberflächennah entnommen — ursprünglich vermutlich ausschließlich aus Ferro-Chamosit bestehenden — Proben ab. Mit Ausnahme der sehr breiten 020-Interferenzen (d 4,66 Å) weisen die übrigen Ordnungsreflexe

(vgl. BRINDLEY 1961, S. 107) auf einen relativ guten Ordnungsgrad des Chamosits hin.

Das Auftreten von 14 Å-Interferenzen bei einigen Proben könnte mit DELALOYE (1962) auf geringe Anteile diagenetisch umkristallisierter Sekundär-Chamosits bzw. auf die Anwesenheit von Chloriten zurückgeführt werden.

Die überwiegende Menge des Chamosits, der häufig in typischer Paragenese mit Mangano-Siderit auftritt, liegt in Form sehr kleiner Körner (meist um 1 µm) in der dichten Grundmasse der Gesteine vor und ist dort der mikroskopischen Beobachtung weitgehend entzogen. Feinschuppiger Chamosit findet sich häufig auch als Porenfüllung in Skelett-Teilen von Echinodermen und bildet deren „Sieb“-Struktur ab. Die Doppelbrechung dieser äußerst feinkörnigen Aggregate in der Grundmasse und in den Organismenskeletten ist sehr niedrig und läßt sie nahezu isotrop erscheinen.

Die für die fossilen marin-sedimentären Fe-Erze typischen oolithischen Gefüge des Chamosits fehlen völlig. Lediglich seltene unregelmäßig radial-faserige bzw. schuppige Aggregate (bis 3 mm Durchmesser) mit Fasern bis zu 0,1 mm Länge lassen die optischen Eigenschaften des Minerals erkennen: bei allgemein gelblich-grünen bis bräunlichen Farbtönen und hoher Lichtbrechung ist schwacher Pleochroismus und niedrige, im Gegensatz zu den meisten Chloriten, normale Doppelbrechung charakteristisch. Ähnliche Faserbüschel mit Längen bis zu 0,2 mm füllen auch kleine Klüfte aus und geben damit einen Hinweis auf die diagenetische Entstehung der grobkörnigen Aggregate. Resedimentierte karbonatarme Chamosit-Gesteine sind in Form von gut gerundeten bis eckigen Intraklasten (mittlere Korngröße bei 0,4 mm) zusammen mit Echinodermenbruchstücken Bestandteile der Mn-Fe-reichen arenitischen Mergelsteine (Abb. 6). Gut erhaltene Feinschichtung in den Intraklasten und Kristallgrößen des Chamosits im Mikron-Bereich lassen vermuten, daß das Ausgangsmaterial, das allerdings in dieser Form an keiner Stelle im ursprünglichen Verband erhalten ist, ein primäres Chamosit-Sediment gewesen ist. Diagenetische Veränderungen dieses Sediments beschränken sich auf die Sprossung von 0,01 mm großen Karbonatrhomboedern, die vermutlich die beginnende Umwandlung des Chamosits in Siderit anzeigen.

Die Entstehung des Chamosits, des häufigsten silikatischen Fe-Minerals in marin-sedimentären Fe-Erzen, ist umstritten. Argumenten, die für primär-sedimentäre Bildung unter speziellen physiko-chemischen und hydrographischen Bedingungen (vgl. BORCHERT 1952, 1964) sprechen, stehen Beobachtungen und Überlegungen gegenüber, die eine ausschließlich diagenetische Entstehung wahrscheinlich machen (u. a. STRAKHOV 1959, CURTIS & SPEARS 1968). Erschwert wird die Rekonstruktion der Bildungsbedingungen durch den Mangel an rezenten Vergleichsbeispielen: die Beobachtungen PORRENGAS (1965, 1967) an rezenten Chamositen in den Deltas von Niger und Orinoco sind Bestätigung für die Feststellung HALLAMS (1966), daß Chamosit in Bereichen mit hohen Fe-Konzentrationen und starker Wasserbewegung gebildet werden kann. Die rezenten Chamosite des Loch Etive in Schottland (ROHR-UCH, PRICE & CALVERT 1969) entstehen dagegen in einem hydrographisch weitgehend abgeschnürten Bereich ohne starke Bodenwasserströmung. Die konzentrische

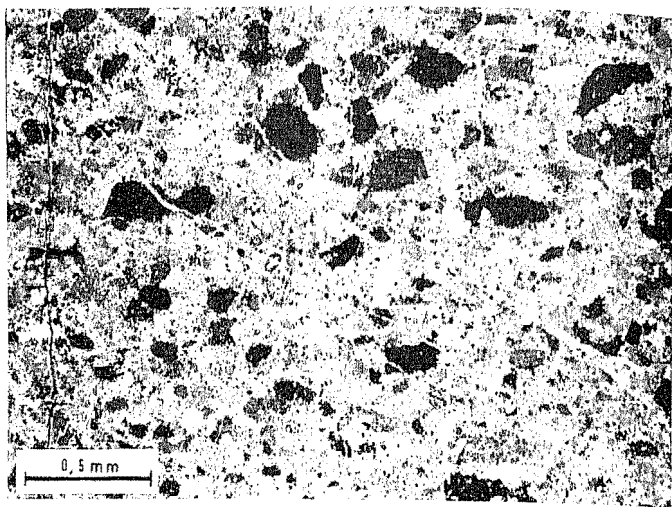


Abb. 6. Klastischer Chamosit (schwarz) in sandig-siltigem Mergelstein. — „Manganschiefer“, Schaffliager, Dawin A., Lechtaler A.; Dünnschliff, Nicols gekreuzt.

Anordnung des Chamosits um klastische Körner, dem charakteristischen Gefügemerkmal der fossilen Vorkommen, ist dort offensichtlich ein Produkt diagenetischer Kristallisation.

Das Auftreten von grobkristallinem Chamosit ist in den „Manganschiefern“ auf eindeutig diagenetische, diskordante Gefüge beschränkt. Es ist zu vermuten, daß die Masse des feinkristallinen Chamosits, die in schichtiger Form vorliegt, Produkt primär-sedimentärer oder zumindest frühdia-genetischer Anlagerungsprozesse ist. Gestützt wird diese Deutung durch die Chamosit-Resedimente, die sich vom normalen Chamosit-Siderit-Faziestyp lediglich durch ihren geringeren Siderit-Gehalt unterscheiden.

Neben den Ca-Mn-Karbonaten treten in den „Manganschiefern“ auch Mn-Fe-Karbonate (Mangano-Siderite) als Fe-führende Minerale auf. Entsprechend der Häufigkeitsverteilung der 104-Interferenzen (Abb. 4) sind aus der Mischreihe $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$ bevorzugt Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ ausgebildet, die auch aus natürlichen Vorkommen bekannt sind (MAYO & O'LEARY 1934). Das reine Fe-Endglied der Mischreihe, der Siderit, ist ähnlich, wie das reine Mn-Karbonat in den „Manganschiefer“-Gesteinen nicht ausgebildet.

Wie bei der $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ -Mischreihe liegen auch divergierende Angaben zu den Mischungsmöglichkeiten von FeCO_3 und MnCO_3 vor. Während KULP et al. (1951) nur begrenzte Mischbarkeit fanden, soll nach ROSENBERG (1963) zumindest über 450°C eine vollständige Mischreihe zwischen den beiden Endgliedern bestehen, wie sie auch in den „Manganschiefern“ angedeutet ist.

Mn-Gehalte sind vor allem in hydrothermalen Sideriten nicht ungewöhnlich; MnCO_3 findet sich als isomorpher Bestandteil im Siderit von Erzgän-

gen und Verdrängungslagerstätten in Mengen von 10—17 % (WALTHER 1968, S. 166).

In der Mehrzahl der untersuchten Proben ist der Mangano-Siderit, der bevorzugt im massigen Typ B der Mergelsteine auftritt, ähnlich feinkristallin wie die übrigen Fe- und Mn-Mineralen. Euhedrale Kristalle bis 0,1 mm Größe sprossen vereinzelt in der Matrix von Chamosit-führenden Bioareniten. Möglicherweise ist zwar ein Teil des Mangano-Siderits, der in feinkörnigen Chamosit-Sedimenten vorkommt, ein diagenetisches Umwandlungsprodukt des Fe-Silikats, die überwiegende Menge des mikrokristallinen Fe-Karbonats dürfte jedoch ebenso wie die „sideritic mudstone“-Fazies der Eisensteine (JAMES 1966) primärer Entstehung sein.

Mineralparagenesen

Mn- und Fe-Mineralen gehen in den „Manganschiefern“ eine Reihe von paragenetischen Kombinationen ein, die sich auch in ihren Metallgehalten unterscheiden (Tab. 3).

Tabelle 3. Häufigkeit der Erzmineral-Paragenesen in den „Manganschiefern“ und ihre Metallgehalte.

	Ca-Rhodo- chrosit	Mn-Siderit	Chamosit	Pyrit
Ca-Rhodochrosit	Mn: 6,2 ^{0/0} Fe: 2,1 ^{0/0} Häufigk.: 9,8 ^{0/0}	7,1 5,4 4,5	11,2 5,4 21,8	5,5 2,0 24,1
Ca-Rhodochrosit + Mn-Siderit			9,9 9,9 21,8	
Ca-Rhodochrosit + Chamosit				5,7 3,5 15,0

Da eine mikroskopische Identifizierung der Mn-Fe-Karbonate und des Chamosits wegen der geringen Kristallgröße im allgemeinen unmöglich war, mußte die Zusammensetzung der Mineralparagenesen den Röntgendiagrammen entnommen werden, wobei der mengenmäßige Anteil der Mineral Komponenten an der jeweiligen Paragenese nur grob abgeschätzt werden konnte.

Ca-Rhodochrosit findet sich in nahezu allen Mn-reichen Proben, er ist als „Durchläufer“ der wichtigsten Mn-Träger in allen Paragenesen. Auch Pyrit ist als diagenetische Komponente in allen Paragenesen vertreten, allerdings nur in der Paragenese Ca-Rhodochrosit-Pyrit und Ca-Rhodochrosit-Chamosit-Pyrit in einer Menge, die auch röntgenographisch noch in Erscheinung tritt.

Nahezu die Hälfte aller analysierten Erztypen enthält neben Ca-Rhodochrosit entweder Mn-Siderit oder Chamosit oder beide Fe-Mineralen, wobei

die höchsten Fe-Gehalte in der Mn-Siderit-Chamosit- und die höchsten Mn-Gehalte in der Ca-Rhodochrosit-Chamosit-Paragenese auftreten. Während Chamosit sowohl zusammen mit Mn-Siderit als auch Pyrit vorkommt, sind

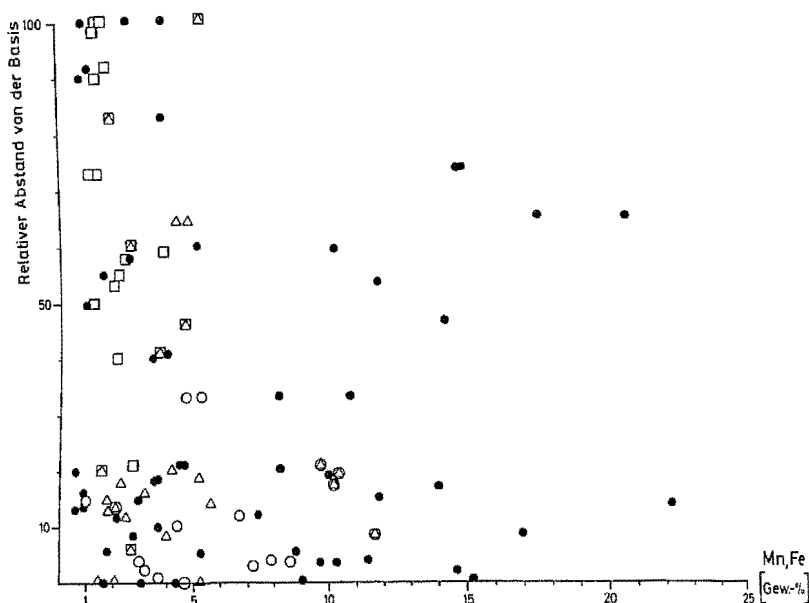


Abb. 7. Abhängigkeit von Mn- und Fe-Gehalt und vorherrschendem Fe-Mineral von der Lage im „Manganschiefer“-Profil (relativer Abstand von der Basis der Mn-führenden Serie); Auswertung von 3 Profilen. Legende vgl. Abb. 8.

in den Siderit-führenden Paragenesen nie größere Mengen von Pyrit enthalten: Nur in einem einzigen Vorkommen (Roßfallgraben, Zentrale Lechtaler Alpen) wird die Siderit-Chamosit-Paragenese durch überwiegend Goethit und wenig Hämatit erweitert.

Während die horizontale Verbreitung der Paragenesen keine Gesetzmäßigkeiten erkennen läßt, ist in der Vertikalen eine Abfolge entwickelt (Abb. 7), die den Faziesfolgen der marin-sedimentärer Fe-Lagerstätten entspricht (vgl. JAMES 1954, 1966, BORCHERT 1952, 1964, 1970, BRAUN 1964). Die „Manganschiefer“-Serie setzt meist mit Mn- und Fe-reichen Mineralparagenesen ein, in denen durch Fe-Mn-Karbonate schwach reduzierende und in seltenen Fällen durch Fe-Hydroxid bzw. -Oxid auch oxidierende Ablagerungsbedingungen angezeigt werden. Nach dem Flangenden nimmt der Anteil des Chamosits auf Kosten des Siderits zu und gleichzeitig vermehrt sich der Pyritgehalt des Sediments. In den Mn-armen, kohlenstoff-reichen Tonmergelsteinen der höheren Profilbereiche ist Pyrit das einzige Fe-Mineral

und kennzeichnet dort die anaeroben Bildungsbedingungen der „Schwarzschiefer“. Mit der Abnahme des Karbonatanteils geht also eine Zunahme von Fe-Mineralen einher, die für niedriges Redoxpotential kennzeichnend sind (Abb. 8).

Vom Liegenden zum Hangenden ergibt sich aus der Fe-Mineral-Abfolge (Hydroxid)-Karbonat-Silikat-Sulfid auch für die „Manganschiefer“ ein Fazieschema, wie es von BORCHERT (1952, 1964) für die marinen Eisenerzlagerstätten abgeleitet worden ist. Während die oxidische Fazies der „O₂-Zone“ nur andeuter ist, sind die Bildungen der „CO₂-Zone“ (Siderit, Chamosit) im Übergewicht und repräsentieren den Bereich der intensivsten Metallanreicherung. In die Mn-arme „H₂S-Zone“ mit ihrem hohen Anteil an feinkörnigem Detritus leitet der Chamosit über, dessen fazielle Stellung als Bindeglied zwischen CO₂- und H₂S-Zone damit deutlich wird.

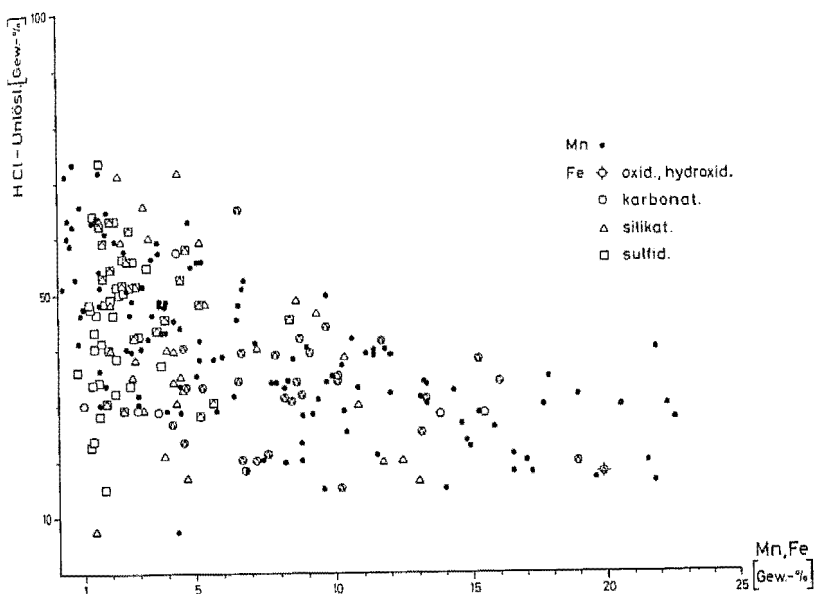


Abb. 8. Mn- und Fe-Gehalte und Mineralparagenesen in Abhängigkeit vom säureunlöslichen Anteil der „Manganschiefer“.

Die „Manganschiefer“ der Allgäuer und Lechtaler Alpen besitzen, wenn die Mn- bzw. Fe-Mineralisation jeweils gesondert betrachtet wird, charakteristische Fazies-Merkmale marin-sedimentärer Mn- und Fe-Lagerstätten. Ein entscheidender Unterschied ist jedoch in dem auch bei hohen Mn-Gehalten sehr niedrigen Mn/Fe-Verhältnis der „Manganschiefer“ (um 1) begründet (Abb. 10).

Die produktiven marin-sedimentären Manganerzlagerstätten sind mit Mn/Fe-Verhältnissen von 10–30 (BERGER 1968, S. 157) zwar selten eisenfrei, hohe Fe-Gehalte, wie sie in den alpinen Vorkommen auftreten, sind

jedoch ungewöhnlich. Die Mn-Gehalte der marin-sedimentären Fe-Lagerstätten wiederum sind im allgemeinen sehr gering, die Mn/Fe-Verhältnisse liegen meist weit unter 0,02 (vgl. LEPP 1963).

Die nach dem physikochemischen Verhalten von Mn und Fe zu erwartende — und in den marinen Lagerstätten allgemein zu beobachtende — Trennung der beiden Elemente (vgl. KRAUSKOPF 1957) ist in den „Manganschiefern“ offensichtlich nicht vollständig eingetreten; es liegt eine gemischte Mn-Fe-Lagerstätte vor, in der allerdings das Mn/Fe-Verhältnis im Vergleich zu den Durchschnittswerten der Erdkruste (1:50, vgl. BERGER 1968, S. 156) bereits weitgehend zugunsten des Mn verschoben ist.

Von den Quellen, die für die Zufuhr von Mn und Fe im marinen Milieu in Betracht kommen (festländische Verwitterungslösungen, halmyrolytische Prozesse, Kompaktionsstrom, vulkanische Lösungen) besteht bei terrigenen Lösungen die geringste Wahrscheinlichkeit, daß die Trennung der beiden Elemente im Laufe des Transports unterbleibt; der überwiegende Teil des in Lösung befindlichen Fe^{2+} sollte in diesem Falle bereits nach kurzem Transportweg in sauerstoffreichen küstennahen Flachwasserbereichen oxidiert und ausgefällt worden sein (BORCHERT 1952, S. 66). Bei ausschließlich terrigener Zufuhr sollte die in den „Manganschiefern“ unvermittelt mit hohen Konzentrationen einsetzende Mn-Vererzung auch mit einem entsprechend einschneidenden Fazieswechsel in den begleitenden Sedimenten verbunden sein. Die Entwicklung einer terrigen beeinflussten sapropelitischen Fazies alleine, ist, wie das Beispiel der süd- und norddeutschen Posidonienschiefer zeigt, offensichtlich kein ausreichender Anlaß für die Konzentration großer Mangan-Mengen.

Die Annahme, daß die Mn- und Fe-Mengen aus halmyrolytischer Zersetzung von Mn- und Fe-reichen Sedimenten in einer CO_2 -Zone (BORCHERT) oder dem Kompaktionsstrom aus unterlagernden Sedimenten (HARTMANN 1964, LYNN & BONATTI 1965) stammen könnte, muß im Falle der „Manganschiefer“ von unrealistisch großen Mächtigkeiten auslaugbarer Sedimente ausgehen und sollte überdies eine zumindest kleinräumige Trennung von Mn und Fe einschließen (vgl. HARTMANN 1964).

Wenn die in den „Manganschiefern“ konzentrierte Mn-Menge ausschließlich aus unterlagernden Sedimenten mit einem angenommenen ursprünglichen Mn-Gehalt von 0,1 % hergeleitet wird, müßte die Mächtigkeit der in der CO_2 -Zone oder im Kompaktionsstrom ausgelaugten Sedimente wenigstens 700 m betragen haben.

Lediglich lokal austretende vulkanogene Lösungen scheinen geeignet, gemischte Mn-Fe-Lagerstätten im marinen Bereich zu bilden (vgl. SAPOZHNIKOV 1970, S. 21, SOKOLOVA 1970, S. 96, SUSLOV 1970, S. 73). Besonders die vulkanogen-sedimentären Mn-Vorkommen, die mit spilitischem Vulkanismus genetisch verknüpft sind, zeichnen sich durch erhöhte Fe-Gehalte und Spurenelement-Konzentration (Cu, Ni, Co, Cr, Pb usw.) aus (VARENTSOV 1964, S. 48 f.).

Nach SHATSKIJ (1964) und HEWERT (1966) ist die Mehrzahl aller schichtigen SiO_2 -reichen Mn-Lagerstätten zur Gruppe der „vulkanogen-kieseligen Formation“ rechnen, die genetisch an spilitisch differenzierte basische Magmen gebunden ist. Der unmittelbare räumliche und zeitliche Zusammenhang zwischen Mn-Erzen in SiO_2 -reichen Gesteinen und basischen Vulkaniten ist allerdings nur in seltenen Fällen gegeben (vgl. die „entfernt-kieselige Formation“ von SHATSKIJ 1964).

Als bisher einziger konkreter Hinweis auf vulkanische Tätigkeit während der Ablagerung der „Manganschiefer“ war bisher eine von CORNELIUS & PLÖCHINGER (1952, S. 214) in den vermutlich oberliassischen Strubberg-Schichten des Tennengebirges aufgefundene Serpentin-Schliere zu werten. Im Verlaufe der Untersuchungen an den kalkalpinen Manganvorkommen konnten in „Manganschiefern“ an der Südseite des Karwendel-Gebirges bei Hall und im Berchtesgadener Gebiet Lagen vulkanischer Tuffe nachgewiesen werden, die in Form von Seladonit vorliegen (vgl. GERMANN 1972a). Während aus dem Ober-Lias der Nord- und Südalpen bisher keine weiteren Anzeichen von vulkanischer Aktivität bekannt geworden sind (vgl. die Zusammenstellung in BERNOULLI & PETERS 1970), konnte JENKYNs (1970a, b) für oxidische Mn-Fe-Anreicherungen im Toarcian Siziliens den genetischen Zusammenhang mit vulkanischen Gesteinen wahrscheinlich machen. Für einige karbonatische Mn-Vorkommen der Berchtesgadener und Salzburger Alpen ist „exhalativ-sedimentäre“ Entstehung (GRUSS 1958, 1969) auch ohne den Nachweis von Vulkaniten abgeleitet worden.

Da sichere Anzeichen vulkanischer Tätigkeit im oberen Lias der Allgäuer- und Lechtaler Alpen bisher fehlen, ist hier der Versuch des Nachweises vulkanogener Entstehung der „Manganschiefer“-Vererzung auf Indizien — wie das Mn/Fe-Verhältnis — angewiesen, deren Beweiskraft allerdings umstritten bleiben muß. So könnten die Schwankungen in der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der Erze im Kleinbereich, wie sie unabhängig von der beschriebenen übergeordneten Faziestendenz für die „Manganschiefer“ charakteristisch sind, eher auf ungleichmäßige Zufuhr hydrothermalen Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung, als auf einen bei terrigener Zufuhr zu erwartenden, gleichmäßigen Trend der Metallanlieferung zurückgeführt werden. Der hohe, teilweise auf das gehäufte Vorkommen von Radiolarien und Kieselchwämmen zurückgehende SiO_2 -Gehalt der „Manganschiefer“ könnte ebenso wie das Auftreten von Buntmetallsulfiden als Hinweis auf vulkanische Lösungszufuhr gewertet werden. Die Verdrängung von calcitischen Organismenskeletten durch Mn-Karbonate schließlich, ist nur bei Mn-Konzentrationen denkbar, die, wie in den metallreichen Solen des Roten Meeres, durch „hydrothermale“ Zufuhr auf wenigstens das 10^4 – 10^5 -fache des normalen Meerwassers erhöht worden sind.

Mangan- und Eisen-Gehalte in den „Manganschiefern“

Die wenigen Angaben, die bisher über die Mangan- und Eisengehalte in den „Manganschiefern“ vorliegen, streuen über einen derart weiten Bereich

(vgl. Tab. 1), daß eine Abschätzung der mittleren Gehalte und der zur Ablagerung gelangten Metallmengen ausgeschlossen ist.

Die Angaben über die Metallgehalte in der vorliegenden Arbeit beruhen auf Analysen an ca. 160 Proben von 30 verschiedenen Lokalitäten (Abb. 1) und dürften damit repräsentativ für das untersuchte Verbreitungsgebiet der „Manganschiefer“ sein.

Die Probenahme im Gelände erfüllt nicht alle Voraussetzungen für eine statistisch gesicherte repräsentative Auswahl aus der gesamten „Manganschiefer“-Serie. Im Gelände als Mn-reich eingeschätzte Proben sind im Probenkollektiv gegenüber Mn-armen Tonmergelsteinen überrepräsentiert. Im Labor wurde versucht, durch Auswahl von ca. 160 Proben aus etwa der doppelten Gesamtprobenzahl, die repräsentative Beteiligung aller Mn-Gesteintypen sicherzustellen.

Als mittlere Mn- und Fe-Gehalte werden die arithmetischen Mittelwerte angegeben. Wie die nachstehenden Beispiele zeigen, sind die gewogenen mittleren Gehalte nur geringfügig niedriger:

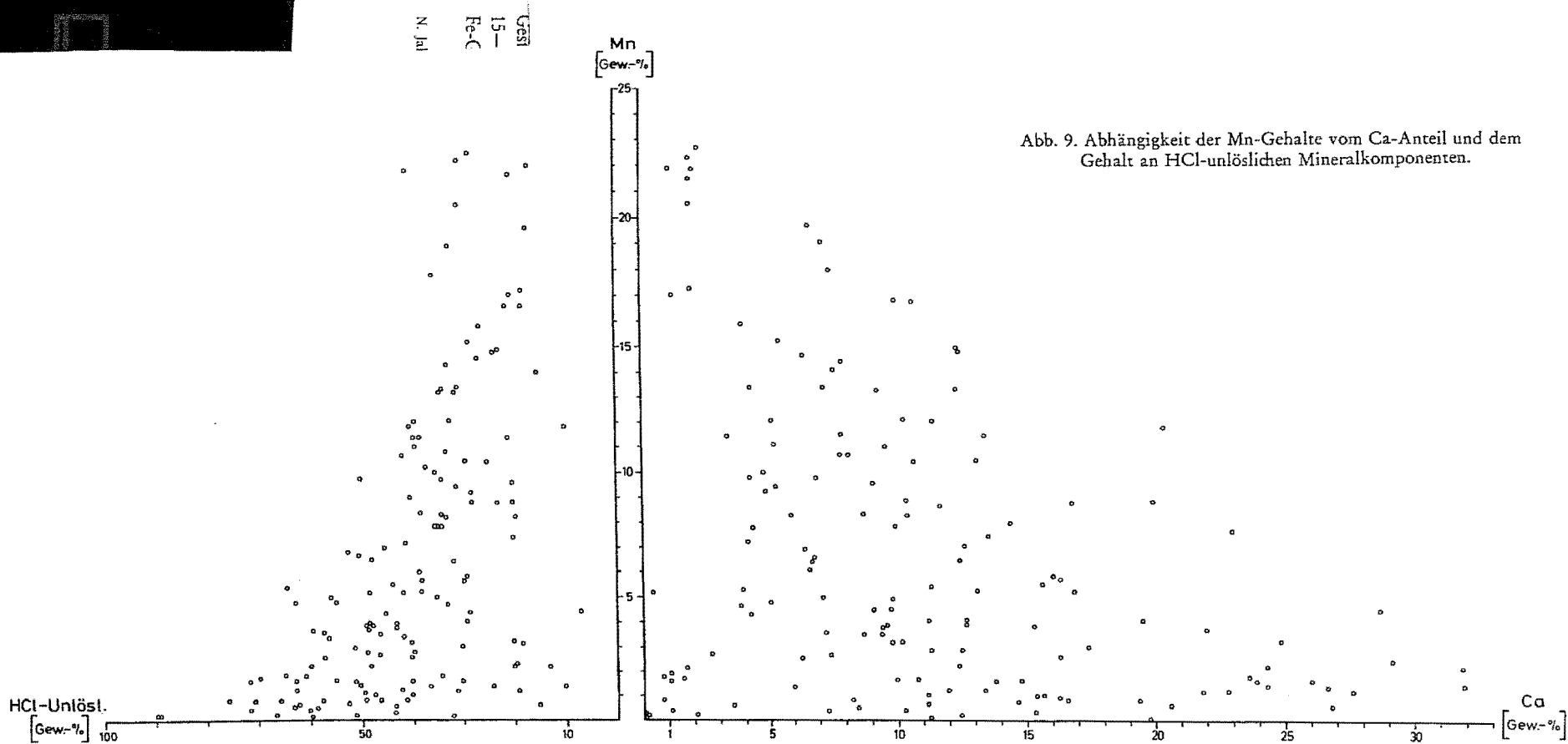
	Mn-Gehalt (Gew.-%)	
	Arithmetisches Mittel	Gewogenes Mittel
Profil Schafliager, Lechtaler Alpen	11,9	11,7
Profil Bernhardstal, Allgäuer Alpen	6,1	5,3

Der M a n g a n - G e h a l t aller Proben beträgt im Mittel 6,4 ‰, bei Extremwerten von 0,06 und 22,5 ‰. Die höchsten Gehalte finden sich jeweils unmittelbar an der Basis der Mn-führenden Serie: die Erzführung setzt unvermittelt ein und klingt nach dem Hangenden zu allmählich aus. Die stärkste Mn-Anreicherung weisen Vorkommen in den zentralen und südlichen Lechtaler Alpen auf; nach Norden zu, im Raum der Allgäuer und Vilser Alpen nimmt die Vererzungsintensität merklich ab, ebenso sind im Westen des Untersuchungsgebietes (nördliche Vorarlberger Alpen) geringere Mn-Gehalte anzutreffen.

In den südlichen Lechtaler Alpen und im westlichen Mieminger Gebirge (außerhalb des Kartenausschnitts von Abb. 1) haben hohe Mn-Konzentrationen lokal zu bescheidenen Bergbauversuchen Anlaß gegeben. Die etwa altersgleichen Erzhorizonte im Berchtesgadener und Salzburger Raum (vgl. GRUSS 1958, 1959; GUDDEN 1969) weisen mit Mn-Gehalten zwischen 26 und 30 ‰ erheblich höhere Erzkonzentrationen als die Vorkommen der Allgäuer und Lechtaler Alpen auf.

Eine Zunahme der Mn-Gehalte der Proben ist allgemein mit der Abnahme der Ca-Anteile verbunden (Abb. 9); dieser Zusammenhang ($r = -0,36$) ist vor allem auf den mit dem Mn-Gehalt zunehmenden Ersatz des CaCO_3 durch MnCO_3 in Mineralen der Mischreihe CaCO_3 - MnCO_3 zurückzuführen. Negativ korreliert ($r = -0,53$) sind auch der Anteil an HCl-unlöslichen Bestandteilen (überwiegend Quarz, Tonminerale) und Mn-Gehalt; lediglich für sehr Ca-reiche Proben gilt dieser Zusammenhang nicht, mit dem sich die Bindung des Mangans an die säurelösliche karbonatische Phase und die Un-

Abb. 9. Abhängigkeit der Mn-Gehalte vom Ca-Anteil und dem Gehalt an HCl-unlöslichen Mineralkomponenten.



abhängigkeit der Erzanreicherung von der terrigenen Materialzufuhr andeutet.

Die Eisen-Gehalte der „Manganschiefer“-Serie der Allgäuer und Lechtaler Alpen sind mit im Mittel 4,5 % (min. 0,1 %, max. 19,9 %) nur geringfügig niedriger als die Mangan-Anteile. Die höchsten Gehalte finden sich wie beim Mn in den zentralen und südlichen Lechtaler Alpen, eine überdurchschnittliche Anreicherung ist im Gegensatz zum Mangan auch in den zentralen Teilen der Allgäuer Hauptmulde nachzuweisen.

In den manganreichen Vorkommen der östlichen Ostalpen (Berchtesgadener, Salzburger Alpen) sind die Fe-Gehalte im Mittel niedriger als im hier untersuchten Bereich. Eine negative Korrelation von Mn und Fe in den liassischen Vorkommen, die sich in diesem großräumigen Zusammenhang andeutet, bestätigt sich bei einer Detailbetrachtung der Allgäuer und Lechtaler Vorkommen nicht (Abb. 10). Die Fe-Gehalte nehmen allgemein mit den Mn-Gehalten zu ($r = 0,44$); bei einem mittleren Mn/Fe-Verhältnis von 1,8 sind auch Werte bis 1 und darunter nicht ungewöhnlich. In diesen Fe-reichen Proben, in denen Fe überwiegend in silikatischer und karbonatischer Bindung vorliegt, kann sich das Mn/Fe-Verhältnis bis zu einem deutlichen Überwiegen des Fe-Gehaltes verschieben; die Fe-Anteile variieren bei diesen Proben unabhängig vom Mn-Gehalt.

Der Gesamtgehalt an Mangan und Eisen kann bei einigen Vorkommen der zentralen und südlichen Lechtaler Alpen 30 % (max. 37 %) übersteigen.

Die Abschätzung der absoluten Metallmengen, die im Untersuchungsgebiet zu Ablagerungen gelangten, kann wegen des lückenhaften Probennetzes und der ungünstigen Aufschlußverhältnisse, die die Bestimmung der Gesamtmächtigkeit der Mn-führenden Serie erschweren, nur grobe Anhaltswerte liefern.

Für die in Abb. 10 gruppenweise zusammengefaßten Profile wurden jeweils der mittlere Metallgehalt (G) und die durchschnittliche Mächtigkeit (M) der Mn-führenden Serie berechnet und der Gültigkeitsbereich dieser Werte auf eine Fläche (F) von jeweils $1 \times 10^5 \text{ m}^2$, also die engste Umgebung der Profile beschränkt. Die mit dem Mn-Gehalt ansteigende Dichte (D) der Gesteine wurde einem Korrelationsdiagramm der beiden Werte entnommen. Aus $Q = \frac{F \times M \times G \times D}{100}$ läßt sich die Mn-

Menge Q in Tonnen errechnen. Diese überschlägige Berechnung, in die nur eine Verbreitung der Mn-führenden Gesteine von $1,3 \text{ km}^2$ eingeht, ergibt bereits eine Mn-Metallmenge von ca. 2,5 Millionen Tonnen. Auf das gesamte Verbreitungsgebiet extrapoliert, wäre also mit Mn-Mengen in der Größenordnung von 100 Millionen Tonnen zu rechnen.

Eine Mn-Fe-Anreicherung, die Hoffnung auf wirtschaftliche Nutzungsmöglichkeiten wecken könnte, zeichnet sich lediglich in den zentralen und südlichen Lechtaler Alpen ab. Allerdings enthält auch dort die Mn-führende Gesteins-Serie im Durchschnitt nur Gehalte bis wenig über 10 % (Mn + Fe 15—20 %) bei Mächtigkeiten zwischen 2 und 4 m, die maximalen Mn- bzw. Fe-Gehalte betragen das Doppelte der Durchschnittswerte.

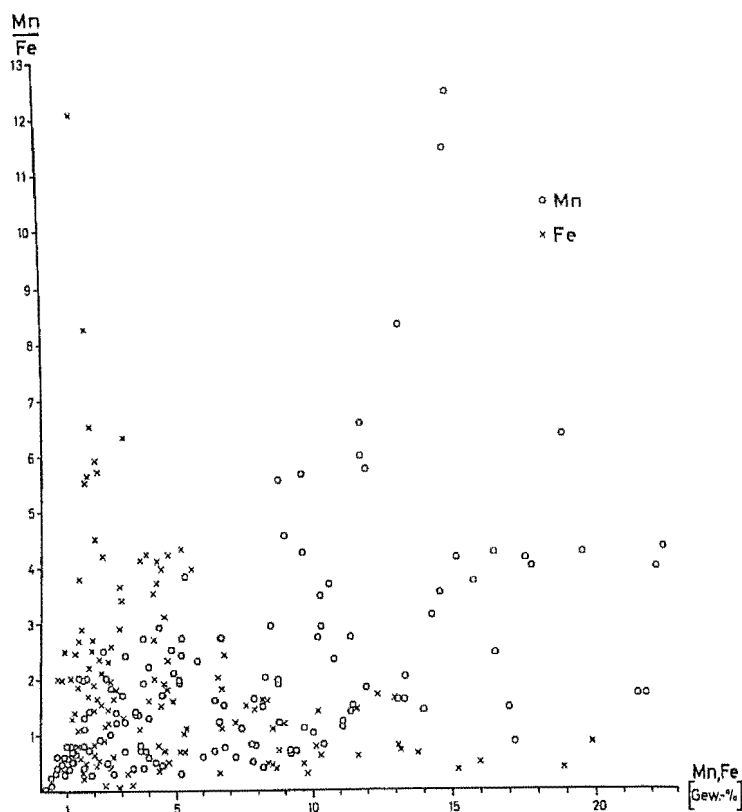


Abb. 10. Mn/Fe-Verhältnisse in Abhängigkeit vom Mn- bzw. Fe-Gehalt der „Manganschiefer“.

Die hohen Metallgehalte der „Manganschiefer“ in den südlichen Lechtaler Alpen waren Anlaß zu einem bescheidenen Versuchsbergbau, den die Ferromangan GmbH, Reutte, auf 2250 m Höhe im Schafliager-Kar unter der Dawin-Scharte (N von Strengen am Arlberg) in den späten fünfziger Jahren betrieben hat. Nach LECHNER & PLÖCHINGER (1956) werden die gewinnbaren Vorräte an „Manganschiefer“ dort auf $2\frac{1}{2}$ Millionen t geschätzt. Nach den eigenen Untersuchungen kann für den Bereich zwischen Eisenspitze und Parseier Spitze mit einem wahrscheinlichen Vorrat von ca. 460 000 t Mn-Metall gerechnet werden, während die möglichen Vorräte wenigstens das zehnfache dieses Wertes betragen dürften.

Grundsätzlich können zwar heute auch Manganerze mit weniger als 15 % Mn, wie sie in den „Manganschiefern“ vorliegen, zu hochprozentigen Konzentraten angereichert werden (vgl. WALTHER 1968, MEILER & HILDENBRAND 1969), allerdings stehen derartige Aufbereitungsverfahren in den „Manganschiefer“-Erzen die äußerst feinkörnigen Verwachsungen von verschiedenartigen Mn-Fe-Erzmineralen und silikatischer bzw. karbonatischer

Gangart und die generell ungünstige chemische Zusammensetzung (hohe Fe-, SiO_2 -, Al_2O_3 - und P-Gehalte, vgl. die Gesamtanalysen in Tab. 4) entgegen.

Tabelle 4. Chemische Analyse (Gew.-%) von „Manganschiefern“ aus den Lechtaler (Profil Schafliager MSL 29) und Allgäuer (Profil Bernhardstal MBT 15) Alpen.
Analytiker: Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin.

	MSL 29	MBT 15
SiO_2	17,11	30,30
Al_2O_3	3,55	3,47
FeO	14,50	4,90
MnO	16,96	21,53
CaO	12,98	9,90
MgO	4,05	2,66
Na_2O	0,04	0,11
K_2O	0,06	0,34
P_2O_5	2,02	0,46
SO_3	0,11	0,60
CO_2	24,04	22,44
C_{org}	0,79	0,55
$\text{H}_2\text{O}_{\text{geb.}}$	3,01	2,42
TiO_2	0,17	0,14

Neben den niedrigen Metallgehalten und der ungünstigen chemischen Zusammensetzung ist für die negative Bewertung der „Manganschiefer“ als nutzbare Rohstoffvorkommen auch ihre Lage in verkehrsfernen Hochgebirgsregionen maßgebend, die unverhältnismäßig hohe Investitionen für die Wasser- und Energie-Versorgung und den Bau von Transportanlagen erforderlich machte.

An der Wende Lias-Dogger sind in den Nördlichen Kalkalpen zwar ungewöhnlich große Mn-Mengen in oxidischer (vgl. GERMANN 1971) und karbonatischer Form abgelagert worden, jedoch nur an wenigen Orten, wie im Berchtesgadener und Salzburger Raum, sind aus dem Zusammentreffen von maximaler vulkanischer Metallzufuhr und optimalen Ablagerungsbedingungen Mn-Anreicherungen entstanden, die „nach Größe und Inhalt als potentielle Lagerstätten“ (GUDDEN, 1969, S. 487) in Betracht kommen.

Literatur

- AMPFERER, O.: Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte der Republik Österreich, Blatt Lechtal (5045). — 55 S., Wien (Geol. Bundesanst.) 1924.
— Erläuterungen zu den geologischen Karten der Lechtaler Alpen i. M. 1:25 000. — 125 S., Wien (Geol. Bundesanst.) 1932.
BERGER, A.: Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Mangans. — Clausthaler H. z. Lagerstättenkde. u. Geochem. mineral. Rohst., 7, 216 S., Berlin (Borntraeger) 1968.
BERNER, R. A.: The synthesis of framboidal pyrite. — Econ. Geol., 64, 383—384, 1969.

- BERNOULLI, D. & PETERS, T.: Traces of rhyolitic-trachytic volcanism in the upper Jurassic of the Southern Alps. — *Eclogae geol. Helvet.*, **63**, 609—621, 1970.
- BISCHOFF, J. L.: Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis. — [In:] E. T. DEGENS & D. A. ROSS (Edit.): *Hot brines and Recent heavy metal deposits in the Red Sea*. — 368—401, Berlin usw. (Springer) 1969.
- BITTERLI, P.: Untersuchung bituminöser Gesteine von Westeuropa. — *Erdöl u. Kohle*, **15**, 2—6, 1962a.
- Studien an bituminösen Gesteinen aus Österreich und benachbarten Gebieten. *Erdoel-Z.*, **78**, 405—416, 1962b.
- Aspects of the genesis of bituminous rock sequences. — *Geol. en Mijnbouw*, **42**, 183—201, 1963.
- BORCHERT, H.: Die Bildungsbedingungen mariner Eisenerzlagerstätten. — *Chem. d. Erde*, **16**, 49—74, 1952.
- Über Faziestypen von marinen Eisenerzlagerstätten. — *Ber. geol. Ges. DDR*, **9**, 163—193, 1964.
- Zur Lagerstättenkunde und Geochemie des Mangans. — *Schr. Ges. dt. Metallhütten- u. Bergl.*, **22**, 41—52, 1969.
- On the ore-deposition and geochemistry of manganese. — *Mineral. Deposita (Berl.)*, **5**, 300—314, 1970.
- BRAUN, H.: Zur Entstehung der marin-sedimentären Eisenerze. — *Clausthaler H. z. Lagerstättenkde. u. Geochem. mineral. Rohst.*, **2**, 133 S., Berlin (Borntraeger) 1964.
- BRINDLEY, G. W.: Kaolin, serpentine and kindred minerals. — [In:] G. BROWN (Edit.): *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. — 51—131, London (Miner. Soc.) 1961.
- CORNELIUS, H. P. & PLÖCHINGER, B.: Der Tennengebirgs-N-Rand mit seinen Manganerzen und die Berge im Bereich des Lammertales. — *Jb. geol. Bundesanst. Wien*, **95**, 145—225, 1952.
- CURTIS, C. D. & SPEARS, D. A.: The formation of sedimentary iron minerals. — *Econ. Geol.* **63**, 257—270, 1968.
- DELALOYE, M.: Données nouvelles sur la chamosite de Chamoson, Valais. — *Schweiz. miner.-petrogr. Mitt.*, **42**, 644—647, 1962.
- EINSELE, G. & MOSEBACH, R.: Zur Petrographie, Fossilerhaltung und Entstehung der Gesteine des Posidonienschiefers im Schwäbischen Jura. — *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **101**, 319—430, 1955.
- FABRICIUS, F. H.: Die Strukturen des „Rogenpyrits“ (Kössener Schichten, Rät) als Beitrag zum Problem der „vererzten Bakterien“. — *Geol. Rdsch.*, **51**, 647—657, 1961.
- FARRAND, M.: Framboidal sulphides precipitated synthetically. — *Mineral. Deposita (Berl.)*, **5**, 237—247, 1970.
- FRONDEL, C. & BAUER, L. H.: Kutnahorite: a manganese dolomite, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. — *Amer. Miner.*, **44**, 748—760, 1955.
- GERMANN, K.: Mangan-Eisen-führende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken der Nördlichen Kalkalpen. — *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, **1971**, H. 3, 133—156, 1971.
- Verbreitung und Entstehung Mangan-reicher Gesteine im Jura der Nördlichen Kalkalpen. — *Tschermaks miner. petrogr. Mitt.*, 1972, i. Dr.
- Deposition of manganese and iron carbonates and silicates in Liassic marls of the Northern Limestone Alps. — (In:) *Ores in sediments*. — Heidelberg (Springer) 1972, i. Dr.

- GOLDSMITH, J. R. & GRAP, D. L.: The system CaO-MnO-CO_2 : solid-solution and decomposition relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 310—334, 1957.
- Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$. — *J. Geol.*, **68**, 324—335, 1960.
- GRUNAU, H.: Radiolarian cherts and associated rocks in space and time. — *Eclogae geol. Helvet.*, **58**, 157—208, 1965.
- GRUSS, H.: Exhalativ-sedimentäre Mangankarbonatlagerstätten mit besonderer Berücksichtigung der liassischen Vorkommen in den Berchtesgadener und Salzburger Alpen. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **92**, 47—107, 1958.
- Vulkanogen-sedimentäre Mangankarbonatlagerstätten der Nördlichen Kalkalpen. — *Schr. Ges. dt. Metallhütten- u. Bergleute*, **22**, 87—93, 1969.
- GÜMMEL, C. W.: Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges und seines Vorlandes. — 948 S., Gotha 1861.
- GUDDEN, H.: Über Manganervorkommen in den Berchtesgadener und Salzburger Alpen. — *Erzmetall*, **22**, 482—488, 1969.
- HALLAM, A.: Depositional environment of British Liassic ironstones considered in the context of their facies relationships. — *Nature*, **209**, 1306—1309, 1966.
- An environmental study of the upper Domesian and lower Toarcian in Great Britain. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B.*, **252**, 393—445, 1967a.
- The depth significance of shales with bituminous laminae. — *Marine Geol.*, **5**, 481—493, 1967b.
- HARTMANN, M.: Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. — *Meyniana*, **14**, 3—20, 1964.
- HELMCKE, D.: Die Geologie der Spuller-See-Mulde zwischen Wildgruben-Roggal-Spitz-Gruppe und Formarin-See in den Vorarlberger Kalkalpen. — *Diss. Univ. Marburg*, 220 S., 1969.
- HEWITT, D. F.: Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese. — *Econ. Geol.*, **61**, 431—461, 1966.
- HUCKRIEDE, R.: Die Eisenspitze am Kalkalpen-Südrand (Lechtaler Alpen, Tirol). — *Z. dt. geol. Ges.*, **111**, 410—433, 1959.
- JACOBSSHAGEN, V.: Zur Stratigraphie und Paläogeographie der Jura-Fleckenmergel im südöstlichen Allgäu. — *Notizbl. Hess. Landesamt Bodenforsch.*, **87**, 208—226, 1958.
- Die Allgäu-Schichten (Jura-Fleckenmergel) zwischen Wettersteingebirge und Rhein. — *Jb. geol. Bundesanst. Wien*, **108**, 1—114, 1965.
- JAMES, H. L.: Sedimentary facies of iron-formation. — *Econ. Geol.*, **49**, 235—293, 1954.
- Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. — [In:] M. FLEISCHER (Edit.): *Data of geochemistry*. — *Geol. Surv. Prof. Pap.*, **440-W**, 61 S., 1966.
- Comparison between Red Sea deposits and older ironstone and iron-formation. — [In:] E. T. DEGENS & D. A. ROSS (Edit.): *Hot brines and Recent heavy metal deposits in the Red Sea*. — 525—532, Berlin, usw. (Springer) 1969.
- JENKINS, H. C.: Submarine volcanism and the Toarcian iron pisolites of Western Sicily. — *Eclogae geol. Helvet.*, **63**, 549—572, 1970a.
- Fossil manganese nodules from the west Silician Jurassic. — *Eclogae geol. Helvet.*, **63**, 741—774, 1970b.
- KRAUSKOPF, K. B.: Separation of manganese from iron in sedimentary processes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 61—84, 1957.
- KREBS, W.: Über Schwarzschiefer und bituminöse Kalke im mitteleuropäischen Variskikum. — *Erdöl u. Kohle*, **22**, 2—6, 62—67, 1969.
- KRIEGER, P.: Notes on an X-ray diffraction study of the series calcite-rhodochrosite. — *Amer. Miner.*, **15**, 23—29, 1930.

- KULP, L.; WRIGHT, H. D. & HOLMES, R. J.: Thermal study of rhodochrosite. — *Amer. Miner.*, **34**, 195—219, 1949.
- LECHNER, K. & PRÖCHINGER, B.: Die Manganerzlagernstätten Österreichs. — XX. Internat. Geol. Congr. Mex., Symp. Yac. Manganeso, **5**, 299—313, 1956.
- LEPP, H.: The relation of iron and manganese in sedimentary iron formation. — *Econ. Geol.*, **58**, 515—526, 1963.
- LYNN, D. C. & BONATTI E.: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. — *Marine Geol.*, **3**, 457—474, 1965.
- MANHEIM F. T.: A geochemical profile in the Baltic Sea. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 52—70, 1961.
- MAYO, E. B. & O'LEARY, W. J.: Oligonite, a manganosiderite from Leadville, Colorado. — *Amer. Miner.*, **19**, 304—308, 1934.
- MEHLER, A. & HILDENBRAND, H.: Bergmännische Aufbereitung von Manganerzen. — *Schr. Ges. dt. Metallhütten- u. Bergleute*, **22**, 59—66, 1969.
- MILLER, A. R.; DENSMORE, C. D.; DEGENS, E. T.; HATHAWAY, J. C.; MANHEIM, F. T.; MCFARLIN, P. F.; POCKINGTON, R. & JOKELA, A.: Hot brines and Recent iron deposits in deeps of the Red Sea. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 341—359, 1966.
- MÜLLER, G. & BLASCHKE, R.: Zur Entstehung des Tiefsee-Kalkschlammes im Schwarzen Meer. — *Naturwiss.*, **56**, 454—466, 1969a.
— Zur Entstehung des Posidonienschiefers (Lias ζ). — *Naturwiss.*, **56**, 635, 1969b.
- PORRENGA, D. H.: Chamosite in Recent sediments of the Niger and Orinoco deltas. *Geol. en Mijnbouw*, **44**, 400—403, 1965.
— Clauconite and chamosite as depth indicators in the marine environment. — *Marine Geol.*, **5**, 495—501, 1967.
- REISER, K. A.: Geologie der Hindelanger und Pfrontener Berge im Allgäu. — *Geognost. Jh.*, **33** (1920), 57—198, 1922.
- ROHRLICH, V., PRICE, N. B. & CALVERT, S. E.: Chamosite in the Recent sediments of Loch Etive, Scotland. — *J. Sed. Petrol.*, **39**, 624—631, 1969.
- ROSENBERG P. E.: Synthetic solid solutions in the systems $MgCO_3$ - $FeCO_3$ and $MnCO_3$ - $FeCO_3$. — *Amer. Miner.*, **48**, 1396—1400, 1963.
- ROY, S.: Mineralogy of different genetic types of manganese deposits. — *Econ. Geol.*, **63**, 760—786, 1968.
- SAPOZHNIKOV, D. G.: Geological conditions for the formation of manganese deposits. [In:] D. G. SAPOZHNIKOV (Edit.): Manganese deposits of the Soviet Union. — 9—33, Jerusalem (Israel Progr. Sci. Transl.) 1970.
- SCHIDLowski, M.: Über das westliche Ende der Allgäuer Hauptmulde im Hinteren Bregenzerwald (Vorarlberger Kalkalpen). — *Verh. Geol. Bundesanst.*, **1962**, 49—63, 1962.
- SCHMITZ, H.-H.: Untersuchungen am nordwestdeutschen Posidonienschiefer und seiner organischen Substanz. — *Beih. geol. Jb.*, **58** (1963), 1—222, 1968.
- SCHULZE, G.: Die geologischen Verhältnisse des Allgäuer Hauptkammes von der Rotgund-Spitze bis zum Kreuzeck. — *Geognost. Jh.*, **18**, 1—38, 1905.
- SEIBOLD, E.: Nebenmeere im humiden und ariden Klimabereich. — *Geol. Rdsch.*, **60**, 73—105, 1970.
- SHATSKIJ, N. S.: On manganiferous formations and the metallogeny of manganese. I. Volcanic-sedimentary manganese formations. — *Internat. Geol. Rev.*, **6**, 1030—1056, 1964.
- SOKOLOVA, E.: Laws governing the distribution of ore concentrations in manganese — bearing volcanogenic-sedimentary formations. — [In:] D. G. SAPOZHNIKOV (Edit.): Manganese deposits of the Soviet Union. — 76—100, Jerusalem (Israel Progr. Sci. Transl.) 1970.

- STRAKHOV, N. M.: Schéma de la diagenèse des dépôts-marins. — *Eclogae geol. Helvet.*, **51**, 761—767, 1959.
- SUSLOV, A. T.: Main features of volcanogenic-sedimentary Fe-Mn-deposits. — [In:] D. G. SAPOZHNIKOV (Edit.): Manganese deposits of the Soviet Union. — 58—75, Jerusalem (Israel Progr. Sci. Transl.) 1970.
- VARENTSOV, J. M.: Sedimentary manganese ores. — 119 S., Amsterdam (Elsevier) 1964.
- VINE, J. D. & TOURTELOT, E. B.: Geochemistry of black shale deposits — a summary report. — *Econ. Geol.*, **65**, 253—272, 1970.
- WALTHER, H. W.: Mangan. — [In:] A. BENTZ & H. J. MARTINI (Edit.): *Lehrbuch der Angewandten Geologie*, Bd. 2, Tl. 1, 165—188, Stuttgart (Enke) 1968.
- ZACHER, W.: Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:25 000, Blatt Nr. 8429 Pfronten. — 208 S., München (Bayer. Geol. Landesamt) 1966.
- ZEN, E.-AN.: Mineralogy and petrography of marin bottom samples off the coast of Peru and Chile. — *J. Sed. Petrol.*, **29**, 513—539, 1959.

Bei der Schriftleitung in Münster eingegangen am 12. Mai 1971.

Anschrift des Verfassers:

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