

Aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut, Lehrstuhl für Angewandte
Geologie der Freien Universität Berlin, Deutschland

Verbreitung und Entstehung Mangan-reicher Gesteine im Jura der Nördlichen Kalkalpen

K. Germann

Mit 8 Abbildungen

Eingegangen am 26. Juli 1971

Zusammenfassung

Schichtgebundene Mn-Anreicherungen sind in den Nördlichen Kalkalpen nahezu ausschließlich auf feinschichtige Tonmergelsteine („Manganschiefer“) des oberen Toarcian und unter- bis mittelmurassische Rotkalken beschränkt.

Die primären Mn-Mineralen in der „Manganschiefer“-Fazies sind Mischkarbonate der Reihe $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3\text{—FeCO}_3$ und geringe Mengen von Braunit und Pyrolusit. Die Fe-Mineralisation charakterisiert eine Faziesreihe, die von schwach oxidierenden Ablagerungsbedingungen (Goethit, Hämatit) an der Basis der Mn-führenden Serie, zu reduzierenden (Siderit, Chamosit, Pyrit) führt. In den Rotkalken sind Pyrolusit und Goethit bzw. Hämatit in calcitreichen Knollen und Krusten konzentriert.

Die chemische Zusammensetzung der Mn-reichen Gesteine ist bei hohen Ca- und SiO_2 -Gehalten von korrelierbaren Mn- und Fe-Anteilen in gleicher Größenordnung bestimmt. Gegenüber der durchschnittlichen Zusammensetzung faziell vergleichbarer Schwarz- und Tonschiefer und marin-sedimentärer Mn- bzw. Fe-Lagerstätten sind auch die Spurenelement-Gehalte deutlich erhöht und zumindest im Falle des Co mit den Mn-Gehalten korreliert.

Nach ihrer mineralogischen und chemischen Zusammensetzung sind die „Manganschiefer“ zu den vulkanogen-sedimentären Lagerstätten zu rechnen. Unmittelbare Hinweise auf vulkanische Aktivität im oberen Lias sind in Form von Seladonit-führenden Tuffen, die mit Mn-Karbonaten wechsellagern, erstmals in den Nördlichen Kalkalpen aufgefunden worden.

Summary

Distribution and Genetic Significance of Jurassic Manganese Deposits in the Northern Limestone Alps

In the Northern Limestone Alps strata-bound deposits of manganese are concentrated in laminated marls („manganese shales“) of the lower Toarcian and lower to upper Jurassic red limestones.

Carbonates of the system $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3\text{—FeCO}_3$, and minor quantities

of braunite and pyrolusite are the prevailing primary manganese minerals. Characteristically they are associated with sedimentary iron minerals (hematite, goethite, Mn-siderite, chamosite, pyrite) showing a vertical sequence leading from weakly oxidizing to anaerobic conditions. In the red limestones pyrolusite and goethite are concentrated in carbonate-rich nodules and crusts. The "manganese shale" facies besides its elevated contents of Ca and SiO_2 is characterized by Mn and Fe values which are closely correlated. In contrast to the average composition of comparable black shale and normal marine Mn and Fe deposits the trace element contents, partly correlated with manganese, are raised, as well.

According to their mineralogical and chemical composition the "manganese shales" must be classed with volcanogenic sedimentary deposits. Volcanic activity during manganese deposition in the Northern Limestone Alps could be proved for the first time by celadonite-bearing tuffaceous layers in manganese carbonate sediments.

Einleitung

In der mehrere tausend Meter mächtigen mesozoischen Schichtenfolge der Nördlichen Kalkalpen sind nur in einem vergleichsweise geringmächtigen Sedimentpaket, das an der Wende vom unteren zum mittleren Jura abgelagert wurde, nennenswerte Mengen von Mangan konzentriert. Diese Mn-führenden mergeligen und kieseligen Sedimente, von denen schon *Gümbel* (1861) berichtet, sind wegen ihres Metallgehaltes noch im 19. Jahrhundert an vielen Stellen des Kalkalpenraumes abgebaut worden. Während der Weltkriege sind einige der altbekannten Vorkommen erneut eingehend bergmännisch untersucht worden, aber auch nach einer jüngsten Aufschluß-Phase, die bis in die 60er Jahre hineinreichte, ist die Produktion an keiner Stelle wieder aufgenommen worden.

Die geologische Bearbeitung des Vorkommen beschränkte sich bisher, von den wirtschaftlich interessanten Lagerstätten der Berchtesgadener Alpen (*Gruß*, 1958, 1969; *Gudden*, 1969) und des Tennengebirges (*Cornelius* und *Plöckinger*, 1952) abgesehen, auf Erwähnungen in der regional-geologischen Literatur; eine kurze zusammenfassende Darstellung der österreichischen Mn-Vorkommen haben *Lechner* und *Plöckinger* (1956) geliefert. Mineralogische und geochemische Daten zur Mn-Führung von jurassischen Rotkalken und der „Manganschiefer“ in den Allgäuer und Lechtaler Alpen finden sich bei *Germann* (1971) und *Germann* und *Waldvogel* (1971).

Regionale und stratigraphische Verbreitung, Geochemie und Mineralführung der Mn-reichen Sedimente waren bisher nur lückenhaft bekannt. Eine zusammenfassende Bearbeitung dieser Fragen sollte zugleich Antworten auf genetische Probleme finden helfen, die sich aus der auffälligen Konzentration der Mn-Führung auf jurassische Sedimente unterschiedlicher Fazies ergeben.

Stratigraphische Verbreitung Mn-führender Sedimente

Mn-Anreicherungen treten in drei verschiedenen Faziestypen jurassischer Sedimente auf: die überwiegende Menge ist in grauen Mergelsteinen der sogenannten „Manganschiefer“-Fazies (Allgäu-Schichten, „Fleckenmergel“) konzentriert, untergeordnete Anteile finden sich in einer „Rotkalk“-Fazies (Adneter Schichten usw.) und Kiesel-Fazies („Radiolarit“) bzw. einer mergelig-kieseligen Übergangsfazies (Kohlstatt-Schichten).

Zahlreiche kleinere Vorkommen Mn-reicher Gesteine von nur lokaler Bedeutung sind auch aus obertriassischen (z. B. Hauptdolomit, vgl. *Richter*, 1968) und oberjurassischen (z. B. Aptychen-Schichten, vgl. *Helmcke*, 1969) Sedimenten bekanntgeworden.

Mn-reiche Mergelsteine, die sogenannten „Manganschiefer“, sind in den Nördlichen Kalkalpen zwischen Vorarlberg und Salzburger Alpen über mehr als 250 km streichende Erstreckung verbreitet. In den Allgäuer und Lechtaler Alpen ist die stratigraphische Position der „Manganschiefer“ im oberen Lias seit *Reiser* (1924) gesichert; zuletzt hat *Jacobs-hagen* (1965) bekräftigt, daß die Mn-führenden mittleren Allgäu-Schichten zwischen Wettersteingebirge und Rhein in das untere Toarcian zu stellen sind. Im östlich anschließenden Karwendel-Gebirge sind nach *Ampferer* (1950) die Mn-führenden Fleckenmergel des S-Randes zum mittleren bzw. oberen Lias zu rechnen, während nach *Bitterli* (1962 b) für Mn-reiche Ölschiefer im Bächental NW des Achensees Toarcian belegt ist. In den Chiemgauer Bergen hat *Schottler* (1934) Vorkommen, die sich inzwischen als sehr Mn-reich erwiesen haben, unteren Oberlias nachweisen können und ihre fazielle Ähnlichkeit mit den süddeutschen Posidonienschiefern betont. Auch die Mn-Lagerstätten des Berchtesgadener und Salzburger Raumes dürften ausnahmslos dem Lias angehören: die Mn-führenden Kiesel-Fleckenkalke im Bereich der Hochkalter-Gruppe sind mit *Barth* (1968) in den oberen Lias einzustufen, ebenso wie die Mn-reichen Strubberg-Schichten des Tennengebirges (*Cornelius* und *Plöching*, 1952).

Fazies, Altersstellung und Verbreitung von Mn-führenden Rotkalken sind ausführlich unter anderen bei *Fabricius* (1966), *Hallam* (1967) und *Wendt* (1969) dargestellt worden. Zumindest im Sonnwend-Gebirge setzt die stärkste Konzentration von Manganknollen und Krusten im Toarcian ein und reicht im Gegensatz zu den „Manganschiefern“ bis in den Dogger hinein.

Zwischen die Rotkalke und den hangenden Radiolarit schieben sich im Sonnwend-Gebirge (*Germann*, 1971) und in der Unken-er Mulde (*Garrison* und *Fischer*, 1969) geringmächtige Mn-reiche Kalke ein, die stratigraphisch allerdings nicht korrelierbar sind: während in der

Unkener Mulde nach *Garrison* und *Fischer* die Radiolarit-Untergrenze im unteren Bajocian liegen soll, setzt im Sonnwend-Gebirge die Radiolarit-Sedimentation erst im O-Oxford ein (*Wendt*, 1969). In einer stratigraphisch und faziell ähnlichen Position finden sich an der Radiolarit-Untergrenze lokal die dunklen, glimmerreichen Kohlstatt-Schichten (U-Dogger nach *Müller-Deile*, 1940), die zumindest im Mieminger Gebirge, in den Schlierseer Bergen und in der Benediktenwand-Gruppe durch ihren Mn-Reichtum auffallen. Örtlich (Mieminger Gebirge, Schlierseer Berge) reicht die Mn-Führung auch bis in den hangenden Radiolarit hinein.

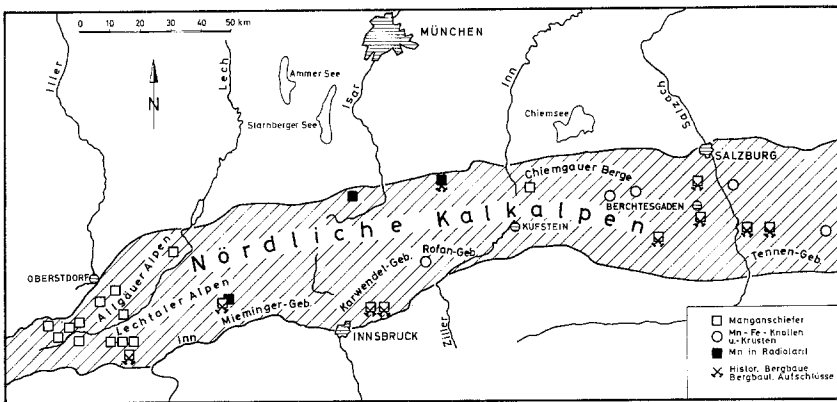


Abb. 1. Verbreitung der untersuchten Profile und Profilgruppen von Mn-reichen Gesteinen in den Nördlichen Kalkalpen.

Regional verbreitete Mangan-Anreicherungen sind in den gesamten Nördlichen Kalkalpen offensichtlich nahezu ausschließlich auf faziell stark differenzierte Sedimentfolgen an der Wende Lias—Dogger beschränkt; die größten Metallmengen sind in Sedimenten des unteren Oberlias konzentriert. Die Mangan-Vererzung in den Nördlichen Kalkalpen ist damit, von wenigen bedeutungslosen Ausnahmen abgesehen, *zeitgebunden*.

Lithologische Fazies der Mn-reichen Sedimente

Die Mn-reichen Sedimente des kalkalpinen Jura gehören mit den beiden vorherrschenden Gesteinstypen, schwärzlichen Tonmergelsteinen („Manganschiefer“) und schwach tonigen roten Kalken, zwei gegensätzlichen Fazies-Bereichen an.

Die Fazies der „Manganschiefer“ ist in ihrer charakteristischen Ausbildung mit schwärzlichen karbonatreichen Ton- und Siltsteinen über den gesamten untersuchten Kalkalpen-Bereich (vgl. Abb. 1) verbreitet. Neben einem mittleren Karbonatgehalt von ca. 40% ist ausgeprägte

Feinschichtung im mm-Bereich (Abb. 2), die durch den Wechsel von karbonat- und ton- bzw. bitumenreichen Lagen erzeugt wird, ihr kennzeichnendes Merkmal; diese auffällige Gefügeeigenschaft gab häufig Anlaß zu faziellen Vergleichen der Mn-führenden Gesteine mit dem germanischen Posidonienschiefer (u. a. *Schottler*, 1934). Die schwarze bis dunkelgraue Färbung der „Manganschiefer“ wird vorwiegend von wechselnden Anteilen bituminöser Substanzen hervorgerufen (*Bitterli*, 1962 a).

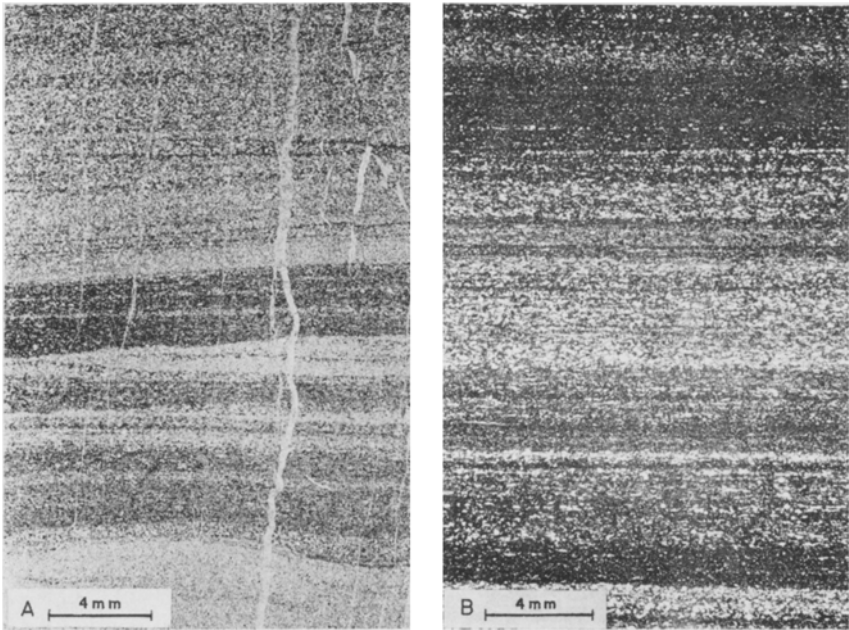


Abb. 2. Feinschichtige Mn-reiche Mergelsteine aus der „Manganschiefer“-Serie; Dünnschliffe; Proben aus den Profilen: (A) Bernhardstal, Allgäuer Alpen (4,7% Mn); (B) Sachrang, Chiemgauer Berge (11,6% Mn).

Neben den C_{org} -Gehalten, die im Mittel bei 1% liegen (3% beim „average black shale“ von *Vine* und *Tourtelot*, 1970, p. 257), verstärkt besonders in den karbonatärmeren „Manganschiefern“ der reichlich vertretene feinkristalline Pyrit den Schwärzungsgrad der Gesteine.

Als biogene Komponenten sind in den „Manganschiefern“ überwiegend planktonische Formen vertreten, von denen Radiolarien besonders häufig sind. Ihre Skelette sind weitgehend calcitisiert, die ursprüngliche SiO_2 -Substanz ist in Hornsteinlagen oder als feinkristalline Grundmasse zwischen den karbonatischen Partikeln konzentriert. Neben den Radiolarien kennzeichnen auch Anhäufungen von kieseligen

Schwammnadeln, die stellenweise zur Bildung von Kieselkalken führte, ein marines Milieu, in dem Kieselsäure stets in großer Menge angeboten war. Jaspislagen in einigen Mn-Vorkommen der Berchtesgadener Alpen sind gleichfalls Zeugen für gesteigerte Zufuhr von SiO_2 in den Ablagerungsraum.

Andere häufige biogene Sedimente sind tonige Echinodermen-spatkalken, die über zahlreiche feinschichtige Zwischentypen mit den normalen „Manganschiefern“ verbunden sein können.

Hoher C_{org} -Gehalt und ausgeprägte Feinschichtung, die durch das Fehlen benthonischer Organismen weitgehend ungestört erhalten geblieben ist, sind Hinweise auf Sedimentation der „Manganschiefer“ in anaerobem Milieu. Besonders in den Allgäuer und Lechtaler Alpen weisen Einschaltungen von Bioareniten und Intraklastkalken und hoher Silt- und Sandanteil darauf hin, daß die „Manganschiefer“ wohl nicht in landfernen tiefen Ozeanbecken, sondern möglicherweise in zeitweilig stagnierenden Bereichen eines flachen Schelfmeeres abgelagert worden sind (vgl. *Germann und Waldvogel*, 1971).

Generell zeigt die „Manganschiefer“-Serie eine von Karbonatgehalt und Gesteinsfarbe ableitbare lithofazielle Grobgliederung, die mit geringen Einschränkungen für das gesamte Untersuchungsgebiet Gültigkeit hat: von den liegenden Mn-reichen Profilabschnitten zu den hangenden Mn-ärmeren mehrten sich mit abnehmendem Karbonatgehalt Anzeichen für immer stärker reduzierende Ablagerungsbedingungen, wie hohe C_{org} - und Sulfid-Gehalte.

Hämatit- bzw. Goethit-führende Mn-Gesteine, wie sie in den Lechtaler Alpen sehr selten, in den Berchtesgadener Alpen sehr häufig nahe der Basis der „Manganschiefer“-Serie anzutreffen sind, zeigen trotz des offensichtlich erhöhten O_2 -Angebots im Ablagerungsraum ebenfalls ausgeprägte Feinschichtung, deren Konservierung auch hier auf das Fehlen von Bodenbewohnern zurückgeführt werden muß. Man wird die Ursachen hierfür möglicherweise in außergewöhnlich hohen Metallkonzentrationen des Meereswassers zu suchen haben, die in diesen roten Sedimenten auch zu sehr hohen Erzgehalten geführt haben.

Die Fe-Oxide führenden Rotsedimente in der „Manganschiefer“-Serie leiten nach ihrer geochemischen Fazies zu den Mn-führenden Rotkalken über, die ausschließlich in gut belüfteten Meeresräumen abgelagert worden sein müssen. Die Bildungstiefe dieses Gesteinstyps, der von den basalen Rätolias-Riffkalken zum hangenden Radiolarit überleitet, ist gerade in jüngster Zeit Objekt zahlreicher Diskussionen gewesen. Während *Garrison und Fischer* (1969) zumindest für die Ablagerung der Rotkalke der jüngeren Adneter Schichten, in denen die überwiegende Menge von Mangan angereichert ist, Wassertiefen bis zu 4000 m annehmen, führen *Hallam* (1967), *Jurgan* (1967) und *Wendt* (1969) Argu-

mente für Wassertiefen im Zehnermeter-Bereich ins Feld. Nach der geochemischen Zusammensetzung der Mn-Knollen- und -Krusten lag der Bildungsraum dieser Gesteine vermutlich in Wassertiefen zwischen 200 und 1000 Metern (vgl. *Germann*, 1971).

Mineralbestand

Die Mineralführung der Mn-reichen Gesteine in den Nördlichen Kalkalpen ist, von regional beschränkten Arbeiten (*Gruß*, 1958; *Germann* und *Waldvogel*, 1971) abgesehen, bisher noch nie im Zusammenhang untersucht worden. Es mußte deshalb bisher auch offenbleiben, ob die zahlreichen Vorkommen von „Manganschiefern“ zwischen Vorarlberger und Salzburger Alpen einem mineralogisch einheitlichen Lagerstättentyp angehören.

Die historischen Bergbaue gingen überwiegend in der Oxydationszone der „Manganschiefer“-Lagerstätten um. Mn-Oxide, als Verwitterungsprodukte auf Schichtflächen und Klüften, galten in den Allgäuer und Lechtaler Alpen auch noch in jüngster Zeit als einzige Mn-Mineralie.

Mangan-Mineralie

Durch röntgenographische und erzmikroskopische Untersuchungen wurden in den „Manganschiefer“-Vorkommen als primäre Erzminerale neben den vorherrschenden *Ca-Mn-Fe-Mg-Karbonaten*, die zuerst von *Gruß* (1958) aus den Berchtesgadener Vorkommen beschrieben worden waren, das Mn-Silikat *Braunit* und sehr geringe Mengen von *Pyrolusit* nachgewiesen. Die Mn-Knollen enthalten als Primärmineral gleichfalls *Pyrolusit* (vgl. *Germann*, 1971).

Die Zusammensetzung der *Mn-führenden Karbonate* ist starken Schwankungen unterworfen; nach den chemischen und röntgenographischen Befunden variiert sie nicht nur zwischen verschiedenen Vorkommen, sondern auch innerhalb der einzelnen Profile (vgl. auch *Gruß*, 1958).

Die Anteile von CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 und MgCO_3 in den Mischkarbonaten wurden nach den von *Krieger* (1930) und *Goldsmith* und *Graf* (1957, 1960) entwickelten Methoden röntgenographisch und durch Vergleich mit den Ergebnissen der chemischen Analyse ermittelt.

Die Lage der für die chemische Zusammensetzung kennzeichnenden d_{104} -Interferenz wird in den untersuchten Karbonaten im wesentlichen vom $\text{CaCO}_3/\text{MnCO}_3$ -Verhältnis bestimmt, MgCO_3 und FeCO_3 sind nur in untergeordneter Menge in die Mischkarbonate eingebaut. In Abb. 3 ist die Verschiebung der 104-Interferenzen der Mn-Karbonate in Abhängigkeit vom steigenden Mn-Gehalt der Proben aufgetragen und zur Mischreihe $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3$ in Beziehung gesetzt. Häufigkeitsmaxima ergeben sich zwischen 2,93 und 2,91 und 2,88 und 2,86 Å, also bei Wer-

ten, die einer bevorzugten Zusammensetzung der Mischkristalle von ca. $\text{Ca}_{40}\text{Mn}_{60}$ und $\text{Ca}_{10}\text{Mn}_{90}$ entsprechen. Den Phasen $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ (Kutnahorit) und MnCO_3 (Rhodochrosit) zuordenbare 104-Interferenzen sind sehr selten. In den Mn-armen Proben ($< 5\%$ Mn) herrschen Ca-Mn-Karbonate der Zusammensetzung $\text{Ca}_{50}\text{Mn}_{50}$ bis $\text{Ca}_{20}\text{Mn}_{80}$ vor, während sich mit zunehmendem Mn-Gehalt überwiegend Ca-ärmere Karbonate einstellen, die in ihrer Zusammensetzung nur mehr geringfügig um $\text{Ca}_{10}\text{Mn}_{90}$ streuen.

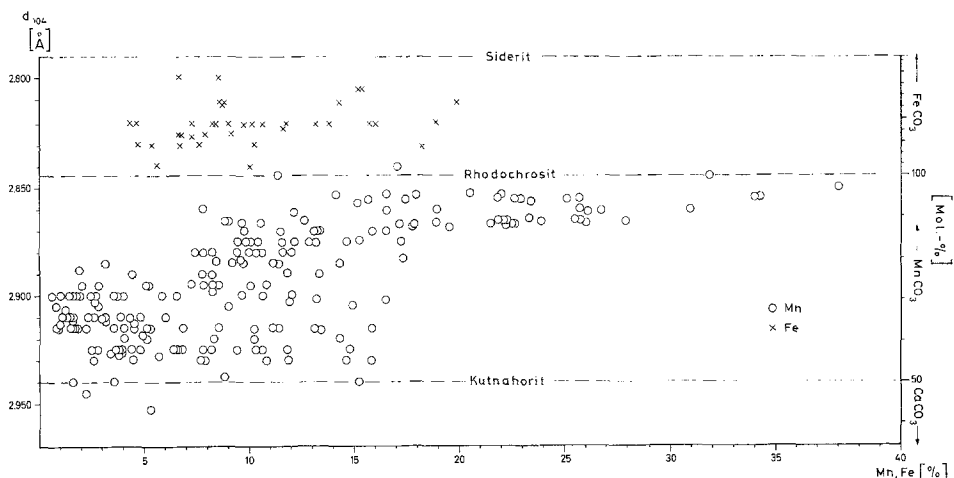


Abb. 3. d_{104} -Werte von Ca—Mn—Fe-Mischkarbonaten aus den „Manganschiefern“. Im Bereich zwischen 2,95 und 2,84 Å ist die Abhängigkeit vom Gesamt-Mn- und zwischen 2,84 und 2,80 Å vom Fe-Gehalt der Proben dargestellt. Die Röntgeninterferenzen sind zu den Mischreihen CaCO_3 — MnCO_3 und MnCO_3 — FeCO_3 in Beziehung gesetzt.

*Fronde*l und *Bauer* (1955) haben in natürlichen Vorkommen und *Goldsmith* und *Graf* (1957) bei Untersuchungen an synthetischen Gliedern von Mischkristallen im binären System CaCO_3 — MnCO_3 eine Mischungslücke zwischen dem $\text{Ca}_{50}\text{Mn}_{50}$ - und dem $\text{Ca}_{25}\text{Mn}_{75}$ -Karbonat festgestellt. Die Untersuchungen an den liassischen Mn-Karbonaten haben erneut bewiesen, daß diese Lücke in der Mn-reicheren Hälfte der Mischungsreihe in natürlichen Vorkommen nicht notwendigerweise existiert, wie dies bereits *Krieger* (1930), *Wayland* (1942) und *Kulp* et al. (1948) gezeigt hatten.

Da die Mn-Gehalte in den Mischkristallen mit der Gesamt-Mn-Konzentration in den Proben ansteigen, ist anzunehmen, daß das Mischungsverhältnis $\text{CaCO}_3/\text{MnCO}_3$ vom jeweiligen Mn-Angebot bei der Mischkarbonatbildung abhängig ist. Bei geringem Mn-Angebot entstehen Karbonate mit stark schwankenden, aber durchwegs hohen Ca/Mn-Verhältnissen, während bei erhöhter Mn-Zufuhr Mischkristalle mit

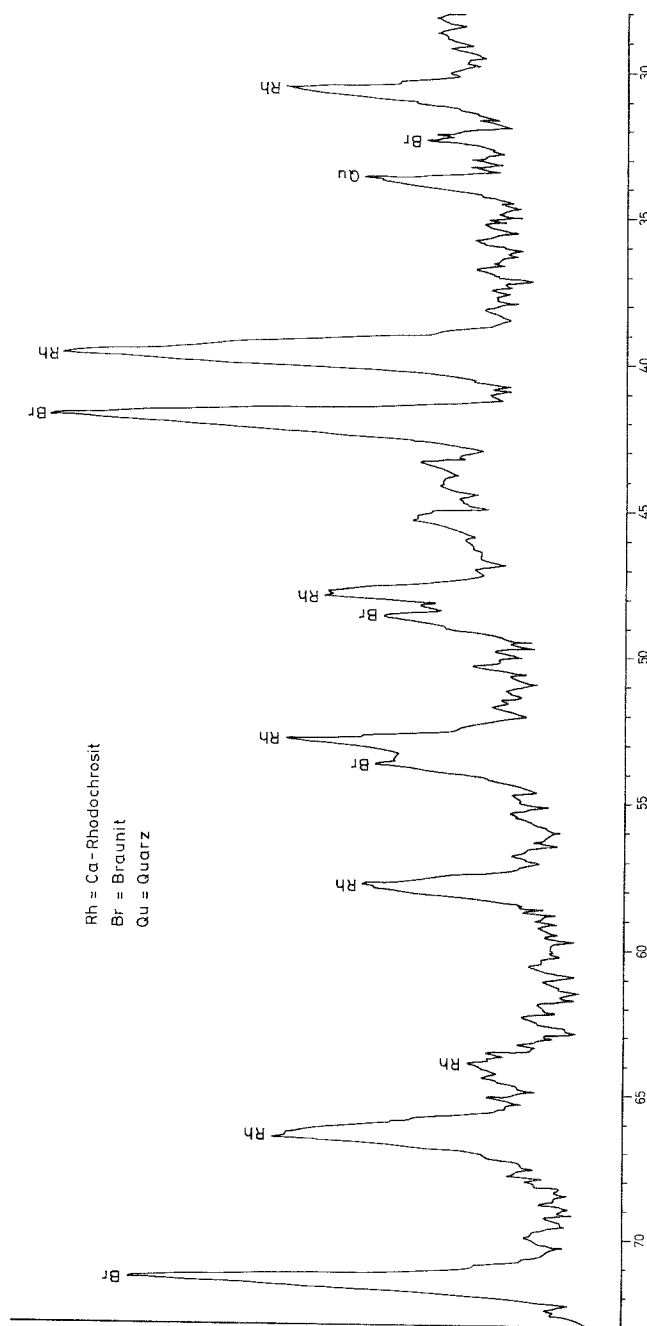


Abb. 4. Röntgendiagramm eines typischen Braunit-Rhodochrosit-Erzes aus hämatitführenden „Manganschiefern“ von der Kallbrunn-Alm, Berchtesgadener Alpen; Aufnahme mit Fe-K α -Strahlung.

niedrigen Ca/Mn-Werten und relativ einheitlicher Zusammensetzung gebildet werden.

Die überwiegende Menge der Ca-Mn-Karbonate liegt in mikrokristalliner Form mit Kristallgrößen bis 0,01 mm vor, die auf unmittelbare Ausfällung und geringe diagenetische Veränderungen schließen lassen. Geringere Anteile sind an biogenen Detritus (Lamellibranchiaten-Schalen, Echinodermenskelett-Teile) gebunden (vgl. auch die entsprechenden Beobachtungen bei *Gruß*, 1958). Aus Calcit-Einkristallen, die randlich in Ca-Rhodochrosit umgewandelt sind, läßt sich ein ähnlicher Verdrängungsmechanismus ableiten, wie ihn *Miller et al.* (1966) und *Bischoff* (1969) für die Bildung von Rhodochrosit und Mn-Siderit in Thermalschlämmen des Roten Meeres annehmen. Während bei anhaltender Zufuhr von Lösungen mit hoher Mn-Konzentration eingeschwemmter calcitischer Detritus vollständig durch Ca-arme Rhodochrosite verdrängt werden kann, sollten bei geringeren Konzentrationen Mn-ärmere Phasen gebildet werden und Teile des Calcits erhalten bleiben.

Braunit ($\text{Mn}_7\text{O}_8[\text{SiO}_4]$) wurde als primäres Erzmineral ausschließlich in den besonders Mn-reichen Vorkommen des Berchtesgadener Raumes (Gebiet des Hochkranz und des Jenner) aufgefunden. Er ist dort entweder in dünnen Lagen (bis 5 mm) Hämatit-führenden Rhodochrosit-Erzen zwischengeschaltet oder tritt in massigen Bänken zusammen mit Rhodochrosit auf. In der Erzfazies der „roten Bänke“ (*Gudden*, 1969, p. 486) kann der Anteil von Braunit bis zu 60% betragen. Charakteristisch für das Auftreten von Braunit in dieser Fazies sind in einer Grundmasse von Rhodochrosit verstreute, sehr kleine (0,001–0,005 mm) subhedrale Kristalle, die sich lagenweise zu einem kompakten Pflastergefüge zusammenschließen können.

Das Röntgenbeugungs-Diagramm eines typischen Braunit-Rhodochrosit-Erzes zeigt Abb. 4.

Die bisher bekannten natürlichen Vorkommen von Braunit sind auf regional- und kontaktmetamorphe Lagerstätten, auf vulkanogen-sedimentäre Mn-Vorkommen (*Vincienne*, 1956; *Hewett*, 1966; *Roy*, 1968) und einige seltene hydrothermale Mn-Gänge beschränkt. Die Bildung von Braunit im sedimentären Zyklus ist bis heute nicht sicher nachgewiesen (*Berger*, 1968, p. 98). Braunit bildet sich bevorzugt bei erhöhten Temperaturen in SiO_2 -reicher Umgebung (*Roy*, 1968, p. 770), sein Gehalt an Mn^{4+} zeigt ein gegenüber dem Bildungsbereich der Mn-Karbonate deutlich erhöhtes Redox-Potential an, das sich auch in den häufigen Paragenesen Braunit—Mn-Oxide ausdrückt (*Krauskopf*, 1957).

Aus dem Auftreten von Braunit in einigen kalkalpinen Mn-Vorkommen, die mit Sicherheit nicht metamorph überprägt sind, muß also entweder auf diagenetische Veränderungen der betreffenden Sedimente

bei erheblich erhöhten Temperaturen oder auf hydrothermale Beeinflussung geschlossen werden. Da auch alle Anzeichen für intensive diagenetische Überprägung — wie z. B. Kornvergrößerung der Karbonate — fehlen, scheint die Braunit-Bildung auch in den alpinen Vorkommen hydrothermale Einflüsse anzuzeigen, die auf vulkanische Tätigkeit zurückgeführt werden müssen.

Eine Lagerstätte mit annähernd vergleichbaren Mineralparagenesen ist das Vorkommen Durnovso in Sibirien (*Suslov*, 1970, p. 69 ff.). Neben Karbonaterzen herrschen dort oxidische Erze mit Braunit in Hämatit-reichen kieseligen Sedimenten vor. Die Deutung dieser Lagerstätte als vulkanogen-sedimentär wird durch die reichlich vorhandenen submarinen Effusiva gestützt.

Aus der besonders Mn-reichen Paragenese Rhodochrosit—Braunit—Hämatit geht zugleich hervor, daß die Mn-Anreicherung nicht zwangsläufig, wie die Vorkommen der Allgäuer und Lechtaler Alpen anzudeuten scheinen, an die sapropelitische Fazies der C-reichen „Manganschiefer“ gebunden, sondern vielmehr erst in einer schwach oxidierenden Umgebung maximal entwickelt ist. Die unterschiedlichen Eh-Bedingungen beeinflussen zwar die Mineralführung, aber nur in geringem Maße die Metallmengen, die zur Ausfällung gelangen.

Möglicherweise sind mit den besonders metallreichen Vorkommen mit oxidischen Fe- und silikatischen Mn-Mineralen die Bereiche des Austritts metall-liefernder Thermen markiert. In den angrenzenden Bereichen mit reduzierendem Milieu wird Mn dann ausschließlich in Form von Karbonaten und Fe als Silikat bzw. Sulfid fixiert.

Pyrolusit findet sich als Primärmineral in sehr geringen Mengen in der Hämatit—Braunit—Paragenese und zusammen mit Goethit bzw. Hämatit in den Mn-Knollen und -Krusten der Rotkalk.

In den Bildungen der Oxydationszone sind neben Pyrolusit vor allem Todorokit und einige röntgenamorphe Mn-Oxide vertreten.

Eisen-Mineralen

Die Fe-Gehalte in den kalkalpinen Mn-Vorkommen reichen häufig an die Mn-Gehalte heran und können sie auch überschreiten.

Die röntgenographische und mikroskopische Untersuchung hat ergeben, daß Fe nicht nur in der sehr häufigen sulfidischen Phase (*Pyrit*, *Markasit*), sondern auch in Fe-Mn-Mischkarbonaten (*Mangano-Siderit*), Silikaten (*Chamosit*) und in Form des Hydroxids (*Goethit*) bzw. Oxids (*Hämatit*) in der „Manganschiefer“-Fazies auftritt.

In der Rotkalk-Fazies der Mn-reichen Gesteine ist Fe ausschließlich als Hydroxid und Oxid enthalten.

Die Fe-Mineralphasen und die Besonderheiten ihres Auftretens sind

für die Fe-reichen Vorkommen der Allgäuer und Lechtaler Alpen von *Germann* und *Waldvogel* (1971) ausführlich dargestellt worden. In den Profilen ergibt sich dort von den liegenden Mn-reichen Partien zu den hangenden Mn-armen die Mineralabfolge Goethit bzw. Hämatit—Siderit—Chamosit—Pyrit, die, ähnlich wie in entsprechenden lateralen Faziesfolgen marin-sedimentärer Eisenerzlagerstätten (vgl. *Borchert* 1952, 1964), abnehmendes Redoxpotential im Ablagerungsraum widerspiegelt. In den im Mittel Fe-ärmeren Vorkommen des Berchtesgadener Raumes ist der oxidische Abschnitt der Faziesreihe in den Hämatit-führenden Rhodochrosit-Braunit-Erzen stärker als in den westlichen Ostalpen entwickelt. Die Chamosit-Fazies, die dort zu den anaerob gebildeten Schwarzschiefern überleitet, fehlt hier nahezu vollständig.

Während für Pyrit bzw. Markasit vorwiegend frühdiagenetische Bildung angenommen werden muß, sind die mikrokristallinen Mn-Siderit- und Chamosit-Sedimente nahezu ausschließlich primär-sedimentäre Produkte (vgl. *Germann* und *Waldvogel*, 1971).

Die Faziesfolgen der Fe-Mineralen unterstreichen zwar Ähnlichkeiten der „Manganschiefer“-Vererzung mit marin-sedimentären Lagerstätten, wesentliche Unterschiede sind jedoch in den andersartigen Erzgefügen und in der abweichenden chemischen Zusammensetzung begründet: Die für oxidische, karbonatische und silikatische Lagerstätten typischen oolithischen Gefüge fehlen völlig und das Mn/Fe-Verhältnis ist zugunsten des Mn verschoben.

Buntmetall-Sulfide

In einigen „Manganschiefer“-Erzen findet sich eine mengenmäßig unbedeutende Cu-Mineralisation, die sich fast ausschließlich aus Kupferkies zusammensetzt, zu dem in einigen Fällen Neodigenit und Covellin treten. Andere Sulfide, die gleichfalls nur in sehr geringen Mengen und in sehr kleinen Körnern auftreten, sind Bleiglanz und Zinkblende. In hämatit-reichen Roterzen des Berchtesgadener Gebiets finden sich mit Kupferkies-Aggregaten und Bleiglanz-Kupferkies-Verwachsungen bis zu mm-Größe noch die deutlichsten Anzeichen einer Erweiterung der Mn-Fe-Mineralparagenese durch Cu-, Pb-, Zn-Sulfide. Im Atasu-Typ der Mn-Fe-Lagerstätten von Zentral-Kasakstan (vgl. u. a. *Shcherba*, 1968; *Kayupova*, 1970), der mit devonischen Vulkaniten genetisch verknüpft ist, äußert sich diese für hydrothermal-sedimentäre Mn-Fe-Erze charakteristische Tendenz besonders deutlich.

Geochemie

Die Angaben über die chemische Zusammensetzung der nordalpinen Mn-Erze beruhen auf der Analyse des HCl-löslichen Anteils von 285 Proben (45 verschiedene Vorkommen) der „Manganschiefer“-Fazies und 30 Proben

der Rotkalk-Fazies (8 Vorkommen) mit einem Atomabsorptionsspektrophotometer Perkin-Elmer 303. Von 13 Proben liegen Gesamtanalysen der Bundesanstalt für Materialprüfung vor.

Die Gehalte der analysierten Elemente schwanken in weiten Grenzen wie ihre Durchschnittswerte und Standardabweichungen in Tab. 1 zeigen.

Tabelle 1. *Mittelwerte \bar{x} und Standardabweichungen s (beide in Gew. % für Mn, Fe, Ca und Mg — für die anderen Elemente in p p m) der Gehalte einiger Elemente in nordalpinen Vorkommen der „Manganschiefer“-Fazies (285 Proben)*

	Mn	Fe	Ca	Mg	Sr	Cu	Ni	Co	Cr	Zn	HCl-unlös- Anteil
\bar{x}	9,9	4,2	10,4	1,6	380	45	82	48	31	53	37,3
s	9,9	3,7	8,5	0,86	360	22	39	45	10	27	16,9

Tabelle 2. *Korrelation (r) zwischen Mn und einigen Elementen für 285 Analysen*

	Ca	Fe	Co	Cu	Zn
Mn	— 0,48	0,21	0,22	— 0,23	— 0,15

Die Anteile einiger Elemente (Fe, Ca, Co, Cu, Zn) wurden auf ihre Abhängigkeit von der Mn-Anreicherung überprüft (Tab. 2).

Aus 10 Gesamtanalysen von Mn-reichen Proben ($> 10\%$ Mn), die Metallgehalte in vergleichbarer Größenordnung enthalten, wurde die mittlere Zusammensetzung eines karbonatischen Mn-Erzes der „Manganschiefer“-Fazies berechnet (Tab. 3).

Die Mn-Gehalte der jurassischen Mn-Erze sind durchwegs von Fe-Anteilen begleitet (Abb. 5), die meist zwischen 25 und 100% der Werte für Mn betragen. Das mittlere Mn/Fe-Verhältnis für die Vorkommen der Allgäuer und Lechtaler Alpen liegt bei 1,8 ($s = 1,7$), für die gesamten Nördlichen Kalkalpen beträgt es etwa 3. Die auch für karbonatische marin-sedimentäre Mn- und Fe-Lagerstätten bezeichnende, nahezu vollständige Trennung von Mn und Fe ist in den kalkalpinen Mn-Fe-Vorkommen nicht verwirklicht. Gemeinsames Auftreten von Mn und Fe ist ein geradezu charakteristisches Merkmal dieses Lagerstättentyps, wobei die hohen Fe-Gehalte nicht nur auf die karbonatische Fazies beschränkt sind.

Die mittleren Ca-Gehalte liegen in der Größenordnung der Mn-

Anteile; die signifikante negative Korrelation zwischen Ca- und Mn-Gehalten ($r = -0,48$) ist auf den Ersatz von Ca durch Mn in den CaCO_3 — MnCO_3 -Mischkarbonaten zurückzuführen. Negativ korreliert ($r = -0,53$ für die Allgäuer und Lechtaler Alpen) sind auch der Anteil an HCl-unlöslichen Bestandteilen (Quarz, Tonminerale) und Mn-Gehalt; lediglich für sehr Ca-reiche Proben gilt dieser Zusammenhang nicht, der aus der Bindung des Mn an die karbonatische Phase herzuleiten ist.

Die hohen Anteile von SiO_2 und Al_2O_3 bei gleichzeitig niedrigeren Metallgehalten (Mn + Fe) grenzt die kalkalpinen Mn-Vorkommen

Tabelle 3. *Mittlere Zusammensetzung eines karbonatischen Mn-Erzes der „Manganschiefer“-Fazies*

	Gew. %		Gew. %
SiO_2	25,67	P_2O_5	0,64
Al_2O_3	3,66	SO_3	0,71
Fe_2O_3 (ges. Fe)	8,78	CO_2	22,25
MnO	19,34	C_{org}	0,94
CaO	10,26	H_2O geb.	3,28
MgO	3,30	TiO_2	0,19
Na_2O	0,06		
K_2O	0,89		

gegen die typisch marin-sedimentären Mn- und Fe-Lagerstätten ab. Im Al—Si—(Fe + Mn)-Diagramm (Abb. 6) liegen die Analysenwerte für die alpinen Vorkommen in einem schmalen Feld, dessen Lage bei wenig streuenden Al-Werten von den Fe + Mn- bzw. SiO_2 -Gehalten bestimmt wird. Alle zum Vergleich herangezogenen Durchschnittswerte von marin-sedimentären Mn- und Fe-Lagerstätten (aus *Varentsov*, 1964, bzw. *James*, 1966) liegen außerhalb dieses Bereiches, lediglich die Zusammensetzung der Fe-reichen Thermalschlämme des Roten Meeres läßt ähnliche Si- und Al-Werte erkennen.

Bei den Spurenelement-Gehalten der „Manganschiefer“ bietet sich ein Vergleich mit den entsprechenden Werten von karbonatarmen „Schwarzschiefern“ (*Vine* und *Tourtelot*, 1970) an (Abb. 7), der den fazialen Ähnlichkeiten zwischen den beiden Gesteinstypen (vgl. *Jacobs-hagen*, 1965) Rechnung trägt. Während bei Fe-, Mg- und Sr-Gehalten weitgehende Ähnlichkeit zwischen „Manganschiefern“, Schwarzschiefern und der durchschnittlichen Zusammensetzung von Schiefertönen (*Turekian* und *Wedepohl*, 1961) besteht, sind vor allem die Mn- und Ca-Gehalte um mehrere Größenordnungen höher. Bei den Elementen Ni und Cu bestehen nur geringfügige Unterschiede gegenüber den Vergleichswerten, während die Co-Anteile merklich angereichert sind. Ver-

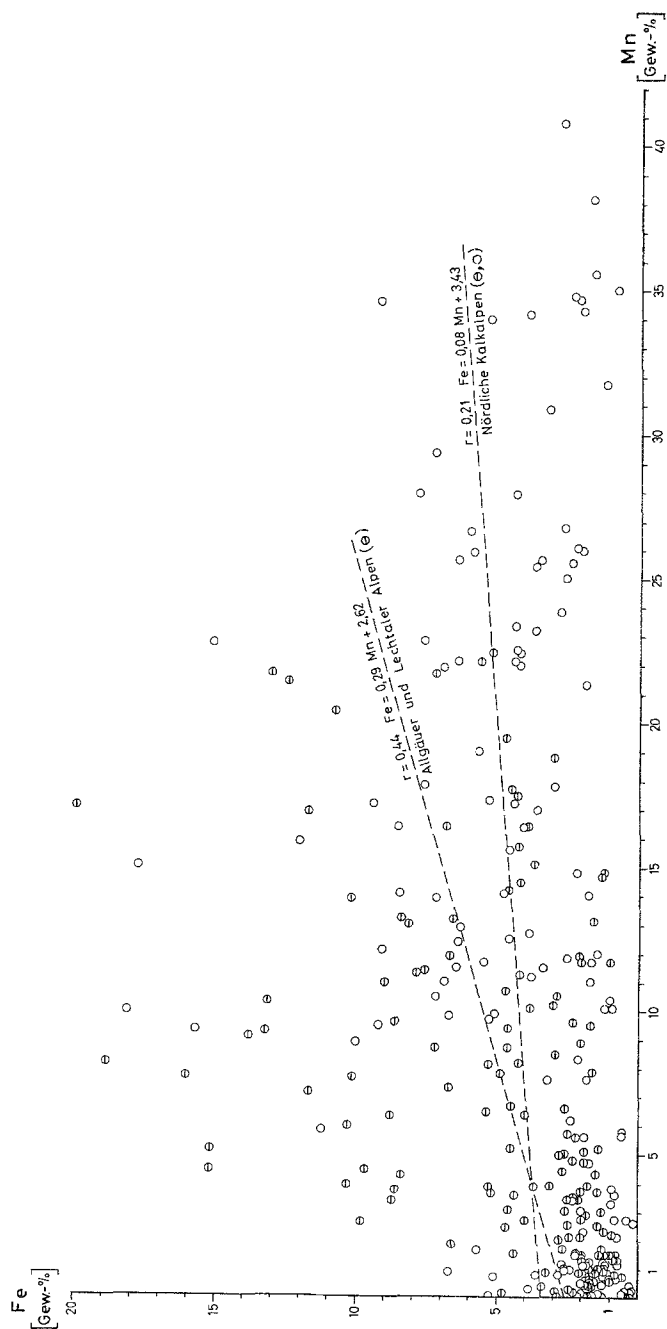


Abb. 5. Korrelationsdiagramm Mn/Fe für „Manganschiefer“-Erze.

glichen mit der Zusammensetzung von karbonatischen marin-sedimentären Mn-Erzen (Varentsov et al., 1970, p. 208, Tab. 1), fällt eine signifikante Anreicherung von Spurenelementen in den alpinen Mn-Erzen auf, die besonders bei Co deutlich wird.

Bei einem Vergleich der Co-Gehalte der verschiedenen kalkalpinen Vorkommen, zeichnet sich die maximale Anreicherung in Tuff-führenden

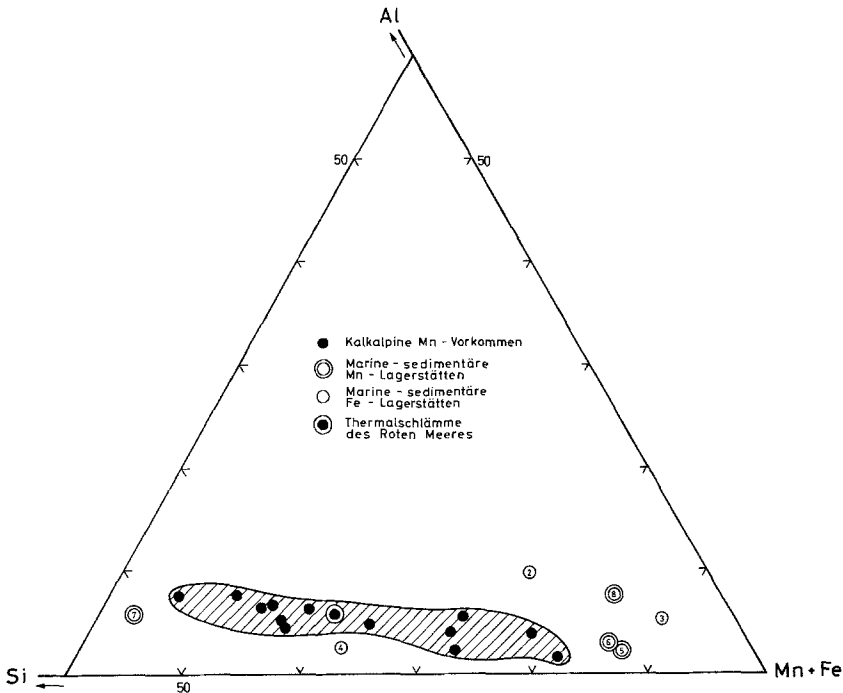


Abb. 6. Zusammensetzung von „Manganschiefer“-Erzen im Al—Si—(Mn + Fe)-Dreieck im Vergleich zu einigen sedimentären Mn- und Fe-Erzen: (2) Chamositischer Eisenstein, (3) Sideritischer Eisenstein, (4) Sideritische Eisenformation (aus James, 1966, Tab. 13, 16, 17), (5) Mn-Karbonaterz von Usinsk (Varentsov, 1964, S. 81, Tab. 3), karbonatische Mn-Erze von (6) Chiatura, (7) Labinsk und (8) Nikopol (jeweils aus Varentsov, 1964, S. 12, Tab. 1).

Erzen am Karwendel-Südrand ab. Bei Höchstwerten von 430 ppm verschiebt sich das Ni/Co-Verhältnis von durchschnittlich 2 auf Werte zwischen 0,2 und 0,5. Co-Gehalte in dieser Größenordnung bedingen eine Verschiebung des Mn/Co-Verhältnisses bis auf Werte unter 300, die nach Arrhenius et al. (1964) marine Mn-Anreicherungen vulkanischen Ursprungs kennzeichnen.

Ein Absinken des Ni/Co-Verhältnisses von den für Sedimenten charak-

teristischen Werten zwischen 2 und 5 auf Werte unter 1 ist von *Davidson* (1962) auf hydrothermale Beeinflussung zurückgeführt worden, eine Deutung, der sich auch *Loftus-Hills* und *Solomon* (1967) angeschlossen haben. Zumindest die hohen Co-Gehalte der Tuff-führenden Mn-Vorkommen könnten demnach als Anzeiger des vulkanischen Ursprungs der Mn-Anreicherungen gewertet werden.

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der „Manganschiefer“-Vererzung mit der etwa altersgleichen Mn-Knollen und

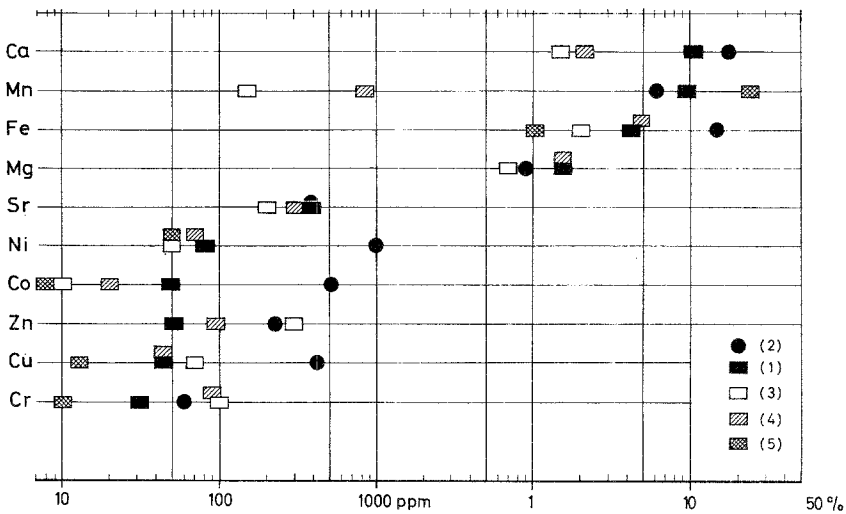


Abb. 7. Mittlere Metallgehalte der (1) „Manganschiefer“ (285 Proben) und von (2) Mn-Knollen und -Krusten aus Rotkalken (30 Proben) im Vergleich zur Zusammensetzung des (3) „average black shale“ (*Vine and Tourtelot*, 1970), den Durchschnittsgehalten von (4) Tonschiefern (*Turekian and Wedepohl*, 1961) und (5) marin-sedimentären Mn-Lagerstätten der S-Ukraine (*Varentsov et al.*, 1970).

-Krusten in den Rotkalken (vgl. Abb. 7) ergibt weitgehende Ähnlichkeit bei den Mn-, Fe-, Ca-, Mg- und Sr-Gehalten; die Anteile von Ni, Co, Zn und Cu sind jedoch bei den oxidischen Knollen jeweils um wenigstens eine Zehnerpotenz höher als bei den Karbonaterzen. Die intensive Anreicherung von Spurenelementen in den Knollen, die positiv mit dem Mn-Gehalt korreliert ist (*Germann*, 1971), muß in erster Linie auf den durch die geringen Wachstumsgeschwindigkeiten der Knollen besonders lange andauernden Akkumulationsprozeß zurückgeführt werden. Vulkanische Zufuhr, wie sie von *Jenkyne* (1970 a u. b) für Mn-Knollen aus dem Toarcian Siziliens wahrscheinlich gemacht wurde, ist für die nordalpinen Vorkommen nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Genese der Mn-Anreicherungen

Für die Zufuhr von Mn und Fe in den marinen Bereich kommen neben festländischen und submarinen Verwitterungslösungen und dem aus unterlagernden Sedimenten aufsteigenden Kompaktionsstrom auch hydrothermale, überwiegend vulkanogene Lösungen in Betracht.

Bei terrigener Zufuhr ist wegen des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens von Mn und Fe im Verlaufe des Transportweges mit weitgehender Trennung der beiden Elemente zu rechnen; in den kalkalpinen Vorkommen ist dieses Prinzip jedoch nur unvollständig verwirklicht. Die in den jurassischen „Manganschiefern“ meist unvermittelt mit hohen Gehalten einsetzende Mn-Vererzung sollte bei terrigener Herkunft auch mit einer entsprechend scharfen Faziesänderung des begleitenden Sediments einhergehen, für die jedoch die Anzeichen fehlen. Mn und Fe sind in den Nördlichen Kalkalpen in faziell sehr unterschiedlichen aber altersgleichen Sedimenten angereichert.

Die Annahme halmyrolytischer Zersetzung von Mn- und Fe-reichen Sedimenten in einer CO₂-Zone (Borchert, 1952, 1964) und die Zufuhr von Mn und Fe in den Porenlösungen des Kompaktionsstroms (Hartmann, 1964; Lynn und Bonatti, 1965) müßte, in Anbetracht der großen Metallmengen in den „Manganschiefern“ (vgl. Germann und Waldvogel, 1971), von auslaugbaren Mn- und Fe-reichen Sedimenten oder Vulkaniten in einer Mächtigkeit und Verbreitung ausgehen, wie sie im Ablagerungsraum sicherlich nicht zur Verfügung standen. Eine wenigstens kleinräumige Trennung von Mn und Fe sollte überdies auch bei diesem Zufuhrmechanismus nicht ausgeschlossen sein.

Lokal austretende hydrothermale Lösungen scheinen dagegen die Entstehung gemischter Mn—Fe-Lagerstätten im marinen Milieu zu fördern (vgl. Sapozhnikov, 1970; Sokolova, 1970; Suslov, 1970). Dementsprechend ist auch der Chemismus von sedimentären Mn-Vorkommen, die mit spilitischem Vulkanismus genetisch verknüpft sind, neben hohen SiO₂-Gehalten durch angehobene Fe- und Spurenelementkonzentrationen (Cu, Ni, Co, Cr, Pb usw.) charakterisiert (Varentsov, 1964, p. 48 ff.).

Für karbonatische Mn-Vorkommen der Berchtesgadener und Salzburger Alpen ist von Gruß (1958) „exhalativ-sedimentäre“ Entstehung angenommen worden, ohne daß unmittelbare Hinweise auf vulkanische Tätigkeit, wie z. B. Tuffe, gegeben waren. Auch für die Mn—Fe-Anreicherungen der Allgäuer und Lechtaler Alpen ist vulkanogene Zufuhr nur mittelbar aus der chemischen Zusammensetzung der Erze und einigen lithofaziellen Merkmalen abzuleiten (vgl. Germann und Waldvogel, 1971).

Bisher einziger konkreter Hinweis auf magmatische Tätigkeit während der Sedimentation der „Manganschiefer“ in den Nördlichen Kalkalpen

ist eine von *Plöckinger* (1952) und *Cornelius* und *Plöckinger* (1952) beschriebene „Serpentin-Schliere“ in den Mn-führenden Strubberg-Schichten des Tennengebirges.

Für oxidische Mn—Fe-Anreicherungen im Toarcian Siziliens konnte *Jenkyns* (1970 a u. b) den genetischen Zusammenhang mit vulkanischen Gesteinen wahrscheinlich machen.

Die Manganerze in den Radiolariten Graubündens, die ebenfalls stratigraphisch und genetisch mit basischen Vulkaniten verknüpft sind (*Geiger*, 1948) sind im O-Jura entstanden und damit jünger als die Hauptmasse der ostalpinen Manganvorkommen.

Es lag daher nahe, auch die alpinen Mn-Vorkommen im Hinblick auf die Beteiligung vulkanischer Gesteine besonders intensiv zu beproben.

Seladonit-führende Sedimente

Bei bislang zwei der kalkalpinen Mn-Vorkommen wurden Anzeichen für vulkanische Tätigkeit während der Sedimentation der Mn-führenden Gesteine gefunden. Im Bereich der alten Mn-Bergbaue an der Südseite des Karwendels (Walder Joch bis Fallbach, N von Hall) wechsellagern in einem bis zu drei Metern mächtigem Schichtpaket mm- bis cm-dicke Bänke von Ca-Rhodochrosit mit einem auffällig blaugrün gefärbten Sediment (Abb. 8), dessen Hauptkomponente *Seladonit* ist. Auch bei einem Vorkommen im Berchtesgadener Gebiet (Pippengraben, N von Weißbach bei Lofer) tritt Seladonit zusammen mit Ca-Rhodochrosit auf; allerdings konnte dieser Sedimenttyp dort bisher nicht im Anstehenden lokalisiert werden.

Die bekannten natürlichen Vorkommen von Seladonit sind ausschließlich auf vulkanische Gesteine beschränkt. So tritt er als autohydrothermal gebildete Pseudomorphose nach Olivin, Augit usw. in basischen bis intermediären Effusiven auf und kommt in Drusen und Klüften von umgewandelten Laven und in diagenetisch oder metamorph überprägten Tuffen und Tuffiten häufig mit Zeolithen vergesellschaftet vor (vgl. *Hummel*, 1931; *Wise* und *Eugster*, 1964).

Seladonit ähnelt Glaukonit sowohl in den optischen Eigenschaften als auch in den Röntgendiagrammen so weitgehend, daß eine sichere Unterscheidung nur aufgrund des höheren Anteils von tetraedrisch gebundenem Al im Glaukonit mit Hilfe der Infrarotspektroskopie möglich ist (*Wise* und *Eugster*, 1964). In Abb. 8 sind IR-Spektren von Seladoniten aus nordalpinen Mn-Vorkommen und aus Augitporphyriten vom Schlern (Südtirol) zusammengefaßt. Ein Vergleich dieser Absorptionsbanden mit Literaturangaben über IR-Banden von Seladonit von Glaukonit (Tab. 4) läßt die Bestimmung als Seladonit gerechtfertigt erscheinen.

Aus chemischen Analysen von seladonitführenden Mn-Erzen (Tab. 5)

läßt sich nach Umrechnung auf eine Ca- und Mn-freie Basis die Zusammensetzung des kalkalpinen Seladonits mit angenähert $K_{0,7}(Mg_{0,7}Fe_{1,0}^{2+}, ^{3+}Al_{0,4})Si_4O_{10}(OH)_2$ bestimmen. Es liegt also ein Mischtyp zwischen dem nach *Wise* und *Eugster* (1964, p. 1038) wichtigsten End-

Tabelle 4. *IR-Absorptionsspektren* (cm^{-1}) *von drei seladonitführenden Mn-Erzen* (MWJ 23, 24/2, MPB 1) *und einem Seladonit vom Schlern* (S 1). Zum Vergleich sind die nach *Moenke* (1962) und *Wise* und *Eugster* (1964) charakteristischen Absorptionsbanden für Glaukonit und Seladonit angeführt. Die zu Quarz bzw. Rhodochrosit gehörenden Banden sind mit ^a bzw. ^b gekennzeichnet. Aufnahmen mit Beckman Spectrophotometer IR-12.

MWJ 23	MWJ 24/2	MPB 1	S 1	Glaukonit (Moenke)	Glaukonit (Wise und Eugster)	Seladonit
	1434 ^a	1434 ^b				
1107	1105	1110	1110	1110		1111
1080 ^a	1078 ^a	1088 ^a				
				1030 1020	1075	
					995	
975	978	977	981			976
958			958			
	866 ^b	866 ^b				
838			838			
				810		
779 ^a	798 ^a	798 ^a	800 ^a			
		780 ^a				
	727 ^b	728 ^b				
680	684	684	687	680		
				610		
496	496	500	496	500		
462	464	465	463	470		
441	443	444	442	440		

glied der Seladonitgruppe $KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$ und Al-reichen Endgliedern vor, wobei Al im Gegensatz zum Glaukonit ausschließlich in oktaedrischer Position gebunden ist. Nach den IR-Spektren und der chemischen Zusammensetzung handelt es sich bei den nordalpinen Vorkommen eindeutig um Seladonite. Gegen Glaukonit spricht auch das Fehlen der typischen Pillenform. Neben Seladonit treten geringe Mengen eines Fe-reichen Chlorits und lagenweise wechselnde Anteile von Ca-Rhodochrosit auf.

Aus der konkordanten Wechsellagerung mit karbonatreichen Sedimenten läßt sich ableiten, daß die Seladonitlagen vulkanischen Tuffen bzw. Tuffiten entsprechen müssen. Anlagerungsgefüge, die Aussagen

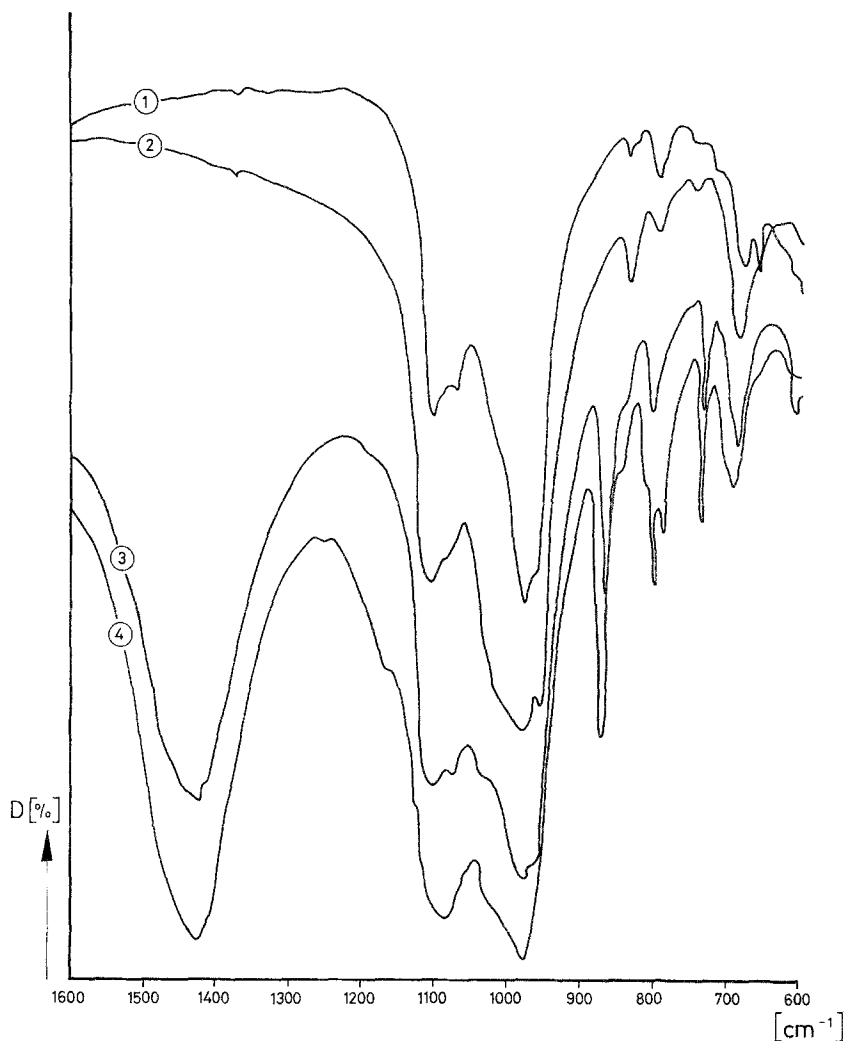


Abb. 8. Infrarot-Spektren von Seladonit-führenden Mn-Erzen aus der „Manganschiefer“-Serie (1, 3, 4) und einem Seladonit vom Schlern (2); Aufnahme mit Beckman Spektrophotometer IR-12.

über den Ablagerungsmechanismus des Tuffmaterials ermöglichten und Pseudomorphosen nach präexistierenden Vulkanit-Mineralen fehlen. Offenbar ist durch den Prozeß der Seladonitbildung das ursprüngliche Korngefüge vollständig verwischt worden.

Aus den Mineralparagenesen und der geologischen Position der kalkalpinen Vorkommen ergeben sich keinerlei Hinweise auf metamorphe

Veränderungen, die Seladonit als Vertreter der Zeolith-Fazies (vgl. *Wise* und *Eugster*, 1964) erscheinen lassen könnten. Als mögliche Bildungsmechanismen für den Seladonit in den Mn-Vorkommen können daher nur halmyrolytische und hydrothermale Prozesse in Erwägung gezogen werden. Die Annahme hydrothermalen Umbildung vulkanischer Sedimente lieferte gleichzeitig die Erklärung für die Anreicherung von Mn und anderer Elemente möglicherweise vulkanischen Ursprungs. Das

Tabelle 5. *Chemische Analysen von seladonitführenden Mn-Erzen des historischen Bergbaues Walder Joch, N von Hall in Tirol*

	MWJ 23	MWJ 24/1
SiO ₂	31,00	34,09
Al ₂ O ₃	4,06	3,32
Fe ₂ O ₃ (Ges. Fe)	13,95	12,02
MnO	31,26 (MnO ₂)	19,00
CaO	2,94	3,39
MgO	3,29	4,12
Na ₂ O	0,001	0,02
K ₂ O	4,13	4,37
P ₂ O ₅	0,66	0,50
SO ₃	0,03	0,06
CO ₂	0,53	14,69
C _{org}	0,24	0,39
H ₂ O geb.	8,51	3,73
TiO ₂	0,23	0,18

Auftreten von Barytanreicherungen in der seladonitführenden Serie in den Vorkommen der Karwendel-Südseite kann ebenso auf hydrothermal-exhalative Beeinflussung des Sediments zurückgeführt werden, wie z. B. die überdurchschnittlich hohen Cu- und Co-Gehalte (bis 85 bzw. 430 ppm).

Ein rezent es Beispiel für eine vergleichbare submarin-hydrothermale Metallzufuhr sind die hohen Barytgehalte in Sedimenten des östlichen Pazifik; sie stammen vermutlich ebenso wie die Anreicherungen von Mn, Fe, Cu usw. in diesem Gebiet aus hydrothermalen Lösungen, die im Bereich des East Pacific Rise freigesetzt werden (*Boström* und *Peterson*, 1966).

Die bei halmyrolytischer Umwandlung der nur wenige Meter mächtigen tuff-führenden Sedimente freigesetzte Metallmenge hätte dagegen für die Bildung der Lagerstätten nicht ausgereicht.

Mit dem Nachweis von Seladonit-Vorkommen in einigen Mn-Lagerstätten des kalkalpinen Lias ist erstmals sichergestellt, daß die liassische Mn-Anreicherung in den Nördlichen Kalkalpen von vulkanischer Aktivität begleitet gewesen ist. Die Beschränkung der Tuffvorkommen auf

einige Mn-Lagerstätten nahe dem Kalkalpen-Südrand läßt den Schluß zu, daß die Zentren der vulkanischen Tätigkeit in einem südlich anschließenden Bereich gelegen haben müssen.

Jurassische Mn-Vorkommen sind auch in den schwach metamorphen Serien des zentralalpinen Mesozoikums der Radstätter Tauern nachgewiesen (Meißner, 1935). Ihre Mineralführung ist allerdings wegen der metamorphen Überprägung mit der der nordalpinen Vorkommen kaum zu vergleichen.

Die „Manganschiefer“ als vulkanogen-sedimentäre Lagerstätte

Die Deutung von Zufuhr- und Anreicherungsmechanismen in fossilen Mn-Lagerstätten gestaltet sich nicht zuletzt deswegen so schwierig, weil die Herkunft des Mangans selbst in den Knollen und Mischkarbonaten rezenter mariner Sedimente bis heute nicht ausreichend geklärt werden konnte. Fazieskriterien, die eine Zuordnung zu einem eng abgrenzbaren Lagerstättentyp gestatteten, sind entweder in ihrer Beweiskraft umstritten oder fehlen gänzlich.

Für die kalkalpinen Mn-Vorkommen, insbesondere für die Anreicherungen in der „Manganschiefer“-Fazies, kann eine Reihe von Merkmalen abgeleitet werden, die eine submarine hydrothermale Metallzufuhr im Zusammenhang mit vulkanischer Tätigkeit wahrscheinlich machen.

Einen genetischen Zusammenhang zwischen alpinen „Manganschiefern“ und magmatischen Prozessen haben auch Cornelius und Plöckinger (1952), Lechner und Plöckinger (1956) und Gruß (1958, 1969) postuliert. Als wichtigste Hinweise führen Cornelius und Plöckinger (1952, p. 214) die „Assoziation von Radiolarien . . . mit dem Mangan“ und den Fund einer Serpentin-Schliere in den „Manganschiefern“ an. Plöckinger (1952) glaubte auch die Mitwirkung von Bakterien an der Ausfällung von oxidischen Manganverbindungen zu erkennen, übersah dabei allerdings, daß auch in den Tennengebirgs-„Manganschiefern“ als primäre Mn-Mineralie ausschließlich Mischkarbonate vorliegen. Gruß (1958, p. 67 ff.) führt neben dem hohen Kieselsäure-Gehalt an „tektonische Zerrüttungszonen“ gebundene hydrothermale Verdrängungen“ mit Chlorit, Quarz und Mn-haltigem Calcit als unmittelbare Zeugen vulkanischer Tätigkeit ins Feld. Diese Erscheinungen sind jedoch offenbar durch spätdiagenetische Umlagerungsprozesse im Gefolge tektonischer Beanspruchung hervorgerufen worden und damit erheblich jünger als die eigentliche Vererzungsphase. Chlorite, die der Diabantit-Reihe angehören dürften, sind dagegen in einigen Hämatit-führenden Rhodochrositerzen der Berchtesgadener Alpen auch in konkordanten Feinschichten angereichert.

Die maximale Mn-Anreicherung ist in den Nördlichen Kalkalpen auf eine geringmächtige Serie annähernd altersgleicher, aber faziell unterschiedlicher Gesteine beschränkt, denen sie konkordant zwischengeschaltet ist. Zeitgebundenes Auftreten von hohen Metallkonzentrationen

in lithofaziell gegensätzlichen Sedimenten („Manganschiefer“—Rotkalk) weist auf einen, die normalen Sedimentationsprozesse überlagernden Zufuhrmechanismus hin, der in vulkanischer Thermentätigkeit gefunden werden kann; die jeweiligen Faziesbedingungen beeinflussen dabei überwiegend die Mineralarten, aber auch die Metallmengen. Die Einschaltung von „Manganschiefern“ in eine wenig differenzierte Sedimentserie, die für langfristig persistierende gleichartige Ablagerungsbedingungen zeugt, deutet gleichfalls auf vulkanogen-sedimentäre Anreicherungsprozesse hin, die im Gegensatz zu terrigener Stoffzufuhr nicht zu einer durchgreifenden Faziesänderung geführt haben. Hinweise auf vulkanogen-sedimentäre Entstehung ergeben sich auch aus dem Chemismus der erzführenden Sedimente: hohe SiO_2 -Gehalte und angehobene Spurenelement-Anteile, die sich z. T. in einer mikroskopischen Buntmetallparagenese äußern, müssen mindestens teilweise auf submarine Lösungszufuhr zurückgeführt werden. Ein niedriges Mn/Fe-Verhältnis, wie es die „Manganschiefer“ und Mn-Knollen aufweisen, ist für vulkanogen-sedimentäre Mn-Lagerstätten charakteristisch, bei denen lokale Lösungszufuhr und geringe Transportwege eine Trennung von Mn und Fe verhindert haben.

Andere Anzeichen für syngenetische hydrothermale Beeinflussung ergeben sich aus der mineralogischen Zusammensetzung der Erze. Die häufigen Verdrängungserscheinungen an calcitischen Organismenskeletten durch Ca-Rhodochrosit sind nur denkbar, wenn Lösungen mit einer gegenüber dem Meerwasser um mehrere Größenordnungen erhöhten Mn- und Fe-Konzentration zur Verfügung standen. Das Auftreten von Braunit schließlich ist, da metamorphe Überprägung ausscheidet, nach den heutigen Kenntnissen nur unter hydrothermalen Bedingungen denkbar.

Vulkanische Aktivität zum Zeitpunkt der Mn-Anreicherung ist durch die — allerdings mengenmäßig untergeordneten — Einschaltungen von Tuffen sichergestellt. Die „Manganschiefer“ des alpinen Lias sind damit zu jenen vulkanogen-sedimentären Lagerstätten in marinen Sediment-Serien zu rechnen, in denen wegen der zeitlichen oder räumlichen Entfernung von den Eruptionszentren vulkanische Gesteine nahezu völlig fehlen und sich nur noch hydrothermale und Fumarolen-Aktivität in Form von SiO_2 - und Metallanreicherungen bemerkbar macht.

Derartige „vulkanogen-kieselige“ (*Shatskij*, 1964) Mn-Anreicherungen gehören innerhalb der mit dem initialen Magmatismus der Geosynklinalen genetisch verknüpften „Mangan-Schiefer-Hornstein“-Formation (*Berger*, 1968; *Borchert*, 1970) einem weltweit verbreiteten Lagerstättentyp mit charakteristischen Eigenschaften an (vgl. auch *Hewett*, 1966). In ihrer wirtschaftlichen Bedeutung treten diese Vorkommen allerdings hinter die marin-sedimentären Großlagerstätten zurück (*Va-*

rentsov, 1964). Die zugeführten Metallmengen sind zwar, wie das Beispiel der „Manganschiefer“ zeigt, außerordentlich groß, zahlreiche lokale Akkumulationszentren, die mit Thermenaustritten identisch sein mögen, verhindern jedoch in vielen Fällen, daß Metallgehalte und -mengen wirtschaftliche Größenordnungen erreichen.

Ein Teil des untersuchten Probenmaterials ist von Dipl.-Geol. *F. Waldvogel* im Rahmen seiner Dissertation aufgesammelt worden; bei diesen Untersuchungen ist er in den Allgäuer Alpen tödlich abgestürzt. Der Verfasser verdankt den äußerst sorgfältigen Arbeiten *Waldvogels* zahlreiche wichtige Hinweise auf die Verbreitung von Mn-führenden Gesteinen besonders in den Allgäuer und Lechtaler Alpen (vgl. *Germann* und *Waldvogel*, 1971). Probenmaterial aus Mn-führenden Rotkalken stellten *L. Krystyn* und Dozent Dr. *W. Schlager*, Wien, freundlicherweise zur Verfügung.

Die Diskussion der genetischen Probleme ist durch das stete Interesse von Prof. Dr. *H.-J. Schneider*, Berlin, besonders belebt worden. Prof. Dr. *V. Jacobshagen*, Berlin, gilt der Dank für manchen hilfreichen Hinweis bei stratigraphischen und faziellen Problemen.

Für Infrarot-spektroskopische Analysen ist der Verfasser Frau Prof. Dr. *I. Pernoll* vom Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin zu Dank verpflichtet.

Dank einer Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunkt-Programms „Geodynamik des mediterranen Raumes“ konnten chemische Gesamtanalysen durch die Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, ausgeführt werden.

Literatur

- Ampfere*, O., 1950: Das östliche Karwendel, Innsbruck: Wagner.
- Arrhenius*, G., *J. Mero*, and *J. Korkisch*, 1964: Origin of oceanic manganese minerals. *Science* 144, 170—173.
- Barth*, W., 1968: Die Geologie der Hochkalter-Gruppe in den Berchtesgader Alpen. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* 131, 119—177.
- Berger*, A., 1968: Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Mangans. *Clausthaler Hefte z. Lagerstättenkde. etc.* 7, Berlin: Borntraeger.
- Bischoff*, J. L., 1969: Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis. In: *Hot brines and Recent heavy metal deposits in the Red Sea.* (*E. T. Degens* and *D. A. Ross*, Eds.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- Bitterli*, P., 1962 a: Untersuchung bituminöser Gesteine von Westeuropa, Erdöl und Kohle 15, 2—6.
- 1962 b: Studien an bituminösen Gesteinen aus Österreich und benachbarten Gebieten. *Erdöl-Z.* 73, 405—416.
- Borchert*, H., 1952: Die Bildungsbedingungen mariner Eisenerzlagerstätten. *Chem. d. Erde* 16, 49—74.
- 1964: Über Faziestypen von marinen Eisenerzlagerstätten. *Ber. Geol. Ges. DDR* 9, 163—193.
- 1970: On the ore-deposition and geochemistry of manganese. *Min. Deposita* 5, 300—314.
- Boström*, K., and *M. N. A. Peterson*, 1966: Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. *Econ. Geol.* 61, 1258—1265.

- Cornelius, H. P.*, und *B. Plöckinger*, 1952: Der Tennengebirgs-N-Rand mit seinen Manganerzen und die Berge im Bereich des Lammertales. Jb. Geol. Bundesanst. (Wien) 95, 145—225.
- Davidson, C. F.*, 1962: On the cobalt:nickel ratio in ore deposits. Mining Mag. 106, 78—85.
- Fabricius, F.*, 1966: Beckensedimentation und Riffbildung an der Wende Trias/Jura in den Bayerisch-Tiroler Kalkalpen. Intern. Sediment. Petr. Ser. 9, Leiden: Brill.
- Fronzel, C.*, and *L. H. Bauer*, 1955: Kutnahorite: a manganese dolomite, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Amer. Min. 40, 748—760.
- Garrison, R. E.*, and *A. G. Fischer*, 1969: Deep-water limestones and radiolarites of the Alpine Jurassic. In: *G. M. Friedman* (Ed.): Depositional environments in carbonate rocks. Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ. 14, 20—56.
- Geiger, Th.*, 1948: Manganerze in den Radiolariten Graubündens. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser. Lfg. 27, 1—89.
- Germann, K.*, 1971: Mangan-Eisen-führende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken der Nördlichen Kalkalpen. N. Jb. Geol. Paläont. Mh. Jg. 1971, 133—156.
- und *F. Waldvogel*, 1971: Mineralparagenesen und Metallgehalte der „Manganschiefer“ (unteres Toarcian) in den Allgäu-Schichten der Allgäuer und Lechtaler Alpen. N. Jb. Geol. Paläont., Abh. 139, 316—345.
- Goldsmith, J. R.*, and *D. L. Graf*, 1957: The system $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{CO}_2$: solid-solution and decomposition relations. Geochim. Cosmochim. Acta 11, 310—334.
- 1960: Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3-\text{MnCO}_3$. J. Geol. 68, 324—335.
- Gruß, H.*, 1958: Exhalativ-sedimentäre Mangankarbonatlagerstätten mit besonderer Berücksichtigung der liassischen Vorkommen in den Berchtesgadener und Salzburger Alpen. N. Jb. Min. Abh. 92, 47—107.
- 1969: Vulkanogen-sedimentäre Mangankarbonatlagerstätten der Nördlichen Kalkalpen. Schr. Ges. dt. Metallhütten- u. Bergleute 22, 87—93.
- Gudden, H.*, 1969: Über Manganerzvorkommen in den Berchtesgadener und Salzburger Alpen. Erzmetall 22, 482—488.
- Gümbel, C. W.*, 1861: Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges und seines Vorlandes. Gotha: Perthes.
- Hallam, A.*, 1967: Sedimentology and paleogeographic significance of certain red limestones and associated beds in the Lias of the Alpine region. Scott. J. Geol. 3, 195—220.
- Hartmann, M.*, 1964: Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. Meyniana 14, 3—20.
- Helmcke, D.*, 1969: Die Geologie der Spuller-See-Mulde zwischen Wildgruben-Roggal-Spitz-Gruppe und Formarin-See in den Vorarlberger Kalkalpen. Diss. Univ. Marburg.
- Hewett, D. F.*, 1966: Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese. Econ. Geol. 61, 431—461.
- Hummel, K.*, 1931: Grünerden Südtirols und sonstige halmyrolytische Eisen-silikate. Chem. d. Erde 6, 468—551.
- Jacobshagen, V.*, 1965: Die Allgäu-Schichten (Jura-Fleckenmergel) zwischen Wettersteingebirge und Rhein. Jb. Geol. Bundesanst. (Wien) 108, 1—114.

- James, H. L.*, 1966: Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. In: Data of geochemistry. (*M. Fleischer*, Ed.) Geol. Surv. Prof. Pap. 440-W.
- Jenkyns, H. C.*, 1970 a: Submarine volcanism and the Toarcian iron pisolites of Western Sicily. *Eclוגae geol. Helvet.* 63, 549—572.
- 1970 b: Fossil manganese nodules from the west Sicilian Jurassic. *Eclוגae Geol. Helv.* 63, 741—774.
- Jurgan, H.*, 1969: Sedimentologie des Lias der Berchtesgadener Kalkalpen. *Geol. Rundschau* 58, 464—501.
- Kayupova, M. M.*, 1970: New mineralogical data on the Atasu Fe—Mn-deposits (Central Kazakhstan). In: Manganese deposits of the Soviet Union. (*D. G. Sapozhnikov*, Ed.) (P. 355—362). Jerusalem: Israel Progr. Sci. Transl.
- Krauskopf, K. B.*, 1957: Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 61—84.
- Krieger, P.*, 1930: Notes on an X-ray diffraction study of the series calcite-rhodochrosite. *Amer. Min.* 15, 23—29.
- Kulp, L., H. D. Wright, and R. J. Holmes*, 1949: Thermal study of rhodochrosite. *Amer. Min.* 34, 195—219.
- Lechner, K., and B. Plöchlinger*, 1956: Die Manganerzlagertstätten Österreichs. XX. Int. Geol. Congr. Mex., Symp. Yac. Manganoso 5, 299—313.
- Loftus-Hills, G., and M. Solomon*, 1967: Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Min. Deposita* 2, 228—242.
- Lynn, D. C., and E. Bonatti*, 1965: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geol.* 3, 457—474.
- Meixner, H.*, 1935: Eine neue Manganparagenese vom Schwarzsee (Kolsberger Alpe) bei Tweng in den Radstädter Tauern. *N. Jb. Min. etc., Beilage* Bd. 69 A.
- Miller, A. R., C. D. Densmore, E. T. Degens, J. C. Hathaway, F. T. Manheim, D. F. McFarlin, R. Pocklington, and A. Jokela*, 1966: Hot brines and Recent iron deposits in deeps of the Red Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 341—359.
- Moenke, H.*, 1962: Mineralspektren. Berlin: Akademie Verlag.
- Müller-Deile, G.*, 1940: Geologie der Alpenrandzone beiderseits vom Kochel-See in Oberbayern. *Mitt. Reichsst. Bodenforsch.* 34, 1—106.
- Plöchlinger, B.*, 1952: Fossile Bakterien in den Tennengebirgs-Manganschiefern? *Mikroskopie* 7, 197—200.
- Reiser, K. A.*, 1922: Geologie der Hindelanger und Pfrontener Berge im Allgäu. *Geognost. Jh.* 33 (1920), 57—198.
- Richter, D.*, 1968: Über eine Mangan-Vererzung im Hauptdolomit der Bäründe-Zone im südlichen Allgäu. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh. Jg. 1968*, 370—375.
- Roy, S.*, 1968: Mineralogy of different genetic types of manganese deposits. *Econ. Geol.* 63, 760—786.
- Sapozhnikov, D. G.*, 1970: Geological conditions for the formation of manganese deposits. In: Manganese deposits of the Soviet Union. (*D. G. Sapozhnikov*, Ed.) (p. 9—33). Jerusalem: Israel Progr. Sci. Transl.
- Schottler, W.*, 1934: Die Geologie der westlichen Sachranger Berge in den Chiemgauer Alpen. *N. Jb. Min. etc., Abh., Beilage* Bd. 72 B, 46—119.
- Shatskij, N. S.*, 1964: On manganiferous formations and the metallogeny of manganese. I. Volcanic-sedimentary manganese formations. *Intern. Geol. Rev.*, 6, 1030—1056.

- Shcherba, G. N.*, 1968: Deposits of the Atasu type in Kazakhstan. XXXIII. Int. geol. Congr. Czechoslovakia, Proceed. Sect. 7, 151—163.
- Sokolova, E.*, 1970: Laws governing the distribution of ore concentrations in manganese — bearing volcanogenic-sedimentary formations. In: Manganese deposits of the Soviet Union. (*D. G. Sapozhnikov*, Ed.) (p. 76—100). Jerusalem: Israel Progr. Sci. Transl.
- Suslov, A. T.*, 1970: Main features of volcanogenic-sedimentary Fe—Mn-deposits. In: Manganese deposits of the Soviet Union. (*D. G. Sapozhnikov*, Ed.) (p. 58—75). Jerusalem: Israel Progr. Sci. Transl.
- Turekian, K. K.*, and *K. H. Wedepohl*, 1961: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175—191.
- Varentsov, J. M.*, 1964: Sedimentary manganese ores. Amsterdam: Elsevier.
- *E. S. Bazilevskaya, J. V. Belova*, and *M. G. Semenova*, 1970: Characteristic features of distribution of Ni, Co, Cu, V, and Cr in ores and in surrounding sediments in the South Ukrainian manganese ore basin. In: Manganese deposits of the Soviet Union. (*D. G. Sapozhnikov*, Ed.) (p. 197—218). Jerusalem: Israel Progr. Sci. Transl.
- Vincienne, H.*, 1956: Observations géologiques sur quelques gîtes marocaines de manganèse syngénétique. XX. Int. Geol. Congr. Mex., Symp. Yac. Manganese 2, 249—268.
- Vine, J. D.*, and *E. B. Tourtelot*, 1970: Geochemistry of black shale deposits—a summary report. Econ. Geol. 65, 253—272.
- Wayland, R. G.*, 1942: Composition, specific gravity and refractive indices of rhodochrosite. Rhodochrosite from Butte, Montana. Amer. Min. 27, 614—628.
- Wendt, J.*, 1969: Stratigraphie und Paläogeographie des Roten Juraalks im Sonnwendgebirge (Tirol, Österreich). N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 132, 219—238.
- Wise, W. S.*, and *H. P. Eugster*, 1964: Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. Amer. Min., 49, 1031—1083.

Anschrift des Verfassers: Dr. *K. Germann*, Geologisch-Paläontologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Freie Universität Berlin, Wichernstraße 16a, D-1 Berlin 33, Deutschland.