

Mineralogie und Geochemie einiger Eisen-Manganknollen und Krusten aus Rotkalken des Mitteljura der Kalkalpen

G. BRYDA, G. HOBIGER, G.W. MANDL & I. WIMMER-FREY

Inhalt

Zusammenfassung

Einleitung

Lage und stratigraphische Stellung der analysierten Proben

 Klausschichten der Unterberg-Decke am Hochkar oberhalb der Seelacke (Göstlinger Alpen, NÖ)

 Jurarotkalk-Gleitscholle innerhalb der Ruhpolding-Formation der Göller-Decke

Methodik

Ergebnisse der Analytik

 Geochemie

 Mineralogie

Diskussion der mineralogischen und geochemischen Daten

Schlussfolgerungen

Literatur

Zusammenfassung

Die röntgenographischen Phasenanalysen zweier Proben aus einer Mangankruste an der Basis der Klausschichten der Unterberg-Decke erbrachten Pyrolusit als Hauptmineral. Die Krusten enthalten außerdem beträchtliche Gehalte an Spurenelementen, wie sie auch von Vorkommen in heutigen Ozeanbecken bekannt sind. Das niedrige Fe/Mn-Verhältnis der Probe 06-32a lässt im Vergleich mit geochemischen Daten rezenter Knollen und Krusten aus dem Pazifik eine hydrothermale Entstehung der Kruste vermuten. Die gleichzeitig hohen Gehalte an Cer und Yttrium (Metalle der Seltenen Erden) sprechen jedoch eher für eine Fällung des Mangans aus der freien Wassersäule (hydrogenetic crust). Zudem sind in der näheren Umgebung des Fundortes der Kruste im Jura keine hydrothermalen Quellen nachweisbar.

In einer eisenreichen Knolle, die aus einer Jurarotkalk-Gleitscholle in der Ruhpolding-Fm. der Göller-Decke entnommen wurde, konnte Hämatit als dominante Mineralphase festgestellt werden. Das hohe Fe/Mn-Verhältnis und der nachgewiesene Detritus-Anteil (Quarz, Glimmer) lassen eine Entstehung der Knolle nahe einem Kontinentalrand vermuten.

Einleitung

Im Unter- und Mitteljura der Kalkalpen treten innerhalb der Adnet-Formation und der Klausschichten gehäuft Eisen/Mangankrusten und -knollen auf.

Vergleichbare Krusten und Knollen sind auch heute auf den Böden vieler Ozeanbecken in unterschiedlichen Bereichen mit großer flächenhafter Ausdehnung anzutreffen.

Sie enthalten neben Eisen und Mangan noch mehrere andere wirtschaftlich bedeutende Metalle in größeren Konzentrationen und sind daher auch aufgrund ihres Rohstoffpotentials bereits seit längerer Zeit Gegenstand intensiver Forschung. Es liegt eine Reihe von detaillierten Informationen vor, die zur Entwicklung mehrerer genetischer Modelle geführt haben (Zusammenfassung in: NICHOLSON et al., 1997). Von den fossilen Vorkommen in den Jurarotkalken der Nördlichen Kalkalpen existieren jedoch nur wenige Daten (DRITTENBASS, 1979; GERMAN, 1971; HALLAM, 1967; JURGAN, 1969), die für einen Vergleich mit den rezenten Knollen der heutigen Ozeanböden herangezogen werden können.

In der vorliegenden Arbeit werden die Analysenergebnisse einer Mangankruste im Bereich einer Korrosionsfläche an der Basis der Klausschichten der Unterberg-Decke sowie einer Eisen/Manganknolle aus einer Jurarotkalk-Gleitscholle in der Ruhpolding-Formation der Göller-Decke vorgestellt und mit den Daten rezenter Vorkommen hinsichtlich Mineralbestand und Genese verglichen.

Lage und stratigraphische Stellung der analysierten Proben

Klausschichten der Unterberg-Decke am Hochkar oberhalb der Seelacke (Göstlinger Alpen, NÖ)

Die beiden analysierten Proben 06-32a und 06-36 stammen aus einer ca. fünf Zentimeter mächtigen, schwarzen Mangankruste an der Basis der Klausschichten innerhalb der Jura-Abfolge der Unterberg-Decke (TOLLMANN, 1985, S.) am Hochkar. Diese Kruste befindet sich am Kontakt der Klausschichten zum unterlagernden Oberrhätkalk, der als deutliche Lösungsfläche (Rockground) entwickelt ist. Neben der basalen Kruste sind auch innerhalb der an dieser Stelle maximal sechs Meter mächtigen Klausschichten kleine, überwiegend schwarz gefärbte Manganknollen und Krusten anzutreffen. Diese sind jedoch nicht sehr häufig.

Die Probe 06-32a mit den Koordinaten BMN M34: RW 646031 HW 288737 1662 m ü.A. wurde als Schlitzprobe über die gesamte Mächtigkeit der Mangankruste im Profil oberhalb der Seelacke entnommen.

Die Probe 06-36 mit den Koordinaten BMN M34: RW 645292 HW 288398 1656 m ü.A. wurde als besonders dichtes, monomineralisches und grau metallisch glänzendes Stück aus der Mangankruste an der Basis der Klausschichten an der neuen Forststraße unmittelbar westlich der Schmalzmauer entnommen.

Jurarotkalk Gleitscholle innerhalb der Ruhpolding-Formation der Göller-Decke

Die Probe MAN 05/38 A repräsentiert eine isolierte Eisen/Manganknolle aus einer Jurarotkalk-Gleitscholle innerhalb der Ruhpolding-Formation der Göller-Decke. Die Probe mit den Koordinaten BMN M34: RW 699746 HW 293290 1150 m ü.A. wurde an der Böschung einer Forststraße, die von der Zwieselmauer 1236 m ü.A. ca. fünf Kilometer südwestlich Schwarzau im Gebirge (NÖ) in Richtung Hoher Turm führt, entnommen.

Methodik

Die mineralogischen Phasenanalysen (I. WIMMER-FREY) wurden mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers der Marke Philips X'PERT MPD (Vertikalgoniometer 3050, CuK α -Strahlung, 40 kV, 40 mA, automatische Äquatorialdivergenz, Empfangsspalt 0,3 mm, continuous scans, Schrittweite 0.02°, Messzeit 1 sec/Schritt bzw. 4 sec/Schritt) im Winkelbereich von 2° bis 65° 2 θ durchgeführt. Anschließend wurden die Röntgenbeugungsreflexe mit der zugehörigen Auswertesoftware High Score von PanAlytical bearbeitet, mit den entsprechenden Phasendiagrammen aus der Referenzdatenbank des International Centre for Diffraction Data (ICCD) verglichen und identifiziert.

Für die geochemische Analytik (G. HOBIGER) wurden die Proben mittels Backenbrecher, Walzwerk und Scheibenschwingmühle auf die erforderliche Analysenfeinheit aufgemahlen. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Elementkonzentrationen bzw. Parameter mit folgenden Analysemethoden:

Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (SPECTRO X-LAB 2000) wurden die Elemente Al, As, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P₂O₅, Pb, Rb, Si, Sr, V, Y, Zn und Zr bestimmt. Der Gesamtkohlenstoff und Gesamtschwefel wurde mittels eines C/S-Analysators Leco CS-200 (Fa. Leco) ermittelt. H₂O⁻ bei 110° C und Glühverlust bei 1100° C wurden gravimetrisch bestimmt. Der H₂O⁺-Wert wurde aus vorhandenen Parametern berechnet.

Ergebnisse der Analytik

Geochemie

In den ersten drei Spalten der Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse in Form von Elementkonzentrationen angegeben. Zusätzlich wurde das Fe/Mn-Verhältnis berechnet. In den Spalten mit der Bezeichnung A bis E sind zum Vergleich Daten von Manganknollen und Krusten im Jura der Nördlichen Kalkalpen (GERMANN, 1971) und der Trento-Zone, Südalpen (DRITTENBASS, 1979), dargestellt. Die Spalte X zeigt typische Analysenwerte einer Fe-Mn-Kruste des westlichen Pazifik, deren Bildung durch Fixierung aus der Wassersäule ohne unmittelbare hydrothermale Quelle erfolgt ist. Spalte Y zeigt Werte einer typisch hydrothermal entstandenen Kruste des YAP Arc südlich des Marianen-Grabens.

Mineralogie

In der Schlitzprobe 06-32a liegt Kalzit als Hauptgemengteil vor. In geringen Spuren ist auch Quarz nachgewiesen. Als Eisenoxidphase tritt Hämatit auf. Die Mangan führende Hauptphase ist Pyrolusit (MnO_2). Die röntgenographischen Reflexe entsprechen in Position und Intensität eindeutig den in der Referenzdatenbank für Pyrolusit Ausgewiesenen.

Die verbliebenen Restpeaks lassen sich, wenn auch mit größeren Unsicherheiten behaftet, ebenfalls Mn-Phasen zuordnen. Die d-Werte 9,37 Å und 4,69 Å könnten einem Lithiophorit, einem Li-, Al-führenden Manganoxid entsprechen. Für die d-Werte 6,96 Å und 4,96 Å kommen die K bzw. Ba-führenden Manganoxide Cryptomelan bzw. Hollandit in Frage. Aufgrund der chemischen Analyse sind diese Mn-Phasen durchaus in Betracht zu ziehen.

Die Probe 06-36 ist nahezu monomineralisch und zeigt als Hauptgemengteil gut kristallisierten Pyrolusit (MnO_2). Untergeordnet tritt noch Manganosit (MnO) auf. Röntgenamorphe Anteile sind auszuschließen.

In der Probe 05-38A war röntgenographisch keine Mn-Phase nachzuweisen. Als Hauptgemengteile wurden Kalzit und Hämatit identifiziert. Weiters liegen in geringen Mengen detritäre Schichtsilikate (Hellglimmer, Chlorit und quellfähige Schichtsilikate) neben Spuren von Quarz vor.

Tab. 1: Elementkonzentrationen und Elementquotienten fossiler Fe-Mn-Krusten und -Knollen; Vergleich der Daten mit mittleren Elementkonzentrationen von Krusten u. Knollen aus der Literatur.

	Krusten und Knollen: fossil								rezent	
	Klausschichten		Jura-rotkalk	Analysen aus der Literatur					hydrogenetisch	hydrothermal
	06-32a	06-36	05/38 A	A	B	C	D	E	X	Y
Fe/Mn	0,21	0,03	5,28	15,84	8,43	0,57	1,64	0,96	1,01	0,05
Gew%										
Fe	5,5	1,4	10,5	13,94	21,16	3,7	8,2	7,2	21,8	2,2
Mn	26,5	46,5	1,99	0,88	2,51	6,5	5,0	7,5	21,6	44,2
Si	2,4	0,8	4,1	3,47	5,76	2,10	-	-	5,8	3,2
Na	<0,126	<0,126	<0,089	-	-	-	-	-	1,9	1,9
Al	1,6	0,5	2,0	1,01	1,6	0,8	-	-	1,4	1,1
K	0,7	0,03	0,1	0,48	0,71	-	-	-	0,58	1,0
Mg	0,6	<0,03	2,4	0,54	0,44	0,4	0,9	0,5	1,2	2,4
Ca	13,1	6,7	24,4	25,55	17,23	28,66	24,2	21,2	2,9	1,5
Ti	0,02	<0,006	<0,17	0,19	0,37	0,1	-	-	1,1	0,09
P	0,16	0,02	0,03	0,55	0,14	0,2	-	-	0,51	0,07
H₂O+	5,0	8,5	2,3	-	-	-	-	-	10,3	9,0
CO₂	14,9	8,7	27,9	-	-	-	-	-	0,75	0,17
SO₃	0,01	0,002	0,03	-	-	-	-	-		-
ppm										
Ni	3288	677	2737	493	1060	130	1500	800	3851	4518
Cu	-	-	-	85	339	350	330	500	1014	2632
Co	-	-	-	170	329	150	700	400	4427	450
Zn	450	261	350	168	269	110	270	180	757	1621
Ba	6448	957	1774	121	486	2100	-	-	1695	3089
Sr	5299	177	174	30	-	210	550	-	1703	851
Ce	385	280	278	-	-	-	-	-	871	36
Y	87	41	41	-	-	-	-	-	207	37
Pb	1169	1287	103	187	536	140	700	400	1484	88
Ga	9	<10	11	-	-	-	-	-	-	-
Cr	<44	<63	<10	101	54	90	20	30	34	436
Cd	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	-	-	-	2,7	44
As	60	147	42	-	-	-	-	-	286	49
Zr	122	25	122	-	-	-	-	-	-	-

06-32a Schlitzprobe

06-36 metallischgraues, kristallines Stück

05/38 A Fe- Mn-Knolle aus Jurarotkalk-Gleitscholle innerhalb der Ruhpolding-Formation der Göller-Decke

A DRITTENBASS, 1979 – Tabelle 1, Knollen, S. 330

B DRITTENBASS, 1979 – Tabelle 2, Krusten, S. 331

C DRITTENBASS, 1979 – Tabelle 3, Spalte 6, Krusten u. Knollen, S. 332, 333

D GERMANN, 1971 – Tabelle 1, Knollen, S. 144, 145

E GERMANN, 1971 – Tabelle 1, Krusten, S. 144, 145

X HEIN et al. in NICHOLSON et al., 1997 – Tabelle 4, Spalte1 – West Pacific, S. 132, hydrogenetic crust

Y HEIN et al. in NICHOLSON et al., 1997 – Tabelle 4, Spalte 8 – Yap Arc, S. 132, hydrothermal strata-bound deposit.

Diskussion der mineralogischen und geochemischen Daten

Rezente Eisen/Mangankrusten und -knollen besitzen eine sehr große Porosität und enthalten nur wenig Kalzit (s. Tabelle 1, Spalte X u. Y, Gew% Ca). Sie besitzen daher eine geringe Dichte von durchschnittlich $2,1 \text{ g/cm}^3$ (GERMANN, 1971, S. 137). Im Vergleich dazu weisen fossile Krusten und Knollen bei geringerer Porosität einen viel höheren Kalzit-Gehalt auf (s. Tabelle 1, Spalten 1 bis 3 und Spalten A bis E) und besitzen eine größere Dichte von durchschnittlich $3,0 \text{ g/cm}^3$ (GERMANN, 1971, S. 137). Auf diesen Unterschied hat bereits GERMANN (1971) hingewiesen und die größere Dichte fossiler Krusten und Knollen auf den höheren Kalzit-Gehalt zurückgeführt. Diesen Kalzit betrachtet er als frühes Fällungsprodukt, das bereits primär am Aufbau der fossilen Knollen und Krusten beteiligt ist. Er kann aber einen zusätzlichen diagenetischen Einfluss nicht ausschließen.

Im Gegensatz dazu betrachtet DRITTENBASS (1979) diesen Kalzit als überwiegend diagenetische Bildung, der den ursprünglich in den Krusten und Knollen vorhandenen Porenraum ausfüllt und so zu einer höheren Dichte der Eisen/Mangankrusten und -knollen führt.

Die in der Schlitzprobe vom Hochkar und der Eisen-Manganknolle aus der Jurarotkalk-Gleitscholle ermittelten, hohen Karbonatgehalte sind mit den von GERMANN (1971) und DRITTENBASS (1979) publizierten Werten fossiler Knollen und Krusten vergleichbar (s. Tabelle 1). Sie unterscheiden sich damit deutlich von den Krusten und Knollen am Ozeanboden, die bei hoher Porosität meist nur geringe Anteile von Ca und Mg enthalten.

Die Probe 06-36 enthält mit 6,7 Gew% Ca eine nur zweifach höhere Konzentration an Ca als Krusten auf dem Ozeanboden des westlichen Pazifik (s. Tabelle 1, Spalte X) – dies ist jedoch vermutlich auf die homogene, monomineralische Zusammensetzung und primär geringere Porosität der Probe zurückzuführen. Aufgrund des Verdünnungseffektes durch das Karbonat in den fossilen Proben liegen die Gehalte an Spurenelementen in den Krusten und Knollen um mehr als die Hälfte unter den Werten der in den Ozeanbecken auftretenden Exemplare (GERMANN, 1971, S. 133). Unter Berücksichtigung dieser Verdünnung sind die hohen Nickel-, Blei- und Barium-Konzentrationen in den Proben 06-32a und 05/38 A besonders auffällig.

Die Krusten und Knollen in rezenten Ozeanbecken bestehen aus eisenreichem Vernadit ($\delta\text{-MnO}_2$) und amorphem Mangan führendem FeO(OH) , wenn sie direkt aus der Wassersäule gefällt wurden. Sind sie hingegen diagenetisch entstanden, führen sie Todorokit und Birnessit sowie untergeordnet Goethit (HEIN et al. in NICHOLSON et al., 1979, S. 127 f.); Mischformen sind möglich. Pyrolusit konnte bisher nur bei wenigen Proben vom Yap-Bogen südlich des Marianen-Grabens nachgewiesen werden.

GERMANN (1971, S. 142) und DRITTENBASS (1979, S. 328) konnten in den fossilen Ferromangankrusten und -knollen der Nördlichen Kalkalpen und Südalpen bisher Goethit (-FeO(OH)) und Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) nachweisen, Hämatit (Fe_2O_3) nur untergeordnet.

Auch in den für diese Arbeit analysierten Proben 06-32a und 06-36 ist Pyrolusit das Hauptmineral der Mangankruste. Ob es sich hier um primären Pyrolusit oder um eine diagenetische Bildung handelt, ist offen. Die hohen Mangan- und geringen Eisenkonzentrationen (06-32a Fe/Mn = 0,21 u. 06-36 Fe/Mn = 0,03) sprechen für eine hydrothermale Entstehung der Kruste. Dagegen spricht jedoch die im Vergleich mit den rezenten hydrothermalen Krusten hohe Konzentration an Cer und Yttrium. Diese Elemente sind gemeinsam mit anderen Spurenelementen in Krusten und Knollen angereichert, die aus kaltem Meerwasser gefällt wurden (HEIN et al. in NICHOLSON et al., 1997).

Auch ist aus diesem Bereich der Kalkalpen keine nahe hydrothermale Quelle bekannt, die Lösungen geliefert haben könnte.

Die Hämatit-Mineralogie der Probe 05/38 A kann als diagenetische Umwandlung von Goethit erklärt werden.

Die nachgewiesenen Anteile von Quarz und Schichtsilikaten, die zu den erhöhten Si- und Al-Anteilen in der Analyse beitragen, sind detritären Ursprungs. Das hohe Fe/Mn-Verhältnis von 5,28 liegt weit über den Werten, die für typische Krusten und Knollen des Pazifik bekannt sind. Diese weisen meist Fe/Mn-Verhältnisse von 0,7 für auf submarinen Hochzonen im Ozeanbecken bzw. 1,0–1,3 für am Kontinentalrand entstandene Krusten auf (HEIN et al. in NICHOLSON et al., 1997, S. 129).

Schlussfolgerungen

Für die Proben aus der Mangankruste oberhalb der Seelacke werden ähnliche Bildungsbedingungen angenommen, wie sie für Krusten auf Hochzonen in rezenten Ozeanbecken ermittelt worden sind.

Die Korrosionsfläche am Top des Oberrhätkalkes am Hochkar bildete die Oberfläche einer Hochzone im Bereich eines bruchtektonisch gegliederten, passiven Kontinentalrandes, der im Zuge der Öffnung des Penninischen Ozeans entstanden ist. Nach der submarinen Erosion und Auflösung einer, heute am Hochkar nur mehr in Spalten (Hierlatzkalk) nachweisbaren, stratigraphisch älteren Jurabedeckung und Teilen des Oberrhätkalkes, erfolgte die Fällung der Mangankruste während eines langen Zeitraumes mit verringerter Sedimentationsrate unter oxidierenden Bedingungen. Erst durch die wieder verstärkt einsetzende pelagische Sedimentation der Klaussschichten wurde die Krustenbildung unterbrochen.

Das niedrige Fe/Mn-Verhältnis der Probe 06-32a lässt zwar im Vergleich mit geochemischen Daten rezenter Knollen und Krusten aus dem Pazifik eine hydrothermale Entstehung vermuten, die gleichzeitig hohen Gehalte an Cer und Yttrium (Metalle der Seltenen Erden) sprechen jedoch eher für eine Fällung des Mangans aus der freien Wassersäule (hydrogenetic crust). Außerdem sind im Jura in der näheren Umgebung des Fundortes der Kruste keine hydrothermalen Aktivitäten nachweisbar.

Die Probe 05/38 A ist nahe einem Kontinentalrand entstanden. Dafür spricht der vorhandene Detritusgehalt an Quarz und Schichtsilikaten und das hohe Fe/Mn-Verhältnis, das bei rezenten Knollen an Kontinentalrändern ebenfalls höhere Werte als in der Tiefsee aufweist.

Literatur

- DRITTENBASS, W. (1979): Sedimentologie und Geochemie von Eisen-Mangan führenden Knollen und Krusten im Jura der Trento-Zone (östliche Südalpen, Norditalien). – *Eclogae geologicae Helvetiae*, Vol. 72/2, S. 313-345, Basel.
- GERMAN, K. (1971): Mangan-Eisen-führende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken der Nördlichen Kalkalpen.- *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie; Monatshefte* S. 133-156, Stuttgart.
- 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.
- JURGAN, H. (1969): Sedimentologie des Lias der Berchtesgadener Alpen. - *Geol. Rundschau* 58/2, S. 464 – 501.
- NICHOLSON, K., HEIN, J.R., BÜHN, B. & DASGUPTA, S. (Ed., 1997): *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. – Geological Soc. Spec. Publ. No. 119, London.
- TOLLMANN, A. (1985): *Geologie von Österreich, Band II – Außerzentralalpiner Anteil*. – (Franz Deuticke), Wien.