

MINERALPARAGENESEN IN ÖSTERREICHISCHEN KARSTHÖHLEN

von

R. Seemann +)

(eingelangt am 5. Mai 1987)

Einleitung

Man mag sich fragen, warum Untersuchungen von Höhlenmineralablagerungen erfolgen? Mengenmäßig spielen diese Vorkommen im Vergleich mit anderen Fundstellen und Bildungsmilieus praktisch keine Rolle und stellen auf den ersten Blick einen eher unbedeutenden Sonderfall dar.

Bei den in der Natur ablaufenden Prozessen wirken meist sehr viele, teils veränderliche Faktoren mit. Es ist daher nicht immer möglich, durch Beobachtung der jeweiligen Vorgänge alle wirksamen Einflüsse und ihre Bedeutung für den zu untersuchenden Vorgang zu vereinfachen, wenn man versucht, sie im Labormaßstab nachzuvollziehen. Deshalb wurde nach einem Verbindungsglied zwischen Naturbeobachtung und Experiment gesucht - nach einem natürlichen Laboratorium. Höhlen bieten gleichsam solche Bedingungen. In ihnen laufen natürliche Vorgänge unter relativ konstanten und definierten Bedingungen ab. Für die Genese von Höhlenmineralien gilt, daß die entsprechenden chemisch-physikalischen Systeme meist über mehrere tausend Jahre annähernd ungestört erhalten bleiben. Die in Höhlen gefundenen Zusammenhänge und Beobachtungen lassen sich verallgemeinern und auf komplizierte Bereiche, in denen sich gleiche Mineralien bilden, übertragen.

Ausgehend von der allgemeinen Definition eines "Loches" als "partielle Negation einer Totalität" ist auch die Höhle eine vom (umgebenden) Ganzen abhängiger Teil. Das heißt: Form und Größe wird, abgesehen von äußeren Faktoren wie Vegetation, Klima und Hydrologie, grundlegend beeinflußt von der Art des Nebengesteins (Petrographie) und vom Gebirgskörper (Geologie). Je nach dem ("totalitätsbezogenen") Zeitpunkt der Entstehung, gibt es primäre und sekundäre Höhlen in den verschiedensten Arten von Gesteinen, wo sie durch physikalische und/oder chemische Prozesse im "geschlossenen oder offenen System" gebildet werden. Die Karsthohlräume sind fast durchwegs sekundäre Hohlräume im offenen System, in die immer wieder Material und in geringerem Maß "Milieuänderungen" (P,T) von außen eingebracht werden. Im geschlossenen System (z.B. primäre Hohlräume in Vulkaniten oder in tektonischen Zerrklüften in Metamorphiten) wird vorwiegend die "Milieuänderung" von außen geprägt. Zu- und Abfuhr von Material (Chemismus) erfolgen im Normalfall in geringem Umfang.

Die Hohlraumbildung im Kalkkarstgestein, als häufigster Typ in Österreich, wird durch drei, meist gemeinsam wirkende Bildungsmechanismen geprägt: durch Korrosion im allgemeinen, durch Mischungskorrosionen im speziellen (FRANKE, 1962; BÖGLI, 1978) sowie durch Erosion und Tektonik.

Zur Erfassung des Bildungsmilieus von Höhlenmineralien ist neben der bereits erwähnten Beachtung des anstehenden Nebengesteins auch der vorliegende Höhleninhalt festzustellen:

+) Anschrift des Verfassers:
Dr. Robert Seemann
Naturhistorisches Museum Wien
Mineralogisch-Petrographische Abteilung
Burgring 7, A-1014 Wien

- 1) Luftraum: diverse Gase; Luft, in ähnlicher Zusammensetzung wie an der Oberfläche, mit charakteristischen An- und Abreicherungen an CO_2 und H_2O , in bestimmten, meist relativ eng begrenzten Temperaturbereichen von ca. -50 bis $+100$ C. Im Luftraum treten örtlich Schwebstoffe (Flüssigkeitströpfchen, Staub) auf.
- 2) Lösungen: diverse Höhlenwässer (Gerinne, stehende Wässer, Flüssigkeitsfilme auf Oberflächen, Porenwässer im Sediment und Nebengestein, Tropfwässer sowie feinverteilte Flüssigkeitströpfchen im Luftraum) mit charakteristischen An- und Abreicherungen an Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , bzw. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} etc. in einem relativ engen Temperatur-, pH- und Eh-Bereich.
Die chemischen Stadien von Höhlenwässern (bezogen auf die häufigste Variante Ca/Mg/ CO_2) kann in 3 Teile gegliedert werden:
 - a) Stadium der CO_2 -Aufnahme an der Oberfläche, vorwiegend im humusreichen Boden.
 - b) Stadium der Reaktion (Korrosion) mit Carbonat-Mineralien im Karstkörper (vorwiegend verkarstungsfähiges Nebengestein).
 - c) Stadium der Gleichgewichtseinstellung im bereits vorhandene Hohlraum: entweder Ablagerung sekundärer Mineralien (Versinterung) oder neuerliche Korrosion.
- 3) Festkörper: Sedimente und Mineralien, jeweils "allochthon" und "autochthon".

Im Höhlenmilieu finden speziell im Grenzbereich dieser drei Phasen und des umgebenden Nebengesteins ständig chemisch-physikalische Gleichgewichtsreaktionen statt, die zur Auflösung von Nebengestein, Umsetzung von Sedimenten, Konzentrationsänderungen in Höhlenwässern und -atmosphäre sowie zur Neu- und Umbildung von Mineralien führen (Abb.3). Da es sich größtenteils um "offene Systeme" handelt, werden die Gleichgewichtsreaktionen örtlich und zeitlich ständig verschoben, nur in eng begrenzten und geschützten Bereichen können sich hinsichtlich gewisser Elemente und Elementgruppen "geschlossene Systeme" bilden. Die Verschiebung des Gleichgewichtes bestimmt, ob sich ein Mineral neu bildet (z.B. Kalksinter) oder ob Nebengestein (Kalk) aufgelöst wird (Hohlraumbildung). Das Ausmaß der Verschiebung bestimmt in welcher Form sich ein Mineral neu bildet (z.B. feinkristalline Bergmilch oder grobkristalliner Kalksinter). Lösungsgenossen oder Begleitelemente bestimmen, welche Mineralien oder welche Modifikationen abgeschrieben werden. In ähnlicher Weise greifen andere Faktoren wie Temperatur, pH und Eh ein.

Mineralien in Höhlen:

Je nach Entstehung und Herkunft wird unterschieden zwischen "Mineralien in Höhlen" als allgemeiner Oberbegriff und "Höhlenmineralien" im engeren Sinn. Höhlenmineralien sind ausschließlich kristalline Körper, die sich unter den physikalisch-chemischen Bedingungen im Höhlenraum bilden. Das dafür notwendige Elementangebot stammt entweder direkt aus dem anstehenden Gesteinsverband, aus Höhlen- oder Oberflächensedimenten oder aus geologischen Nachbarformationen. Eine Systematik der Höhlenmineralien muß somit sowohl das Ausgangsmaterial (Fels, Sediment, primäres Mineral) als auch die Entstehungsbedingungen (Atmo-, Hydro-, Biosphäre) berücksichtigen.

Die Grundlagen für die Charakterisierung und Eingliederung eines in Höhlen auftretenden Minerals in ein System umfassen:

- 1) Geographische, geo- und petrologische Charakterisierung des betreffenden Karstgebietes.
- 2) Mineralogische Systematik: Elemente, Sulfide, Halogenide, Oxide und Hydroxide, Carbonate, Sulfide, Phosphate, Silikate und organische Verbindungen.
- 3) Morphologische Charakterisierung und Unterscheidung auf Grund diverser chemischer und physikalischer Entstehungsmechanismen ("Speleothems").
- 4) Charakterisierung nach diversen Bildungsmilieus
 - a) im Luftraum:
 - . Sinter
 - . Excentriques
 - . Ausblühungen
 - . Kristallisation durch Sublimation

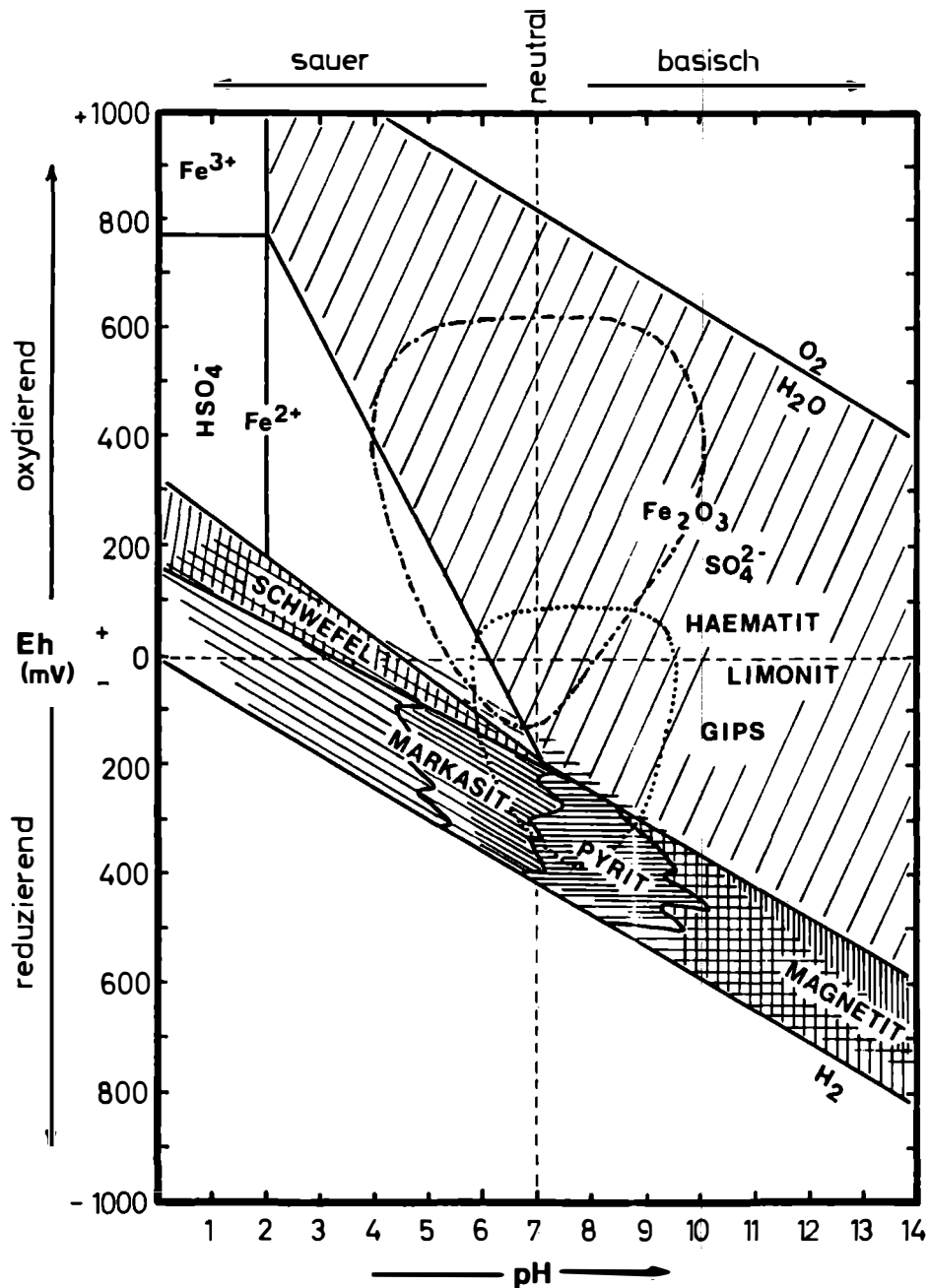


Abb.1: Schematisierte Stabilitätsfelder einiger Schwefel- und Eisenmineralien im pH-Eh-Diagramm in Anlehnung an KRUMBEIN & GARRELS (1952), BAAS BECKING et al. (1960) und GARRELS & CHRIST (1968). Das strichpunktierte Feld zeigt die häufigsten pH-Eh-Bedingungen in Oberflächensedimenten, das punktierte Feld die pH-Eh-Bedingungen der im Bodenprofil tiefer gelegenen, vorwiegend reduzierenden Sedimente; z.B. Höhlensedimente (SEEMANN, 1982).

- b) in Lösung:
 - . makroskopische idiomorphe Kristalle
 - . geschichtete Ausfällungen (Sinterkrusten, Überzüge, Oolithe)
 - c) im Sediment:
 - . makroskopische Einzelkristalle (durch Sammelkristallisation)
 - . Konkretionen (durch Ausfällung)
 - . Imprägnationen
- 5) Unterscheidung nach Herkunft des Minerals, bzw. der Ausgangsstoffe für die Mineralbildung.
- a) autochthones Karstmaterial und Nicht-Karstmaterial
 - b) allochthones Nicht-Karstmaterial: Mineral als allochthones Sediment

Die wichtigsten Mineralien aus österreichischen Höhlen mit kurzen Beschreibungen der Ausbildungsformen und des Bildungsmilieus

A) Elemente

- 1) Schwefel: feinkörnige, gelbliche Kristallmassen im Zentrum ehemals sulfidischer Limonitaggregate ("Bohnerze"; siehe C-9). Der Schwefelkern erreicht dabei Dimensionen von ca. 7x3 cm. Bisher einziger Fundpunkt ist die Dachstein-Mammuthöhle (SEEMANN, 1982). Die Limonitaggregate, die in den meisten der Fälle keinen Schwefelkern aufweisen, erreichen Durchmesser bis zu 50 cm und sind zum Teil noch in Resten allochthoner quarzreicher Sedimente (Sande bis Schotter: "Augensteine"; siehe C-5) eingebettet. Nach den bisherigen Untersuchungen erscheint es als wahrscheinlich, daß im Zuge einer bakteriellen Sulfatreduktion in sauerstoffarmen Sedimenten in den betroffenen Karsthohlräumen unter bestimmten Bedingungen elementarer Schwefel als erstes Reaktionsprodukt vor Markasit und Pyrit ausgeschieden wurde. Sulfat wurde dabei aus den liegenden Perm/Trias-Evaporiten über zirkulierende Lösungen im damals noch höherreichenden Grundwasserniveau bis zur Reaktionsstelle in die, in alten Karsthohlformen eingelagerten Augensteinsedimente herangebracht. Anaerobes Milieu (Eh), örtlich hohe Anreicherung an Sulfat und entsprechende pH-Bedingungen ermöglichten dort, unter vermutlicher Mitwirkung von Bakterien (siehe B-1), die Reduktion direkt zum Schwefel. Anwesenheit von Eisen aus Verwitterungslösungen der Augensteine und restliche Sulfatmengen sowie geringfügige pH-Eh-Verschiebungen ermöglichten die nachfolgende Markasit- und Pyritbildung (siehe Abb.1; sowie B-1 und C-2). Das gegenüber den anderen Höhlensulfiden und -sulfaten relativ hohe negative $\delta^{34}\text{S}$ deutet ebenfalls darauf hin, daß elementarer Schwefel durch bakterielle Reduktion gleich oder vor den ersten Bildungs-generationen von Markasit und Pyrit gebildet wurde (Abb.2).

B) Sulfide

- 1) Pyrit und Markasit entstehen in mit allochthonen Sedimenten gefüllten Karsthohlräumen, ähnlich dem Schwefel, durch Reduktion sulfatischer Wässer unter Mitwirkung anaerober Bakterien. Das noch notwendige Eisen stammt aus Verwitterungslösungen des umgebenden und überlagernden Muttersediments (SEEMANN, 1979a).
- Nach Feldbeobachtungen und Abb.1 erfolgt zuerst in schwach saurem Milieu die Bildung von Markasit, und anschließend mit dem Restsulfat in neutral bis schwach basischem Milieu die von Pyrit. Pyrit als häufigstes Sulfid tritt in drei Generationen auf. In der primären, ursprünglich geförmig bis feinkristallinen Art sind zum Teil noch vererzte Bakterienkolonien sowie zahlreiche Sedimenteinschlüsse festzustellen. Die anschließende zweite und dritte Generation ist jeweils grobkristalliner. Wachstumsbedingt sind die Kristalle meist verzerrt, wobei die Würfel- vor den Oktaederflächen dominieren. Die Kristalle erreichen Dimensionen bis zu 5 cm, die Aggregate bis zu 20 cm. Die Sulfide sind selten gleichmäßig im Sediment verteilt, sondern angereichert an Schichtgrenzen und im Randbereich zum Nebengestein. Der Markasit bildet bevorzugt größere Aggregate in Dimensionen bis 4 m (!), die im Extremfall den ganzen Karsthohlraum ausfüllen. Die Vorkommen sind vorwiegend in Gebieten des Dachsteins konzentriert.

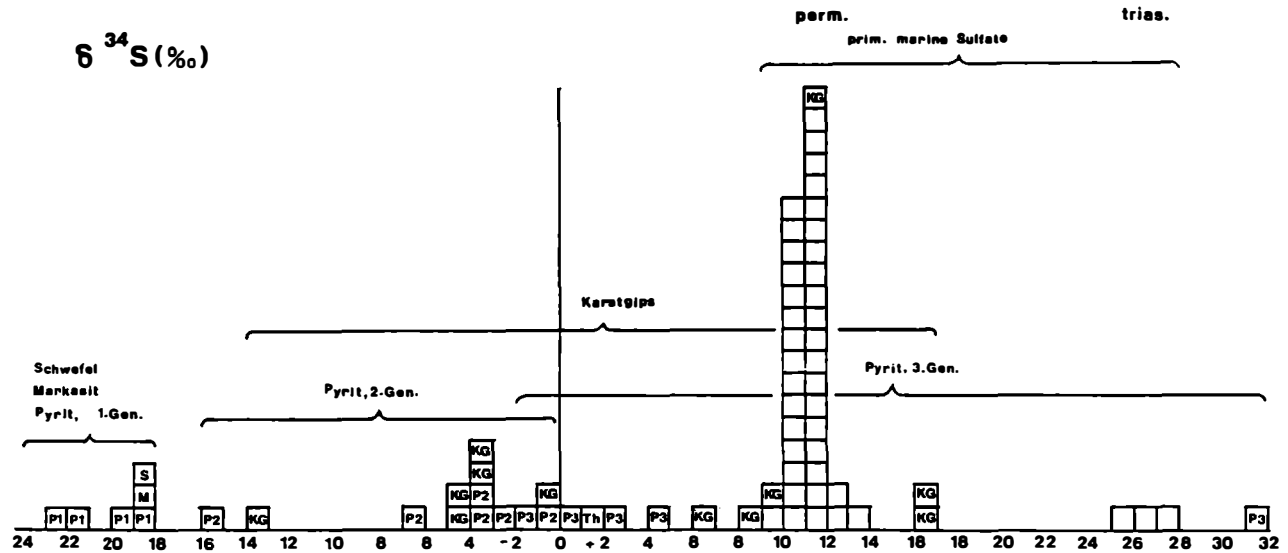


Abb.2: Schwefelisotopenverteilung im Karstmilieu:

S = Karstschwefel, M = Karstmarkasit, P = Karstpyrit (1,2,3 = 1., 2. und 3. Generation);

Oxydationsprodukte: KG = Karstgips, Th = Thenardit.

Im Vergleich dazu diverse Ausgangssulfate permisch-skythischer Evaporithorizonte aus Hallstatt, Bad Ischl, Aussee, Wienern (Grundlsee) und Hallein (= Kästchen ohne Signatur), (SEEMANN 1979a, 1982, + Ergänzungen). Da bei der bakteriellen Reduktion das leichtere ^{32}S -Isotop bevorzugt wird, liefern die primären Sulfide und Schwefel die tiefsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (P1, M, S). Die grobkristallinen Folgegenerationen zeigen höhere (P2) bis extrem hohe Werte (P3 mit "schwerem" Restschwefel) auf. Bei der Oxydation der Sulfide findet keine Isotopenveränderung statt, wohl aber Mischungen in den sekundären Sulfatlösungen. Entsprechend liegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Karstgipse im Mittelfeld, in dem sich auch die Werte der in Frage kommenden Ausgangssulfate der Evaporitlagerstätte Hallstatt befinden.

Die Aufschließung erfolgt durch den rezenten Verkarstungsprozeß, entsprechend wird das ursprünglich schwach reduzierende Milieu oxydierend. Dabei zersetzen sich die Sulfide, bevorzugt Markasit, und bilden Limonit-Pseudomorphosen (siehe C-3,4,5) und sekundären Gips (siehe E-6). Frische, unverwitterte Sulfide im noch unveränderten Muttersediment konnten nur sehr selten beobachtet werden (SEEMANN, 1972). Mit Hilfe von Schwefelisotopenuntersuchungen konnte einerseits die Herkunft aus unterlagernden permisch-triadischen Evaporiten gedeutet, andererseits die bakterielle Reduktion sowie die Abfolge der Pyritgenerationen bestätigt werden (Abb.2).

C) Oxide und Hydroxide

- 1) Eis tritt als "Höhleneis" in temporär oder permanent tieftemperierten Höhlenteilen auf. Es entsteht aus stehendem, fließendem oder tropfendem Wasser, aber auch aus Feuchtigkeit im Nebengestein oder Höhlensediment sowie aus feuchter Höhlenluft. Im ersten Fall entstehen Eiskrusten, Eisüberzüge bzw. geschichtetes Eis oder Eisstalaktiten und Stalagmiten bzw. "Eiskeulen". All diese Formationen, mit Ausnahme der Unterseite von Eiskrusten auf stehenden Gewässern, bilden kaum sichtbare idiomorphe Kristalle. Im Fall der Sublimation aus feuchter Höhlenluft bilden sich hingegen bis zu 9 cm große, dünne hexagonale tafelige Rauhreifkristalle, z.T. auch mit dendritischer Entwicklung, als Oberzug an der kälteren Höhlenwand. Auf ähnliche Weise, aber wesentlich seltener, sind auch "Eisexcentriques" (verästelte Formen), als rein dendritische Bildung aus der Luft zu beobachten.

Im Fall des meist tonigen Höhlensedimentes entstehen bei Temperaturabsenkung "Eisenauspressungen" aus den obersten Sedimentschichten. Diese Ausbildungsform ist zu den "Ausblühungen" zu zählen. Es handelt sich dabei um bis zu 6 cm lange Mineralfaserbündel, die durch Volumsvergrößerung aus dem feinporigen Ton ausgepreßt werden. Dabei kommt es meist zu Verkrümmungen und "Lockenbildung".

Bei Temperaturen um 0° C rekristallisiert das in mächtigeren Schichten abgelagerte Eis besonders gut. Es bilden sich ähnlich dem Gletschereis einige cm große, aber xenomorphe Eiskörner, die durch bevorzugte Oberflächenkorrosion an den Korngrenzen zum "Wabeneis" werden.

Das älteste Höhleneis in Österreich ist nicht, wie früher fälschlich angenommen, ein Restbestand der Eiszeit, sondern aus postglazialen Kälteperioden, hier speziell aus dem Mittelalter (TRIMMEL, 1968; BÖGLI, 1978).

- 2) Magnetit ist bisher nur bekannt aus den bohnerreichen Augensteinsedimenten der Zentralzone der Nördlichen Kalkalpen (SEEMANN, 1979a). Er kommt relativ selten und meist zusammen mit Maghemit im Bereich der umgesetzten Karstsulfide vor. Zwei grundlegend voneinander zu unterscheidende Typen liegen vor:
 - a) als Neubildung durch meist bakterielle Reduktion von Eisenverwitterungslösungen in Höhlensedimenten, im Anschluß an die Pyritbildung, nach Verbrauch der primären Sulfatlösungen (Abb.1).
 - b) als ortsfremdes Material, als Relikt aus den fluviatilen Schotterkörpern (Augensteine), hauptsächlich aus metamorphen Gesteinen (Serpentinite, Amphibolite) benachbarter oder ehemals benachbarter geologischer Formationen.

3) Hämatit:

- a) in Form derber Massen oder Überzüge, zusammen mit Goethit und Lepidokrokotit, selten mit Maghemit, als Oxydationsprodukt der Höhlenpyrite und Markasite. Meist in inniger mikroskopischer Verwachsung, kaum in makroskopischen idiomorphen Kristallen. Hämatit ist an der Karstoberfläche wie auch in oberflächennahen Bereichen weniger festzustellen, hier überwiegt Goethit. Nur in tagfernen Höhlenbereichen tritt er häufiger, bisweilen auch dominierend gegenüber Goethit auf. So ist Hämatit z.B. vor-

wiegender Bestandteil relativ frischer Limonitpseudomorphosen mit noch nicht umgewandeltem Pyrit im Kern (SEEMANN, 1979a). Zum Teil entsteht er auch durch Dehydratisierung von Goethit, der als dominierende primäre Phase z.B. bei der Bildung echter Bohnerze (Ooide) oder anderer Limonitüberzüge auftritt (siehe C-9).

- b) als Relikt kristalliner Augensteinschotter im Untermillimeterbereich.
- 4) Maghemit: neben Goethit und Hämatit ein seltener Bestandteil der limonitischen Oxydationsprodukte der Höhlensulfide. Ist meist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnetit als dessen Oxydations-Folgeprodukt festzustellen. In entsprechender Weise ist Maghemit auch ein Begleiter der von kristallinen Schottern abstammenden Magnetite.
- 5) Quarz:
- a) zum überwiegenden Teil ist er nicht als echtes Höhlenmineral anzusprechen, sondern als Hauptbestandteil der Augensteinsedimente ein von außen eingebrachtes Mineral. Augensteinsedimente sind meist quarzreiche Restschotter, die entsprechend ihren Bestandteilen ("exotische Gerölle", Schwermineralien) hauptsächlich gosauischen, tertiären und glazialen Schotterkörpern diverser Herkunft zuzuschreiben sind (SEEMANN & NIEDERMAYR, 1982).
- b) Quarz ist in bestimmten Fällen auch Lösungsrückstand anstehender unreiner Kalke oder Marmore. Hier sind dann kleine xeno- bis idiomorphe Körner ohne wesentliche Abrundungserscheinungen im autochthonen Höhlensediment zu beobachten (z.B. Bärenhöhle am Brieglerskogel, Totes Gebirge).
- c) Bergkristalle sind als echte Höhlenminerale extrem selten. So werden in bestimmten quarzreicheren sedimentären Zonen mikroskopisch kleine Kriställchen durch Neutralisation basischer Lösungen, die Kieselsäure mobilisiert haben, ausgeschieden (TIETZ, 1978). Alle anderen, größeren Bildungen sind auf hydrothermale Beeinflussung und nicht auf normale Karstprozesse zurückzuführen (HILL & FORTI, 1986).
- d) Opal tritt als lokale und ebenfalls sehr seltene Neubildung in Form relativ lockerer weißer Konkretionen in Höhlensedimenten auf, die temporär durch basische Thermalwässer beeinflusst wurden (z.B. Deutschaltenburg: NIEDERMAYR & SEEMANN, 1974).
- e) Hornstein und Jaspis sind wie Quarz (5b) Lösungsrückstand anstehender oder benachbarter Karstgesteine (Hornsteinkalke) und werden in den Höhlensedimenten angereichert. Im Vergleich zu den gut gerundeten Augensteinen sind sie entsprechend der geringen Transportstrecke meist kantig.
- 6) Manganogel tritt in österreichischen Höhlen selten auf. Es sind meist feinkörnige schwarze Ablagerungen und Überzüge. Das Material ist durchwegs röntgenamorph und entspricht wasserreichen Manganoxid-Hydroxid-Hydraten. Sie werden zusammen mit anderen Oxiden/Hydroxiden und Sedimenten als Lösungsrückstand anstehender Gesteine abgelagert oder aus (Verwitterungs-) Lösungen bei entsprechenden pH- und Eh-Bedingungen vom Eisen getrennt und gesondert ausgefällt (GARRELS & CHRIST, 1965 ; z.B. Höhlen im Mönchsberg, Salzburg: KLAPPACHER & MAIS, 1975). Eine Anreicherung des später in Höhlen abgelagerten Mangans kann nach MOORE (1981) auch über den biologischen Kreislauf in den überlagernden Böden erfolgen.
- Im überwiegenden Teil der Fälle ist das Mangan im geochemischen Karstkreislauf soweit verteilt, daß es zu keiner höheren Mn-Anreicherung und damit auch zu keiner eigenen Phasenbildung kommt (SEEMANN, 1979).
- 7) Todorokit wurde in fein- bis kryptokristallinen mm- bis cm-dicken Lagen in und auf unterirdischen feinsandigen geschichteten Karstsedimenten gefunden und röntgenographisch nachgewiesen. Er entstand vermutlich durch langsame Rekristallisation aus Manganogel im noch feuchten Sedimentmilieu. Eine Vorkonzentration des Mangans mußte bereits vorher im noch unbekanntem Zulie-

fergebiet (Oberfläche, Bodenhorizont, primäre terrestrische Sedimentations-einlagerung im anstehenden Kalk?) stattgefunden haben (z.B. "Feuertal"-Höhlsystem, Totes Gebirge).

- 8) Gibbsit und Böhmit sind nicht im Höhlenmilieu entstandene Mineralien. Sie wurden in den bauxitführenden Sedimenten der Karsthochflächen des Dachsteins wie auch in dessen unterirdischen Karsthohlformen nachgewiesen. Die Bauxite der Hochfläche (z.B. Taubenkogel oder Kammspitze, Dachstein) sind nur schwach kantengerundete Brocken von hellgelber bis rotbrauner Farbe und erreichen Durchmesser bis zu 20 cm. Zusammen mit Kalkbruchschutt und Sinter entstammen sie mächtigen brekziösen Kluft- oder Hohlraumfüllungen, die jetzt schon fast vollständig abgetragen sind (SEEMANN & NIEDERMAYR, 1982). Auf Grund der Geländesituation sind die Bauxitablagerungen vermutlich älter als die Augensteinsedimente, aber wegen des sehr geringen Rundungsgrades offensichtlich nur sehr kurze Strecken transportiert worden. Im Vergleich dazu weisen die unterirdischen Bauxitkomponenten in den mehr oder minder darunterliegenden Hohlräumen trotz des bekannten, relativ kurzen Transportweges (1000 - 1500 Höhenmeter) deutliche Formveränderungen mit starker Verkleinerung und vollständiger Rundung auf. Sämtliche untersuchten Proben der Hochfläche erhielten nur Gibbsit. Die unterirdisch aufgenommenen Proben enthielten daneben auch noch Böhmit, was einer teilweisen Entwässerung auf dieser Lagerstätte gleichkäme (SEEMANN, 1979a).
- 9) Goethit und Lepidokrokit: Goethit als Hauptbestandteil des Limonits ist mit Abstand das häufigste Karsteisenerz. In wesentlich geringeren Mengen wird Lepidokrokit beobachtet. Goethit und Lepidokrokit entstehen einerseits in Gegenwart von Wasser als Endprodukt bei der Oxydation der autochthonen Karstsulfide und der anderen allochthonen Eisenerze wie Magnetit und Hämatit, sowie aus allen eisenhaltigen Mineralien der kristallinen Fremdgesteinsedimente. Andererseits fällt es an oder entsteht aus Lösungsrückständen (Tone) anstehender Karstgesteine, aus "primären" Vererzungen im Karstgestein (sedimentäre- oder "Gangerze") wie auch von der Karstoberfläche, angereichert im Bodenhorizont ("Raseneisenerz") oder in Rückständen früherer Sementumsetzungen (Bauxit). Goethit, zusammen mit allen anderen Hydroxiden und Hydraten wird auch direkt aus eisenhaltigen Lösungen ausgeschieden, dabei entstehen Limonitüberzüge, Limonittropfsteine, Limonitimpregnierungen in Sedimenten oder Limonitooide ("echte Bohnerze"; - "Pseudobohnerze" sind Limonit-Pseudomorphosen, die die runde Form durch Transport und nicht durch Wachstum erhalten; SEEMANN (1979a)). Die Lösungen im Karstmilieu transportieren das Eisen, mangels genügender Acidität, vorwiegend in kolloidaler und nicht in echt gelöster Form. Makroskopische idiomorphe Kristallausbildung ist weder bei Goethit noch bei Lepidokrokit zu beobachten. Ausnahmen bilden hier mikroskopisch kleine Kriställchen in Hohlräumen von Limonitaggagaten (meist Lepidokrokit: Blättchen) oder in Form dünner Nadeln (Goethit), die vom Limonitkontakt in den Calcit wachsen. Hier treten zum Teil auch dendritische Entwicklungen auf.
- 10) Alumogel und Siderogel sind röntgenamorphe wasserreiche Aluminium- und Eisenhydroxide, die durch schnelle Ausfällung aus Lösungen oder durch intensive Zersetzung aluminium- oder eisenreicher Sedimente in sehr feuchtem Milieu entstehen. So wie Manganogel bilden sie meist ein Übergangsstadium zu definierten Hydroxiden und Oxiden.

D) Carbonate

- 1) Magnesit ist im normalen Karstbereich kaum nachzuweisen. Im Gegensatz zu Ca^{2+} umgibt sich Mg^{2+} mit sehr stabilen Hydrathüllen, was bezogen auf das üblicherweise sehr wasserreiche aber Mg-arme Höhlenmilieu nicht nur einen größeren Einbau von Mg^{2+} in Calcit erschwert, sondern auch eine direkte

Abscheidung als Magnesit (auch weitgehend von Dolomit) verhindert (SAYLES & FYFE, 1973). Aus diesen Gründen sind eher nur die wasserreichen Mg-Carbonate in den Höhlensystemen stabil (siehe D-7, -10).

Allfällig doch vorhandene feinkörnige Magnesite stammen als Rückstandssediment aus Karst-Nachbarformationen (z.B. Werfener Formation). In besonderen Fällen kann geringfügige Magnesitbildung auf diageneseartige bis hydrothermale Beeinflussung Mg-reicher Nebengesteine, Sedimente und Lösungen in präspeläogenetischen Kluftsystemen zurückzuführen sein (z.B. Deutschaltenburg: NIEDERMAYR & SEEMANN, 1974).

- 2) Siderit und Ankerit entstehen so wie Magnesit kaum im Karstmilieu. Sie kommen meist auf Gängen und in Lagen im Karstgestein vor und sind einerseits mit früheren hydrothermalen und tektonischen Ereignissen, andererseits mit syndementären und diagenetischen Prozessen im Kalk in Verbindung zu bringen. Derartige Vorkommen werden durch junge Karstsysteme angeschnitten. In dabei mitgebrachten oxydierenden Milieu sind beide Mineralien nicht beständig. Sie zersetzen sich zu Calcit und Limonit.

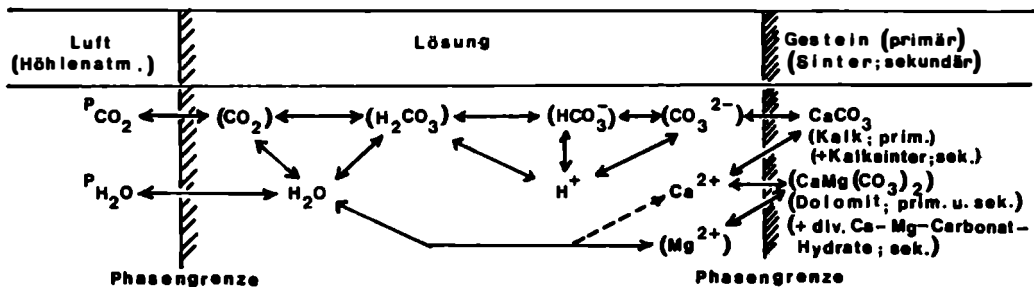


Abb.3: Schematische Darstellung der gegenseitigen Beziehungen bei der Korrosion und Wiederausfällung im System $CO_2-H_2O-Ca(Mg)CO_3$ im Kalk-Karsthöhlenmilieu (nach BÜGLI, 1978). Die Dissoziationsprodukte des Wassers sind nicht berücksichtigt.

- 3) Calcit ist, in direkter Abhängigkeit vom Nebengestein, das mit Abstand häufigste Höhlenmineral in Kalkkarstgebieten. Durch Verschiebung des komplexen Gleichgewichtssystems zwischen Kalk, Kohlendioxid und Wasser an den Phasengrenzen Gestein/Lösung und Lösung/Luft (Abb.3) entscheidet es sich, ob Kalk aufgelöst wird (Korrosion) oder ob Kalk abgelagert wird (Sinterbildung im allgemeinen). In österreichischen Höhlen erfolgt die Verschiebung bevorzugt durch CO_2 -Aufnahme oder Abgabe. Bedingt durch die gewöhnlich sehr hohe Luftfeuchtigkeit im System ist Wasserabgabe und entsprechende Gleichgewichtsverschiebung von eher untergeordneter Bedeutung. In letzter Zeit gelang es eine auch in Höhlen gut einsetzbare Meßmethode zu entwickeln, mit der es möglich wurde an Ort und Stelle Aussagen zu treffen, ob und in welchem Maße Carbonatausscheidungen noch aktiv sind. Dabei wird die erhöhte CO_2 -Aktivität, auch im Kleinstbereich um Neubildungen, mittels DRÄGER-Diffusionsröhrchen festgestellt (SEEMANN & EBERL, 1985).

Durch viele Faktoren wie Art und Konzentration der meist übersättigten Lösungen und Lösungsgeossen sowie Beschaffenheit des umgebenden Milieus (Höhlenklima, Fundstellen-Geometrie) resultieren verschiedene Reaktionsabläufe und Geschwindigkeiten und entsprechend auch zahlreiche Abscheidungsformen des Höhlencalcits (u.a. FRANKE, 1963; HILL & FORTI, 1986; DREYBRODT & FRANKE, 1987):

Aus der Formenvielfalt einige Beispiele:

- a) Abscheidung aus stehenden Wässern:
 - . Oberfläche: Kalkhäute, "Lamellensinter"
 - . Rand: Sinterwälle ("Sinterbecken"), Sinterwülste
 - . in der Lösung: makroskopische idiomorphe Calcitkristalle (Rhomböeder, Skalenoeder), Sinterüberzüge.
 - b) Abscheidung aus bewegten Wässern:
 - . fließend: Sinterüberzüge, Sinterdecken
 - . tropfend: Tropfsteine ("Stalaktiten", "Stalagmiten")
"Sinterperlen" (Ooide)
 - c) Abscheidung aus dünnen Flüssigkeitsfilmen; versorgt aus Porenräumen, kapillaren Hohlräumen und Haarrissen im Nebengestein, in älteren Sinterformationen oder Sedimenten.
- c,1) "Ausblühungen" als Abscheidung in Bereichen mit Luftfeuchtigkeitsgehalten (knapp) unter der Sättigung und mit Luftbewegung. Bedingt durch die großen Oberflächen dürfte hier z.T. auch die Verdunstung für die Auskristallisation mitverantwortlich sein. Der Wachstumsschub findet an der Basis des Kristalles statt, dabei wachsen sie aus der Lösung heraus.
- .) "Bergmilch": ein pasten- bis gallertartiger, wasserreicher, mikrokristalliner, meist flächiger Oberzug an Felswänden. Auch "Mondmilch", "Nix", "Lublinit", "Protocalcit" etc. genannt; bestehend aus unter μm -dicken gebogenen und verfilzten, feinfaserigen Kristallfäden ("Whiskers") (SCHROLL et al., 1965; BERNASCONI, 1981). Zum Teil werden auch Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) für die Bildung der Bergmilch verantwortlich gemacht (WILLIAMS, 1959), doch dürfte, eher umgekehrt, das Material ein günstiges Substrat für diese Organismen sein. In Höhlen mit Mg-haltigem Nebengestein setzt sich Bergmilch auch aus Hydromagnesit, Dolomit, Monohydrocalcit etc. zusammen.
 - .) "Bergmilchwatte": als flächige Ablagerung an Felswänden in relativ trockenem Milieu; in Form lockerer leichter, flaumartiger Schichten. Im Gegensatz zur normalen Bergmilch besteht die Bergmilchwatte aus ca. μm -dicken, geraden, grobmaschig verfilzten Kristallnadeln mit wenig Wasser in den Zwischenräumen (TIETZ, 1978; SEEMANN, 1984). Eventuell ein Rekristallisationsprodukt primärer Bergmilch.
 - .) dünne Krusten, Blasen, "Balloons", "Blisters" etc. (HILL & FORTI, 1986); meist auf feinkörnigen Sedimenten, z.T. auch auf Felswänden. Stark vertreten sind dabei auch die Mg-haltigen Carbonate.
 - .) Einzelausblühungen, "Locken", "Spiralen", "Flowers": im Schnitt mehrere cm lange und 0,1 bis mehrere mm dicke, gebogene oder spiralartig verdrehte Gebilde, die aus gebündelten (meist nur μm -dicken) Kristallfasern bestehen. Die Krümmungen entstehen durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Fasern. Lösungszufuhr erfolgt hier weniger über flächig verbreitete Flüssigkeitsfilme, sondern durch einzelne kapillare Kanäle oder Porensysteme, z.T. auch aus Sedimenten. "Calcit-Locken" sind sehr selten, bevorzugt tritt diese Ausbildungsform bei den Sulfaten (Gips, Mirabilit) auf.
- c,2) "Knöpfchensinter", auch "Perlsinter", "Warzensinter", "Korallensinter", "Cave Popcorn" etc. (TRIMMEL, 1965; HILL & FORTI, 1986). Als Abscheidung aus dünnen Lösungsschichten in Bereichen mit sehr hohen bis übersättigten Luftfeuchtigkeitsgehalten. Es entstehen flächige dünne Ablagerungen mit zahlreichen warzenartigen Erhebungen an bestimmten exponierten Positionen. Die Wachstumsrate der Warzen ist entsprechend höher als die der flächigen Ablagerungen. Zum Teil wird auch feinverteiltes Spritzwasser in der Nähe von Tropfstellen als Möglichkeit einer Lösungszufuhr damit in Verbindung gebracht.

- c,3) "Excentriques", auch "Helictiten", "Anthodites" etc. (TRIMMEL, 1965; BÜGLI, 1978, HILL & FORTI, 1986). Zur Bildung ist übersättigte Luftfeuchtigkeit erforderlich und möglichst wenig Wetterführung. Das Wachstum erfolgt bei der einen Variante auf der gesamten Oberfläche, mit deutlicher Bevorzugung der Spitze. Die Ablagerung des Calcits geschieht nicht wie bei einem normalen Tropfstein aus Wassertropfen, die schwerkraftbedingt bis zur Spitze abrinnen, sondern sehr langsam aus dem dünnen Lösungsfilm, der die gesamte Sinterform überzieht. Die Ionen werden dabei wie aus einer, den gesamten Raum erfüllenden Lösung abgeschieden - vergleichbar mit der Kluftkristallbildung - nur wesentlich mehr behindert durch die geringe Schichtdicke der Lösung. Entsprechend erfolgt die Ablagerung bevorzugt nach bestimmten kristallographischen Richtungen, wobei die außergewöhnlichen "Skelettkristallformen", u.a. mit den bekannten "exzentrisch" gekrümmten Verästelungen, aber auch gerade strahlige Formen, entstehen. So ist zu deuten, warum diese Gebilde meist nur aus relativ wenigen und großen Kristallindividuen zusammengesetzt sind, die vorwiegend parallel oder um Kleinwinkelbeträge versetzt, orientiert sind (JENNINGS, 1971). Je nach Lösungszufuhr bzw. Trockenphasen sind alle Übergänge zu normalen Tropfsteinen wie auch zu den anderen Excentriques-Typen möglich. Bei der anderen Ausbildungsform ist Lösungszufuhr nicht über die Oberfläche, sondern über eine zentrale Kapillare aber auch über ein Kapillarsystem gegeben. Die Anzahl der dabei gebildeten Kristalle ist höher und die Dimension der schlechter orientierten Individuen deutlich kleiner. Demzufolge ist diese Sinterform meist stärker gekrümmt. Im englischen Sprachgebrauch werden die mit der oberflächlichen Lösungszufuhr ausgestatteten Excentriquesformen "Anthodites" genannt, jene mit der zentralen Zufuhr sind die "Helictites" (HILL & FORTI, 1986).
- c,4) "Sinterdisken" oder "Sintertrommeln", sind sehr seltene Formen, die offensichtlich ähnlich wie Excentriques im wassergesättigten Höhlenmilieu entstehen. Es handelt sich um kreisrunde bis ovale scheibenförmige Gebilde, die bis zu 4 m Durchmesser erreichen können. In Österreich sind nur Dimensionen bis ca. 1 m bekannt (z.B. Hermannshöhle, NÖ). Die Disken ragen, unter Einhaltung eines bestimmten Winkels, meist frei in den Höhlenraum hinein. Am Rand bzw. an der Unterseite hängen normale Stalaktiten. Der Diskus selber ist in eine obere und eine untere Platte geteilt, getrennt durch eine dünne flächenparallele Fuge, durch die zur Bildungszeit eventuell Lösungen bis zum Scheibenrand transportiert wurden. In einigen Fällen erscheint es plausibel, daß der Diskus die "Fortsetzung" eines feinen Risses bzw. einer Kluf- oder Schichtfuge ist. Austretende Lösung und Kalkabscheidung an den Rändern hat die Fuge unter Beibehaltung deren Flächenlage in den Raum "hineinverlängert" (BÜGLI, 1978). Diese Deutung ist auch auf Tropfsteinsäulen anzuwenden, wo sich um einen querlaufenden RiB ein Diskus aufbaut. Es gibt aber auch viele Formen bei denen genannte Erklärungen nur schwer anwendbar sind.
- d) Abscheidung in Sedimenten:
 Auskristallisation von Calcit an Schichtgrenzen und um Einlagerungen in Karstsedimenten unter Bildung von Konkretionen oder verhärteten Zonen.
- 4) Dolomit ist als Neubildung, selbst in Mg-reichen Karstsystemen, sehr selten. Entsprechend den Ausführungen bei Magnesit wird Mg vorwiegend als Hydroxi-Carbonat ausgefällt, ansonsten in Lösungen abgeführt. Unter günstigen Bedingungen und lokal hoher Anreicherung an Mg^{2+} entsteht etwas Dolomit, eventuell über eine Zwischenstufe, neben Aragonit und Hydromagnesit in Ausblühungen und Sedimenten (FISCHBECK, 1976; SEEMANN, 1984). In Sedi-

menten tritt er eher und häufiger als Lösungs- und Zersetzungsrückstand anstehender dolomitreicher Kalke auf.

- 5) Aragonit kommt in österreichischen Karstgebieten, im Verhältnis zu Calcit, wohl weitverbreitet, aber nur in sehr kleinen Mengen vor. Er scheidet sich überall dort ab, wo die Höhlenwässer ein Mg/Ca-Verhältnis von mindestens 1 aufweisen. Das entspricht entweder einem aufgelösten dolomitischen Nebengestein oder stärker Mg-angereicherten Restlösungen nach Ausfällung von Calcit und "Mg-Calcit" (Abb.4). In der Natur scheidet sich reiner Aragonit meist erst ab einem Mg/Ca-Verhältnis von 3-5 ab. In weiterer Folge kristallisieren nach Aragonit die wasserreichen Mg-Carbonate (siehe Hydromagnesit, D-10); (FISCHBECK, 1981; SEEMANN, 1984; SEEMANN & EBERL, 1985). Die Erscheinungsformen sind denen des Calcits sehr ähnlich, Aragonit wird daher auch meist übersehen. Er ist nachzuweisen in Sinterschichten und Tropfsteinen (oft in Wechsellagerungen mit Calcit), in bergmilchartigen Ausblühungen, in Knöpfchensinter und in Excentriques (bevorzugt "Anthodit-Typ").
- 6) Azurit und Malachit sind entsprechend dem geringen Kupfergehalt der österreichischen Karstkörper sehr selten. Sie treten in Form dünner Krusten und mm-großer Ausblühungen in Verwitterungszonen kupfererzführender paläozoischer Kalke auf (BRANDSTÄTTER & SEEMANN, 1983). Da die Karsthohlformen in diesen Zonen sehr klein und untergeordnet sind, kann man bei Azurit und Malachit nicht von sehr typischen österreichischen Höhlenmineralien sprechen.
- 7) Nesquehonit ist bisher nur aus dem Salzburgerschacht, Untersberg und der Dachstein-Mammuthöhle bekannt (KIRCHNER & SIMONSBERGER, 1982; SEEMANN, 1984). Entsprechend der Oberlegung der Mg-Anreicherung in Restlösungen von Calcit- und Aragonitausscheidungen (Abb.4) erfolgt die Nesquehonitbildung erst nach Auskristallisation von Hydromagnesit, im wasserreichen Milieu

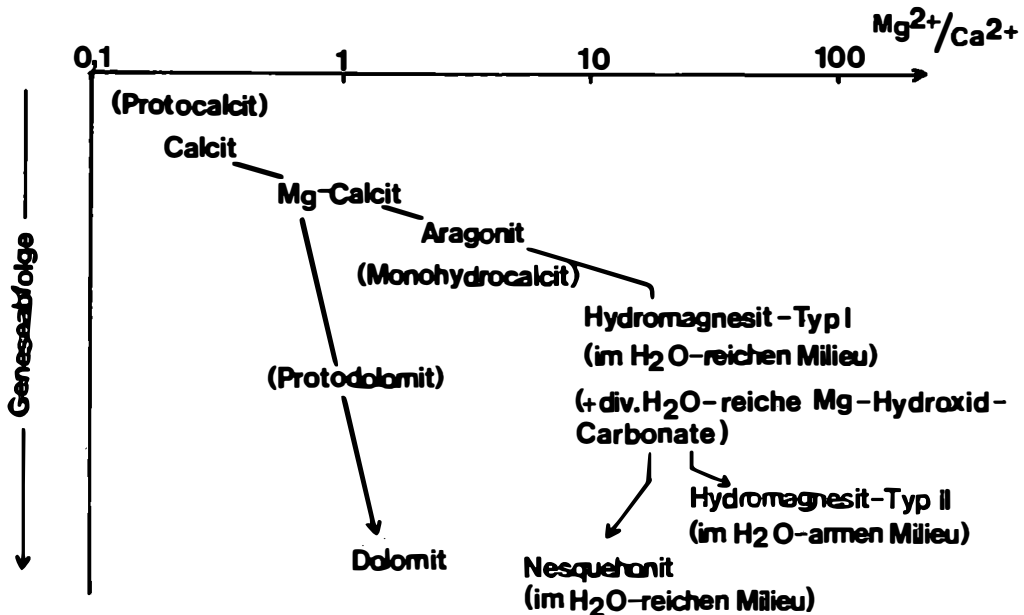


Abb.4: Schematische Geneseabfolge der Ca-Mg-Carbonate und Carbonat-Hydrate in Abhängigkeit vom Mg^{2+}/Ca^{2+} -Verhältnis im Höhlenmilieu (nach FISCHBECK, 1981 und SEEMANN, 1985).

(Tropfen, Wasserfilm). Demzufolge ist Nesquehonit nur sehr lokal angereichert. Die nadeligen Kristalle, die meist in Form von Büscheln angeordnet sind, sind im Bereich von 0,01 bis 0,1 mm. Nur in Sonderfällen erreichen sie Dimensionen zwischen 1 und 3 mm.

Mit Nesquehonit zusammen kommen auch einige andere, bisher noch nicht identifizierte, sehr wasserreiche, Lansfordit-ähnliche Mg-Carbonate vor (Dachstein-Mammuthöhle; Pfannloch, Ötscher).

- 8) Monohydrocalcit ist in österreichischen Höhlen, nicht zuletzt wegen seiner geringen Beständigkeit, nur selten nachzuweisen. Er tritt entweder in calcitischer Bergmilch in Höhlen mit dolomitischem Nebengestein auf (Hohlur-Höhle, Waxeneck, NÖ) oder in Ausblühungen neben Calcit, Aragonit, Hydromagnesit und Dolomit (FISCHBECK & MÖLLER, 1971). Nach FISCHBECK (1976) und TIETZ (1978) entsteht er aus Lösungen mit einem Mg/Ca-Verhältnis von über 1. Monohydrocalcit bildet sich bevorzugt in kühlerem Milieu, entweder aus einem Aerosol (Sprühbereich von Tropfstellen) oder aus dünnen Flüssigkeitsfilmen an Felswänden (meist in Eingangsnähe). Wichtig ist dabei die schnelle Abgabe von CO₂ und/oder Wasser.
- 9) Thermonatrit und Soda sind bisher nur aus dem Salzburgerschacht, Untersberg beschrieben (SEEMANN, 1979b und 1984). In bestimmten Höhlenteilen kommt dort speziell Soda in größeren Mengen vor. Sie bildet dabei zuckerkörnige bis schneearartige Ausblühungen auf trockenen tonigen Höhlensedimenten. Die Soda ist hier vergesellschaftet mit Gips und Mirabilit, in geringen Mengen auch mit Calcit, Dolomit und Hydromagnesit. Bedingt durch die lokale, relativ trockene Höhlenatmosphäre ist die Soda oberflächlich in Thermonatrit umgewandelt. Die höheren Anreicherungen an Sulfat und Na werden auf Raiblerschichten zurückgeführt, die durch eine großangelegte Störung im höhlennahen Bereich aufgeschlossen wurden. Bei der Auskristallisation der "salinaren" Lösungen im trockenen Höhlensediment wird eine Ausscheidungsfolge vom Gips über Mirabilit bis zur Soda festgestellt.
- 10) Hydromagnesit ist der mit Abstand häufigste Vertreter der wasserreichen Mg-Carbonate. Unter Beachtung seines unauffälligen äußeren und der Verwechselbarkeit mit zahlreichen anderen weißen Ausblühungen ist er in österreichischen Karsthöhlen wahrscheinlich häufiger vertreten als bisher angenommen wurde. Trotzdem kommt ihm in Relation zu den sekundären Ca-Carbonaten eine mengenmäßig nur sehr geringe Bedeutung und Verbreitung zu. Bisher ist Hydromagnesit aus der Dachstein-Mammuthöhle, vom Salzburgerschacht (Untersberg), aus dem Frauenmayer-Langstein-Höhlensystem (Hochschwab), vom Geld- und Pfannloch im Ötscher und von der Hermannshöhle am Wechsel bekannt (SEEMANN, 1979a, 1984, 1985). Seine typischen Vorkommen sind auf feinkörnige bis pulverige, bergmilchartige Ausblühungen und Krusten sowie auf die typischen dünnwandig, seidig schimmernden, ballonartigen Ausblühungen beschränkt. Auch international gesehen ist der Formenschatz nicht reichhaltiger (HILL & FORTI, 1986).

Die relativ verbreiteten Vorkommen in Höhlen der Nördlichen Kalkalpen erscheinen auf den ersten Blick ungewöhnlich, da ein Großteil der Karstwässer deutlich höhere Ca²⁺ - als Mg²⁺ - Gehalte aufweist (Ca/Mg ≥ 20 bis 100). Tropfwässer (aus Porenwässern) und langsam fließende Gewässer mit längerer Verweilzeit im Karstkörper haben bisweilen höhere Gehalte (Ca/Mg ≥ 1 bis 20), das aber auch nur in oder im Nahbereich von dolomitischen Gesteinen (Daten nach PAVUZA & TRAINDL, 1985). Damit sind aber noch nicht die deutlich höheren Mg/Ca-Werte zwischen 10 und 100 geklärt, wie sie für Hydromagnesit- und Begleitmineralbildung notwendig sind (Abb.4). Der Grund liegt unter diesen Bedingungen in der relativ geringen Aufnahmefähigkeit des Calcites für Mg²⁺ (siehe auch bei Magnesit: D-1). Erst ab einem gewissen Ca/Mg-Verhältnis ist Calcit bereit, etwas Mg²⁺ aufzunehmen ("Mg-Calcit"; FISCHBECK, 1981), bzw. ausnahmsweise über bestimmte Zwischenstadien auch Dolomit zu bilden. Nach Überlegungen von MÖLLER et al. (1972) und FISCHBECK (1976)

entstehen auf diese Weise immer konzentriertere Mg-Lösungen, wobei sukzessive diverse Ca-, Ca-Mg-Carbonate bis zu den reinen, wasserreichen Mg-Carbonaten ausgefällt werden können. Die einzelnen Mineralien bilden sich nacheinander mit steigendem Mg/Ca-Verhältnis der Restlösung (Abb.4). Diese Abscheidungsfolge ist auch im Mikrobereich zu verfolgen. Schneidet man eine derartige konzentrisch-schalige Ausblüfung durch und untersucht gesondert jede Schicht des zonaren Aufbaus, so stellt man fest, daß vom Zentrum (bzw. Anwachsstelle) bis zur äußersten Schicht meist die ganze Sequenz vom Calcit bis zum Hydromagnesit (im wasserreichen Milieu: bis zum Nesquehonit) vertreten ist (SEEMANN, 1984).

Hydromagnesit tritt in österreichischen Karsthöhlen in zwei Erscheinungsformen auf (SEEMANN, 1985):

a) Typ I, als primäre Generation, bildet weiße feinkörnige, zum Teil konzentrisch-schalige Aggregate in mm bis cm-Größe, die eine lockere, poröse bis harte krustige Oberfläche besitzen. Bei REM-Untersuchungen erkennt man 10-40 μm große Kristallplättchen, die senkrecht zur Oberfläche stehen.

Vergesellschaftet mit diesem Typ ist Calcit, Aragonit, Dolomit und Nesquehonit, sowie eine Reihe bisher noch nicht identifizierter wasserreicher Mg-Carbonate.

b) Typ II ist sekundäre Generation im rel. wasserarmen Milieu. Er bildet die typischen weißen, weichen, matt seidig schimmernden, dünnwandigen, gefalteten Blasen ("Balloons"; HILL & FORTI, 1986) in Dimensionen bis 3 cm.

Im Gegensatz zu Typ I sind die 1-10 μm großen Kristallplättchen parallel zur Oberfläche angeordnet. Sie bilden eine wesentlich dünnere, dafür aber dichtere und expansionsfähigere Haut, die hinsichtlich der Blasenbildung von großer Bedeutung ist. Das CO_2 , das bei der Hydromagnesitbildung frei wird, entweicht z.T. in das Innere des Ballons und bläht ihn auch.

Nicht mehr aktive Blasen fallen wieder zusammen (SEEMANN & EBERL, 1985). Auch röntgenographisch lassen sich beide Typen deutlich voneinander unterscheiden (SEEMANN, 1985).

E) Sulfate

1) Thenardit wird als pulverige, weiße Ausblüfung zusammen mit Mirabilit im Bereich trockener toniger Höhlensedimente beobachtet. Sein wichtigstes Vorkommen befindet sich im Salzburgerschacht, Untersberg (SEEMANN, 1979b, 1984). In Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist Thenardit in größerem oder geringerem Umfang Zersetzungsprodukt von primärem Mirabilit (HILL & FORTI, 1986).

2) Baryt bildet farblose bis gelbliche mm-große tafelige Kriställchen oder Kristallaggregate in Klüften dolomitischer Nebengesteine Deutschaltensburgs, die durch Verkarstung aufgeschlossen wurden. Zum Teil sind sie von braunem Kluftcalcit überzogen, zum Teil auf Kluftcalcit aufgewachsen und gelegentlich von sekundärem jungen Höhlensinter überzogen (NIEDERMAYR & SEEMANN, 1974). Nach ROSTAMI (1972) sind die Kluftcalcite bei Temperaturen um 120° C gebildet worden. Entsprechend ist auch Baryt nicht als echtes Höhlenmineral anzusprechen, sondern ein Nebenprodukt der hydrothermalen Phase.

3) Hexahydrat tritt als feinfaserige Ausblüfung auf tonigen Sedimenten und Feisformationen im Kontaktbereich zwischen dolomitischen Nebengesteinen und im Höhlenbereich aufgeschlossenen, sulfatreichen, tonigen Nachbarformationen auf (permo-triadische Evaporithorizonte, Opponitzer-, Lunzer-Schichten, etc.).

Als gutes Beispiel kann hier die Hinterbrühlerhöhle (in der Hinterbrühl, NO) angeführt werden, in der am Kontakt zwischen dolomitischen Reiflingeralkälen und dunklen, tonigen Opponitzer- und Lunzer-Schichten Hexahydrat

neben primärem und sekundärem Gips festzustellen ist. In Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit kann neben Hexahydrat auch Epsomit, Pentahydrat und Kieserit beobachtet werden (u.a. HILL & FORTI, 1986). In künstlichen Stollen sind derartige Mg-Sulfatausblühungen häufiger nachzuweisen als in den wasserreichen natürlichen Karsthohlräumen, wo sie auf Grund ihrer sehr guten Löslichkeit meist längst ausgelaugt und entfernt sind.

- 4) Epsomit tritt in seltenen Fällen und in Abhängigkeit von entsprechender Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit als primäres Produkt vor Hexahydrat auf. Es zersetzt sich bei fallender Luftfeuchtigkeit schnell zu den Folgeprodukten oder zerfließt bei zu hoher Luftfeuchtigkeit. So kann sich Epsomit meist nur in der Nähe von Höhlen- oder Stolleneingängen bilden, in einer schmalen Zone, wo die für seine Existenz notwendigen klimatischen Bedingungen gegeben sind; sofern dort auch die chemischen Voraussetzungen geboten werden. Entsprechendes gilt auch für die anderen Mg-Sulfate.
- 5) Mirabilit tritt meist in Form auffällig gekrümmter oder stengeliger Ausblühungen ("Locken") auf, die einige mm Breite und 3 bis 4 cm Länge erreichen können. So wie bei Gips oder bei den Malachit-"Locken", bestehen die "Locken" aus zahlreichen parallel orientierten Kristallfasern, die auf Grund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeit die charakteristischen gekrümmten Erscheinungsformen hervorrufen. Bekanntestes Vorkommen ist wieder der Salzburgerschacht im Untersberg, dort ist Mirabilit mit Gips und Soda vergesellschaftet (SEEMANN, 1979b, 1984). Die örtlich sehr hohe Konzentration an Na⁺ und Sulfat wird in diesem Fall auf tektonisch eingeschuppte Raiblerschichten zurückgeführt.
- 6) Gips ist mit Abstand das häufigste Sulfatmineral, nicht nur in österreichischen Höhlen. Speziell in den Gipskarstgebieten ist es als sekundäres Mineral in ähnlicher Häufigkeit vertreten wie Calcit in Kalkkarsthöhlen. Die Vielfalt der sekundären Gipsformationen reicht von Sinter- und Tropfsteinbildungen bis zu Oberkrustungen und Ausblühungen sowie idiomorphen Kristallisationen in Lösungen und Sedimenten (u.a. HILL & FORTI, 1986). Selbst in Kalkkarstgebieten tritt Gips relativ häufig auf und ist dort bevorzugt angereichert in trockenen tonigen Höhlensedimenten. Im Gegensatz zu Calcit erfolgt seine Abscheidung, wie auch seine Auflösung nur durch Veränderung von Temperatur und Feuchtigkeit. Auf Grund seiner relativ guten Löslichkeit findet eine Umkristallisation von Gips viel häufiger statt, entsprechend ist auch seine Mobilität viel größer. Die Herkunft in Nicht-Gipskarstgebieten wird hergeleitet aus primären, unterlagerten oder in Kalkformationen zwischengeschalteten Evaporithorizonten. Daneben können kleine Mengen durch Oxydation sulfidischer Vererzungen, aber auch aus sich zersetzendem organischen Material bezogen werden. Durch örtliche Reduktionen, meist unter Mitwirkung von Bakterien, können sich aus den diversen Sulfaten wieder verschiedene Eisensulfide (siehe B-1) oder elementarer Schwefel (A-1) bilden. Um genauere Aussagen über Herkunft und Veränderungen der Isotopenzusammensetzung des Schwefels im Ablauf der Reaktionen im Karstsystem zu erhalten, wurden Schwefelisotopenuntersuchungen durchgeführt (SEEMANN, 1979a) und weiter ergänzt (Abb.2). Die bestuntersuchteten Gipsvorkommen sind die der Dachstein-Mammuthöhle. Weitere bedeutende Vorkommen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) sind die der Hierlatz- und Schönberghöhle (Dachstein), Trübbachhöhle (Gipskarst, Gr. Walsertal, Vorarlberg), Salzburgerschacht (Untersberg), Tantalhöhle (Hagengebirge), Kraushöhle (Gams, Hieflau) sowie diverse Kleinhöhlen im südlichen Wienerwald.

F) Phosphate

- 1) a) Carbonat-Hydroxylapatit ("Dahlit") ist wie alle anderen Phosphatminerale relativ verbreitet in Höhlen anzutreffen, jedoch, abgesehen von einigen Sonderfällen, meist nur in sehr geringen Mengen. So wie bei den

zahlreichen anderen Phosphaten ist sein Vorkommen gebunden an fossile Knochen und andere organische Produkte (Guano). Entsprechend tritt Dahlenit bevorzugt in Sedimenten auf und bildet dort weiße bis gelbliche und braune Konkretionen, meist angereichert in bestimmten Horizonten, unweit der knochenreichen Schichten. Der Carbonat-Hydroxylapatit ist das häufigste Phosphatmineral in österreichischen Höhlen. Als Beispiele können die Drachenhöhle bei Mixnitz (Stmk.) (ABEL & KYRLE, 1931) oder das Karstgebiet von Deutschaltenburg (NIEDERMAYR & SEEMANN, 1974) angeführt werden.

- b) Hydroxylapatit; die carbonatarme, kryptokristalline bis amorphe Form wurde von MACHATSCHKI (in ABEL & KYRLE, 1931) als "Kollophan" aus der Drachenhöhle beschrieben. Es sind ebenfalls bräunliche bis rötliche, mehrere cm-große Knollen mit weißem Kern, eingebettet in die fossilreichen Sedimente.
- 2) Brushit ist nach Apatit das häufigste Phosphatmineral. Es bildet dünne, feinkörnige, farblose bis schwach gelbliche Ausblühungen oder dünne tafelige Kriställchen direkt auf dem fossilen Knochenmaterial oder Konkretionen im Sediment.
Vorkommen: z.B. Salcherschacht (NÖ), (KÖHLER, 1926) oder Drachenhöhle (Stmk.), (SCHADLER, 1923).
- 3) Variscit wird von MACHATSCHKI in ABEL & KYRLE (1931) als gelbliche bis braune, dünne kryptokristalline Lagen und Konkretionen ebenfalls aus der Drachenhöhle (Stmk.) beschrieben.

International werden ca. 36 verschiedene Phosphatminerale aus Höhlen beschrieben (HILL & FORTI, 1986).

G) Silikate

- 1) Tonminerale: Illit, Kaolinit, Chlorit; sind neben Calcit, Dolomit und Quarz Hauptbestandteil der Höhlensedimente. Sie sind Lösungsrückstand der verkarstungsfähigen Nebengesteine, Zersetzungsprodukt kristalliner Fremdgesteine sowie Bestandteil eingebrachter Oberflächensedimente.
Die Tonminerale sind kaum als Neubildung im Karstmilieu anzusprechen. Neubildung bzw. Umkristallisation findet nur in alten ("fossilen") Karstsedimenten statt, die im Rahmen tektonischer Beanspruchungen umschlossen, dem Gesteinsverband einverleibt und diagenetischen Bedingungen ausgesetzt wurden.
- 2) Schwerminerale und Verwitterungsrückstände kristalliner Fremdgesteine und geologischer Nachbarformationen: Feldspat, Glimmer, Granat, Amphibol, Epidot, Zirkon, etc. (SEEMANN, 1979a). Dieses Material ist meist allochthon und nicht den echten Höhlenmineralien hinzuzuzählen.

Literatur

- ABEL, O. und KYRLE, G. (1931): Die Drachenhöhle bei Mixnitz; Textband. - Aus Speleologische Monographien, Bd. VII, VIII; Verlag österr. Staatsdruckerei, Wien; 953 S.
- BAAS BECKING, L.G.M., KAPLAN, I.R., MOORE, D. (1960): Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. - J.Geol., 68, 243-284.
- BERNASCONI, R. (1981): Mondmilch (Moonmilk): two questions of terminology: VIII Int. Congr. Speleol. Proc., Bowling Green, USA; p 113-116.
- BÖGLI, A. (1978): Karsthydrographie und physische Speleologie. - Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 292 S.

- BRANDSTÄTTER, F. und SEEMANN, R. (1983): "Malachit-Excentriques" auf Kupfervererzungen in paläozoischen Gesteinsserien Kärntens und Tirols. - Ann. Naturhistor. Mus. Wien, 85 A, 85-92.
- DREYBRODT, W. und FRANKE, H.W. (1987): Wachstumsgeschwindigkeiten und Durchmesser von Kerzenstalagmiten. - Die Höhle, 38, 1, 1-6; Verband österr. Höhlenforscher, Wien.
- FISCHBECK, R. (1976): Mineralogie und Geochemie carbonatischer Ablagerungen in europäischen Höhlen, - ein Beitrag zur Bildung und Diagenese von Speleothemen. - N.Jb. Miner. Abh. 126, 269-291.
- FISCHBECK, R. (1981): Zusammenhänge zwischen der Bildung der Minerale Calcit, Mg-Calcit, Aragonit, Protodolomit, Monohydrocalcit, Hydromagnesit und Nesquehonit in Höhlen und im Laboratorium. - Laichinger Höhlenfreund 16, 45-52; BRD.
- FISCHBECK, R. und MÖLLER, G. (1971): Monohydrocalcite, Hydromagnesite, Nesquehonite, Dolomite, Aragonite and Calcite in Speleothems of the Fränkische Schweiz, Western Germany. - Contr. Mineral. Petrol., 33, 87-92.
- FRANKE, H.W. (1962): Formgesetze der Korrosion. - Jh. Karst- und Höhlenkunde, 18/3, 207-224.
- FRANKE, H.W. (1963): Formprinzipien des Tropfsteins. - Akten des 3. Internationalen Kongresses für Speläologie 1961 in Wien-Obertraun-Salzburg, II, 63 f.
- GARRELS, R.M. und CHRIST, C.L. (1965): Solutions, minerals, and equilibria. - Harper and Row, New York. 450 S.
- HILL, C.A. und FORTI, P. (1986): Cave Minerals of the World. - Natl. Speleolog. Soc., Huntsville, Alabama, USA; 238 S.
- JENNINGS, J.N. (1971): Karst. - An Introduction to Systematic Geomorphology, Vol.7; The M.I.T. Press Cambridge, Massachusetts and London; 252 S.
- KIRCHNER, E. und SIMONSBERGER, P. (1982): Nesquehonit und Hydromagnesit aus dem Salzburgerschacht des Untersberges, Salzburg. - Der Karinthin, 87, 395-400.
- KLAPPACHER, W. und MAIS, K. (Red.) (1975): Salzburger Höhlenbuch, Bd.1. - Wissensch. Beihefte zur Zeitschrift "Die Höhle", 23, 335 S., Verband österr. Höhlenforscher.
- KÖHLER, A. (1926): Brushit aus Niederösterreich. - Tschermaks Min.Petr.Mitt. 37, 93-94.
- KRUMBEIN, W.C. und GARRELS, R.M. (1952): Origin and classification of chemical sediments in term of pH and oxidation-reduction potentials. - J.Geol., 60, 1-33.
- MOORE, G.W. (1981): Manganese deposition in limestone caves: - VIII Int.Congr. Speleol. Proc., Bowling Green, Kentucky; 642-644.
- MÖLLER, G. und IRION, G. und FÜRSTNER, U. (1972): Formation and diagenese for inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. - Naturwissenschaften 59, 158-164.
- NIEDERMAYR, G. und SEEMANN, R. (1974): Vorläufiger Bericht über sedimentpetrographische und mineralogische Untersuchungen an Höhlensedimenten des Karstgebietes Pfaffenberg bei Deutschaltenburg. - Die Höhle, 25, 1, 3-11. Verband österr. Höhlenforscher.

- PAVUZA, R. und TRAINDL, H. (1985): Vertikale Abfolgen in Grund- und Karstwasser - einige kurze Beispiele aus Österreich. - Karst. Bull. 10, 5 (2), 10-19.
- ROSTAMI, F. (1972): Zur Genese der Kluftcalcite von Deutsch-Altenburg. Diss. Phil.Fak.Univ. Wien, 46 S.
- SAYLES, F.L. und FYFE, W.S. (1973): The crystallisation of magnesite from aqueous solution. - Geochim. Cosmochim. Acta 37, 87-99.
- SCHADLER, J. (1923): Auffindung der Phosphatminerale Brushit und Kollophan in der Drachenhöhle bei Mixnitz in Steiermark. - Akad.d.Wiss. Wien, mathem.-naturwiss. Klasse, Denkschriften, 60, 9, 46.
- SCHROLL, E. und STEPAN, E. und GEYMAYER, W. und HORN, H. (1965): Der Protocalcit von Gumpoldskirchen (Niederösterreich). - Tschermaks Min. Petr.Mitt. 10, 573-585.
- SEEMANN, R. (1972): Funde von frischen Pyriten an der Koppenstraße bei Obertraun (Oberösterreich). - Die Höhle, 23,2, 44-47. Verband österr. Höhlenforscher, Wien.
- SEEMANN, R. (1979a): Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen. - Ann. Naturhist.Mus., Wien, 82, p 209-290.
- SEEMANN, R. (1979b): Am Untersberg heute - Mineralien und Sedimente. - Atlantis 11, 18-22; Landesverein für Höhlenkunde, Salzburg.
- SEEMANN, R. (1982): Elementarer Schwefel in der Dachstein-Mammuthöhle. - Die Höhle, 33, 1, 1-6; Verband österr. Höhlenforscher, Wien.
- SEEMANN, R. und NIEDERMAYR, G. (1982): Exotische Gerölle und Bauxite aus dem Gebiet Hoher Dachstein. - Mitt. Österr. Miner. Ges., 128 (1981/1982), 65-71.
- SEEMANN, R. (1984): Neufunde sekundärer Carbonatmineralisationen in Höhlen des Dachsteins und des Untersberges (Nördliche Kalkalpen). - Die Höhle, 35, 3/4, 253-262.
- SEEMANN, R. (1985): Hydromagnesit und Begleitminerale aus dem Frauenmauer-Langstein-Höhlensystem, Hochschwab, Steiermark. - Mitt. Abt.Mineral. Landesmuseum Joanneum, 53, 11-21.
- SEEMANN, R. und EBERL, K. (1985): CO₂-Messungen an sekundären Carbonatmineralien in Karsthöhlen des Dachsteins, Oberösterreich. - Mitt. der Drägerwerk AG, Lübeck, BRD; Drägerheft 333, (Sept.-Dez.1985), 33-39.
- TIETZ, G.F. (1978): Untersuchungen zur Genese und Mineralverteilung rezenter Karbonate in Dolomithöhlen Frankens unter besonderer Berücksichtigung jahreszeitlicher Konzentrationsänderungen in Höhlenwässern. - Habilitationsschrift, Univ. Erlangen, 139 S.
- TRIMMEL, H. (1965): Speläologisches Fachwörterbuch. - Landesver. f. Höhlenkunde Wien und Niederösterreich, Wien, 109 S.
- TRIMMEL, H. (1968): Höhlenkunde. - Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig; 300 S.
- WILLIAMS, A.M. (1959): The formation and deposition of moonmilk. - Trans. Cave Res.Group (GB), 5,2, 133-138.