

Ann. Naturhistor. Mus. Wien	82	209—289	Wien, Juni 1979
-----------------------------	----	---------	-----------------

Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen

Von R. SEEMANN ¹⁾

(Mit 16 Abbildungen, 15 Tafeln, 9 Tabellen und 1 Karte)

Manuskript eingelangt am 5. Februar 1979

Inhaltsverzeichnis

A) Zusammenfassung	209
Summary	210
B) Einleitung	211
C) Topographie	213
D) Geologie	214
E) Teil I: Gruppierung der Arbeitsgebiete und Probenaufstellung	215
Teil II: Gruppierung und Beschreibung der Proben	219
II (1): Karsteisenerze	219
(2): Sedimente und Nebengesteine	230
(3): Begleitmineralisation	236
Teil III: Untersuchungen und Ergebnisse	237
III (1): Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	237
III (2): Aufbereitung	241
III (3): Röntgenfluoreszenzuntersuchungen und Gesamtchemismus	242
III (4): Spektrographische Untersuchungen und Spurenchemismus	246
III (5): Korngrößenanalysen	265
III (6): Schwermineraluntersuchungen	269
III (7): Auflichtmikroskopische- und Dünnschliffuntersuchungen	273
III (8): Schwefelisotopenverteilung in Pyriten, Markasiten und Gipsen	276
Teil IV: Schlußfolgerungen	280
F) Danksagung	283
G) Literaturzitate	284
H) Anhang: 1) Bildtafeln	287
2) Tabellen	289

A) Zusammenfassung

Die Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen wurden im Bereich von Salzburg, Oberösterreich, Niederösterreich und der Steiermark auf ihren Gehalt an sedimentären Eisenerzen untersucht. Der Schwerpunkt der mineralogischen, petrographischen und

¹⁾ Anschrift des Verfassers: Dr. Robert SEEMANN, Naturhistorisches Museum, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Burgring 7, Postfach 417, A-1014 Wien. — Österreich.

geochemischen Arbeiten liegt dabei auf den kalkalpinen Karsthochflächen des Dachsteins mit seinen weitverzweigten Karsthöhlensystemen, in denen die Sedimente und Vererzungen vollständig entwickelt und gut aufgeschlossen sind. Notwendige Beziehungen zu den kristallinen Zentralalpengebieten und zu den liegenden permischen Serien sind ebenfalls gegeben.

Als markanteste Karsteisenerze treten der Pyrit und der Markasit, sowie deren Folgeprodukte auf.

Die Bildung der Eisensulfide fand unter negativen Eh-Bedingungen und unter Mitwirkung anaerober Bakterien in den ältesten — paläogenen — Karstsedimenten statt. Je nach den lokalen pH-Bedingungen bildete sich Markasit (schwach sauer bis neutral) oder Pyrit (neutral bis schwach basisch). Der für die Sulfidbildung notwendige Schwefel stammt nach Schwefelisotopen-Untersuchungen größtenteils aus permischen, zum geringeren Teil aus triadischen Sulfaten, die in Beziehung zu den nahegelegenen Evaporitlagerstätten Bad Ischl, Hallstatt, Grundlsee, etc. zu setzen sind. Das Eisen stammt einerseits aus dem Muttersediment, das als Rückstandssediment alter Verkarstungsperioden anzusprechen ist, aus Lösungsrückständen anstehender Kalke und aus Verwitterungslösungen der jüngeren miozänen Augensteinsedimente; andererseits wird Eisen auch von „primären Erzen“ aus den Kalken, aus alten Reliktsedimenten oder aus den kristallinen Augensteinmaterialien angeboten.

Die Mobilisierung des Eisens erfolgte auf Grund der Zusammenwirkung von mechanischen und chemischen Prozessen, da der pH-Wert nur in den seltensten Fällen unter jenen Wert ($\text{pH} < 3$) sinkt, der notwendig ist, um Eisen auf normal chemischem Weg zu lösen. Der Transport fand vorwiegend in kolloidaler Lösung statt, wobei Humussubstanzen und pflanzliche Abbauprodukte als Schutzkolloid wirkten.

Für die Haupt-Pyritbildungsphase kommen die Zeitperioden ab dem Miozän bis zur Hebung und Aufgliederung der Nördlichen Kalkalpen in einzelne Gebirgsstöcke im Pliozän in Frage. Durch die stark oxydierenden und abtragungsaktiven Bedingungen im Pleistozän fand hier eine starke Umwandlung und Umlagerung der Sedimente und Erze statt. Aus den Eisensulfiden bildeten sich dabei Limonitpseudomorphosen und Pseudobohnerze, sowie oolithische Bohnerze als Endstadium. Nach Stratigraphie und Schwermineraluntersuchung treten in den Höhlensystemen der Nördlichen Kalkalpen als Endstadium der Karstsedimentation hauptsächlich helle Höhlentone auf, die auf pleistozänen Gletscherabrieb und Kalk-Lösungsrückstände zurückzuführen sind. Dieses Stadium weist keine Eisenvererzung mehr auf.

Summary

Sedimentary iron ore deposits within the karst formations of the Nördliche Kalkalpen in Salzburg, Oberösterreich, Niederösterreich and Steiermark have been investigated mineralogically, petrographically, and geochemically. The study is focussed especially on the karstformations of the Dachstein plateau where mineralizations are most prominently developed. In this study an attempt is made to elucidate the genesis of the karst iron mineralizations and their relationships to their sedimentary environment and hinterland conditions.

Karst iron ores predominantly consist of pyrite and markasite and their respective alteration (mostly oxidation plus reprecipitation) products. This investigation gave as a result that pyrite and markasite were formed in the oldest cave sediments (Paleogene).

Formation took place under negative Eh conditions partly through the action of anaerobic bacteria. Depending on the local pH conditions either markasite (slightly acid to neutral environment) or pyrite (neutral to slightly alkaline environment) were formed. Sulphur isotope studies strongly suggest that the sulphur was derived from

Permian and Triassic evaporites which form extensive deposits in the stratum of the Triassic limestone series (i. e. Bad Ischl, Hallstatt, Grundlsee, etc.).

The iron could have been derived from several sources:

- (a) associated residual sediments from former karst periods.
- (b) dissolution residua of local limestones.
- (c) solutions derived from weathering of associated Upper Miocene Augenstein sediments.
- (d) decomposition of „primary ores“ formed during sedimentations of limestone and Augenstein formations.

The mobilization of iron apparently was caused by combined mechanical and chemical processes because the pH value certainly was not low enough for simple dissolution of pre-existing iron minerals. Transport of iron therefore predominantly took place via colloidal suspensions with organic compounds acting as protective colloids.

The main growth period of pyrites can be placed into the time span from the Miocene up to the uprising of the Nördliche Kalkalpen during the Pliocene. As a result of the extremely oxidizing and leveling conditions during the Pleistocene thorough transformation, extensive transportation and redeposition of sediments and ores took place. During that period the sulphide ores were transformed to limonitic pseudomorphs, „pseudo-Bohnerze“, and oolitic Bohnerze.

The latest karst sediments are typically light colored and consist of Pleistocene glacier abrasion material and residua from limestone dissolution and are devoid of any iron ore mineralizations.

B) Einleitung

Die Eisenerze, speziell die „Bohnerze“, stellen ein recht auffälliges und markantes Phänomen der Kalkkarstgebiete dar. Obwohl das Auftreten der Erze schon seit langem bekannt war, gibt es heute noch zahlreiche Probleme und Fragen bezüglich der Herkunft und Entstehung sowohl in geologischer als auch in sedimentpetrographischer Hinsicht.

Der Name „Bohnerze“ galt ursprünglich nur für die konzentrisch-schaligen Limonitooide. In der Folge umfaßte dieser Begriff alle kalkalpinen Eisenerz-bildungen wie Pseudomorphosen, Krusten, Knollen und Derberze.

Die speziell in Dolinen, Klüften und diversen Sedimenten auftretenden sekundären Erzanreicherungen wurden bereits seit dem frühen Mittelalter bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts bergmännisch abgebaut und in lokalen Eisenverhüttungen verarbeitet.

Die wissenschaftliche Registrierung in den Nördlichen Kalkalpen (NKA) begann erst in der 2. Hälfte des 19. und am Beginn des 20. Jahrhunderts. Sie war gekoppelt mit der ebenfalls in diesem Zeitraum stattfindenden ersten Erschließungswelle der kalkalpinen Hochflächen und Großhöhlen. So beschäftigten sich unter anderen bereits F. SIMONY und S. REISSEK mit „Urbirgsgeschieben“ und gleichzeitig damit vorkommenden Bohnerzen auf den Karsthochflächen (SIMONY 1851, 1859; REISSEK 1854). Schon damals wurde z. T. festgestellt, daß es sich dabei um „Brauneisenerz“ und Pseudomorphosen

nach Pyrit („Eisenkies“) handelt. Ebenso wurde dieser Eisenkies mit der Höhlenbildung in Beziehung gesetzt (DÖLL 1886). Weiters berichtet z. B. H. BOCK, einer der bedeutendsten Entdecker und Erforscher der Dachstein-Mammuthöhle über ebensolche bemerkenswerte „Eisenoxydaggregate“ aus der Höhle selbst (BOCK et al., 1913). Nach dieser Periode gerieten die Karsterze für längere Zeit erneut in Vergessenheit. Erst F. BAUER nahm 1952 wieder umfassendere wissenschaftliche Arbeiten in dieser Richtung auf. In diesen wurde das „Bohnerz“ bestätigend als „Pseudomorphose von Limonit nach Pyrit“ erkannt. Mittels Röntgenuntersuchungen identifizierte man das Umwandlungsprodukt durchwegs als Goethit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$). Von gut erhaltenen und zum Teil mehr oder minder abgerundeten Würfeln, die ehemals der Pyrit bildete, aber auch von Pseudomorphosen nach Markasit wird berichtet. Die Untersuchungen beschäftigen sich nicht nur mit Bohnerzproben aus Höhlen, sondern auch mit solchen der Karsthochflächen der Hauptgebirgsstöcke der NKA. Die Entstehung der primären Sulfide wird mit dem örtlichen Auftreten von Sulfatlösungen aus Gipslagerstätten in Verbindung gebracht. Erwähnungen über spektrographische Untersuchungen auf diesem Gebiet sind von E. SCHROLL dem Bericht BAUER (1955) angeschlossen.

Als weitere Arbeiten über Eisenoxidproben aus den nordalpinen Karstbereichen sind jene von BAUER (1954, 1959), ZIRKL (1965) und KOLMER & GAMERITH (1966) zu erwähnen. Über Vorkommen in südalpinen Gebieten tritt als zusammenfassende Behandlung die von MAGOLIČ et al. (1966) in den Vordergrund. Für Vergleiche über die Karsterzproblematik im Süddeutschen Raum, vornehmlich Schwäbische Alb, stehen Werke von J. EICHLER (1961) und W. HANOLD (1974) zur Verfügung. Im selben Zeitraum sind mangels diesbezüglicher Aktivitäten kaum wesentlich neue Ergebnisse aus dem Raum der NKA erbracht worden. Erst auf Grund zufälliger Funde von außergewöhnlichen Pseudomorphosen nach Pyrit und Markasit in der Dachstein-Mammuthöhle boten sich weitere Untersuchungsmöglichkeiten bzw. Anregungen bezüglich einer Deutung über Entstehungsbedingungen und Entwicklungsgeschichte der Karsterze und besonders der „Karstpyrite“ an (SEEMANN 1970 a, b, c). Anschließend Geländeuntersuchungen, die hauptsächlich auf die Gebiete des Dachsteins beschränkt waren, erbrachten ein weiteres reiches Sortiment an Karsterzen samt Begleitsedimenten und Begleitmineralisationen. Gleichzeitig konnten auch noch Pyrite und Markasite — offensichtlich noch im Muttersediment — gefunden werden, die eine lückenlose Abfolge aller Verwitterungsstadien vom frischen Sulfid bis zur Limonitpseudomorphose erbrachten (SEEMANN 1971, THALER 1972).

Die bisher schwer überschaubare und nur sehr lückenhaft belegte Karsterzproblematik konnte somit erstmals in ihrer Gesamtheit erfaßt und mit geochemischen und petrologischen Untersuchungsmethoden behandelt werden.

Um nicht nur lokale, sondern auch generelle Beziehungen zwischen Verkarstung und Vererzung zu erbringen, wurden entsprechende Proben nicht nur

vom Hauptbearbeitungsgebiet Dachstein, sondern auch aus dem Gesamtbereich der NKA genommen (Abb. 1). Vergleichsproben aus typischen Karstgebieten Südeuropas mit klimatisch und geologisch anderen Gegebenheiten sollten das Spektrum ergänzen.

Anhand der Proben und Fundsituation ergaben sich folgende allgemeine und spezielle Fragestellungen für diese Arbeit:

1. Erfassung aller Erztypen und Begleitmineralisationen; Charakterisierung nach Habitus, Zusammensetzung, Fundumständen und Region.
2. Regionale und überregionale Stratigraphie aller erzführenden und be-

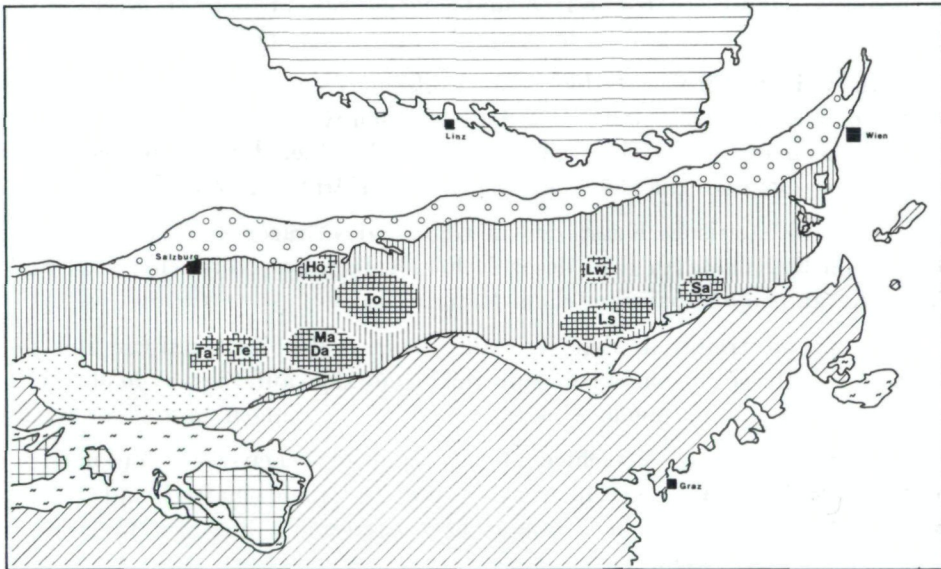


Abb. 1. Geologischer Überblick über den Zentral- und Ostteil der Nördlichen Kalkalpen mit den Karsterzprobengebieten (Erl. S 215f)

gleitenden nichterzführenden Sedimente; Charakterisierung, Herkunft und Altersstellung.

3. Zusammenhang zwischen Klima, Verkarstung und Sedimentation.
4. Zusammenhang zwischen Sedimentation und Vererzung; geochemische Voraussetzungen und Entwicklungen im Ablauf der Karstvererzungen in Zusammenhang mit den Begleitsedimenten und Nebengesteinen.

C) Topographie

Die verkarstungsfähigen Gesteine bilden in den Ostalpen ausgedehnte zusammenhängende Gesteinszonen. Innerhalb des Gebietes von Österreich stellen die NKA den Hauptanteil jener Massen, in denen mit Karsterscheinungen und

Höhlenbildungen und damit auch mit Karstsedimentation und Vererzung zu rechnen ist.

Die NKA, bestehend aus den Nordtiroler Kalkalpen, den Salzburger Kalkalpen, den Salzkammergutalpen und den Steirisch—Niederösterreichischen Kalkalpen, gliedern sich in die Kalkvoralpen und Kalkhochalpen.

Für die Kalkhochalpen sind mit Ausnahme eines Großteils der Nordtiroler Kalkalpen weiträumige, verkarstete Hochflächen kennzeichnend (alpiner Hochkarst), die meist von steilen Felsabstürzen umgrenzt sind.

Die niedrigeren Kalkvoralpen sind charakterisiert durch eine dichte, zum Teil sogar geschlossene Vegetationsdecke (Grünkarst). Entsprechend sind die auch hier vorhandenen Karsterscheinungen bei weitem nicht so auffällig wie in den Kahlkarstlandschaften der Hochalpen (Kahlkarst).

Ein weiteres großes Gebiet, das größtenteils aus verkarstungsfähigen Gesteinen aufgebaut ist, ist die Zone der Südlichen Kalkalpen. Ihre Ausdehnung erstreckt sich mit den Gebirgszügen Dobratsch, Hochobir, Karnische Alpen und Karawanken auf die Gebiete Osttirols und Kärntens.

Der mittelsteirische Karst, der die Gebiete des Grazer Berglandes umfaßt, besteht im Gegensatz zu den Mesozoischen Kalken der Nördlichen und Südlichen Kalkalpen aus paläozoischem Material.

Ergänzend treten in den Kristallingebieten der Zentralalpen und der Böhmisches Masse einzelne kleinräumige Marmorzüge auf. Sie weisen ebenfalls, wenn auch nur in geringem Umfang, Karsterscheinungen und Höhlen auf.

Entsprechend der Verschiedenheit der geologischen Situation und der paläogeographischen Vorgeschichte der einzelnen Landschaften sind Häufigkeit und Ausbildungsform der Karsterscheinungen und Höhlen auf das gesamte Verbreitungsgebiet nicht gleichmäßig verteilt. Analog zeigt auch die Karst-Sedimentation und Karst-Mineralisation, im speziellen die Vererzung, auffällige Anreicherungs- und Verarmungszonen.

D) Geologie

Die NKA erstrecken sich als durchgehende geologische Einheit vom Rätikon bis zum Wiener Becken, wo sie unter neogenen Sedimenten Verbindung zu den entsprechenden Teilen der Karpaten besitzen. Die NKA sind ein Teil des Oberostalpins, das sich in die Decken der NKA, die Grauwackenzone und in die kristalline Zentralzone aufgliedern läßt.

Die Grauwackenzone und die aus Jungpaläozoikum und Mesozoikum bestehenden NKA sind vom oberostalpinen Kristallin abgesichert und bilden tektonische Körper wie Schuppen und Decken. Auf Grund der tektonischen Grenzen wurden weitgehende Unterteilungen getroffen (DEL-NEGRO 1977, TOLLMANN 1977).

An der Basis der NKA erfolgt im Zeitraum Oberperm bis Untertrias eine

Transgression mit Sandsteinen, Schiefertönen und Evaporiten (z. B.: Haselgebirge des Zechstein: Hallstatt, Bad Aussee, Grundlsee, etc.).

Das Mesozoikum ist eine reich gegliederte, vorwiegend marine Serie. Es handelt sich größtenteils um Seichtwasserablagerungen. Allein die Trias erreicht in den NKA eine Mächtigkeit von 2000 bis 3000 m.

Ab der Untertrias herrscht eine kalkig-dolomitische Entwicklung vor (z. B.: Wettersteinkalk, Dachsteinkalk, Hauptdolomit, etc.). Die zu Beginn der Obertrias abgelagerten Lunzer-Schichten mit Landpflanzen und Kohle deuten auf eine Regressionsphase hin.

In der obersten Trias wird eine Regressionsphase durch eine Paläoverkarstung des Dachsteinkalkes angezeigt.

Im Jura bis in die Mittelkreide erfolgt eine marine Entwicklung. In der Unterkreide beginnt die alpine Gebirgsbildung, in deren Verlauf die NKA im Verband des Oberostalpins gegen Norden verfrachtet und verschuppt werden.

Nach einer Regression in der Mittelkreide (zum Teil Bauxite) setzt im Senon eine marine Transgression ein, bei der Konglomerate, Brekzien, fossilreiche marine Kalke und Mergel, aber auch kohleführende Schichten im Randbereich gebildet wurden (Gosau-Schichten). Dieser Sedimentationszyklus erstreckte sich bis ins Eozän.

Während des Eozäns und Oligozäns überfahren die NKA die Nördliche Flyschzone.

Wahrscheinlich im Tertiär bilden sich in den NKA fluviatile Schotterablagerungsfelder mit Kristallingeröllen („Augensteinüberstreung“). Zwischen dieser Zeit und der pleistozänen Vereisung findet die Hebung der NKA zum Hochgebirge und gleichzeitig die voreiszeitliche Verkarstung statt.

Das Pleistozän ist durch vier Haupteiszeiten mit glacialen Ablagerungen (Moränen) charakterisiert. In den Zwischeneiszeiten findet die umfangreiche eiszeitliche Höhlenbildung mit entsprechender Sedimentation statt (Tone). Im Vergleich dazu ist die rezente Höhlenbildung von nur geringer Bedeutung.

E) Teil I: Gruppierung der Arbeitsgebiete und Probenaufstellung

Zur Untersuchung gelangten 100 Probengruppen aus 8 Gebietskreisen Österreichs. Die darin enthaltenen 190 Einzelproben verteilen sich folgendermaßen:

Gebietskreis	Prob. Nr.:
1. Dachstein:	
.) Dachstein-Mammuthöhle	MaP1—MaP51
.) Hochfläche	DaP1—DaP14
.) Dachstein-Eishöhle	EiP1—EiP3
.) Möreckhöhle	MöP1—MöP2
2. Höllengebirge:	
.) Hochfläche	HöP1
3. Hochschwab:	
.) Langsteinhöhle	LsP1

Gebietskreis	Prob. Nr.:
4. Dürrenstein	
.) Lechnerweidhöhle	LwP1—LwP4
5. Hagengebirge	
.) Tantalhöhle	TaP1—TaP4
6. Tennengebirge	
.) Hochfläche	TeP1
.) Eisriesenwelt	EwP1
7. Totes Gebirge	
.) Hochfläche	ToP1—ToP17
8. Schneealpe	
.) Hochfläche	SaP1

Für Vergleichsuntersuchungen standen sieben Probengruppen aus süd-europäischen Karstgebieten zur Verfügung:

9. Frankreich	
.) Gouffre Proumeyssac	FP1
10. Griechenland	
.) Mazedonien	GP1
11. Jugoslawien	
.) Insel Mljet und Pag	JP1—JP2
12. Spanien	
.) Bilbao, León, Cueva Teverga	SpP1—SpP3

I (1): Gebietskreis Dachstein-Mammuthöhle

MaP: Auf Grund der sehr variationsreichen Karsthohlformen und der vielfältigen Sedimentabfolgen, in denen alle Phasen der umfangreichen Gebirgsabtragungen vertreten sind, zählt die Mammuthöhle zu einer der interessantesten und aufschlußreichsten hochalpinen Karsthöhlen.

Die Höhle liegt am Nordabfall des Dachsteinplateaus im Bereich des Mittagskogels, der Schönbergalm, der Angeralm und des Krippensteins. Mit etwas über 31 km vermessener Gesamtganglänge ist die Mammuthöhle die derzeit zweitgrößte Höhle Österreichs. Die beiden begehbaren Haupteingänge liegen auf der West- und Ostflanke des Mittagskogels in einer Seehöhe von 1392 und 1342 m (Abb. 2). Die Ganglabyrinth sind in mehrere Etagen gegliedert und untereinander durch Cañon- und Schachtsysteme verbunden. Die tiefste Etage, die „Unterwelt“, liegt in einer Seehöhe von ca. 1100 m und befindet sich somit ca. 700 bis 800 m unter der Hochfläche des Dachsteins. Zu den mittleren Etagen sind u. a. das „Minotauruslabyrinth“, der „Krippensteinangang“, das „Derflingerlabyrinth“, das „Edelweißlabyrinth“ und das „Burglabyrinth“ zu zählen. Der „Alte Teil“ ist eine der oberen Etagen, deren höchste Punkte bis ca. 1500 m hinaufreichen. Als allerhöchste Etage ist noch die Mittagskogelhöhle (1582 m) zum Gesamtsystem zu zählen. Obwohl zur Mammuthöhle keine befahrbare Verbindung vorliegt, besteht zwischen beiden trotzdem ein eindeutiger genetischer Zusammenhang. Diese Verbindung ist

DACHSTEIN - MAMMUTHÖHLE

ÜBERSICHTSSKIZZE

Im Bereich SCHÖNBERGALPE - MITTAGSKOGEL - HOHER KRIPPENSTEIN

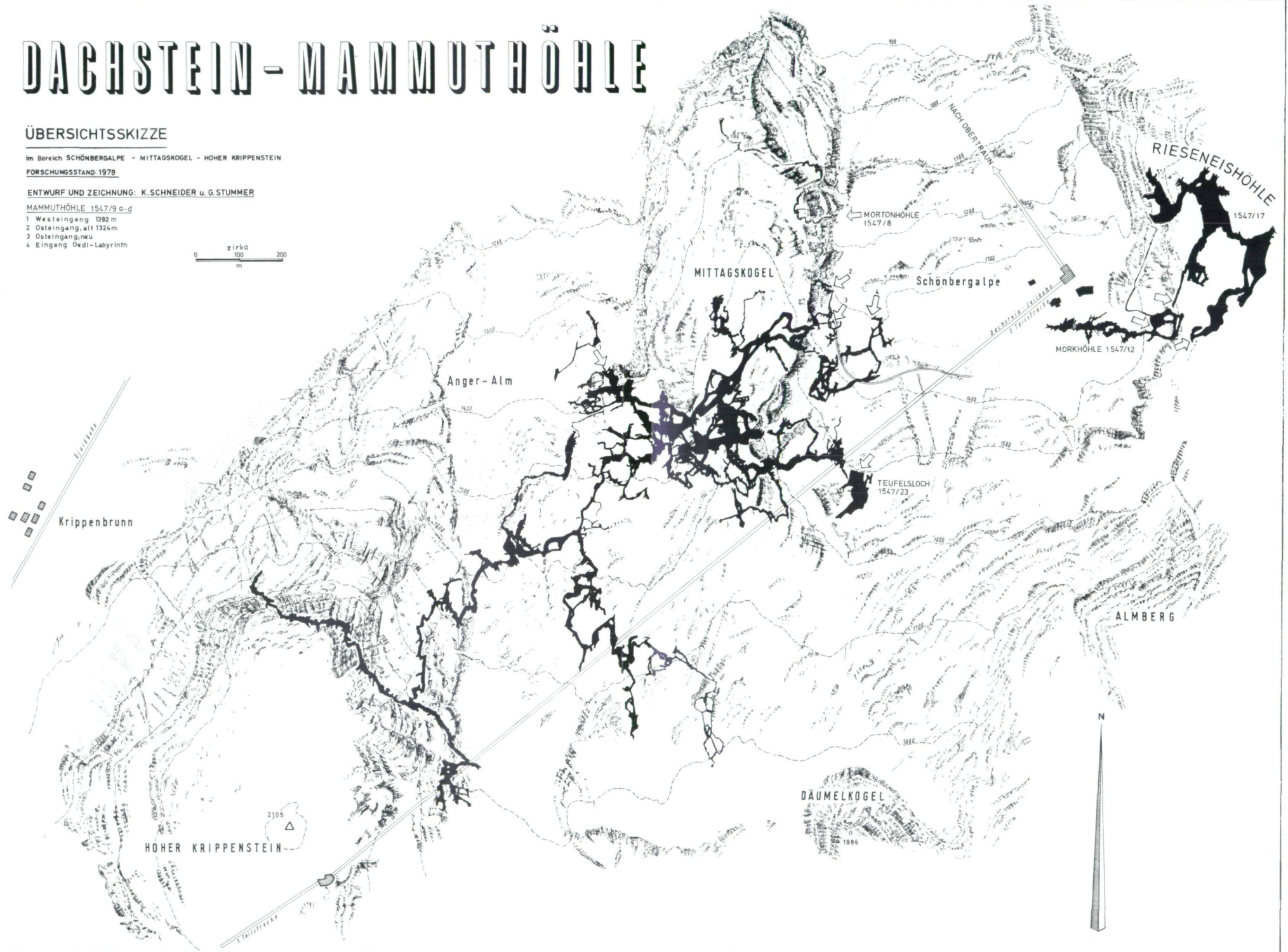
FORSCHUNGSSTAND: 1978

ENTWURF UND ZEICHNUNG: K. SCHNEIDER u. G. STUMMER

MAMMUTHÖHLE 1547/9 a-d

- 1 Westeingang 1392 m
- 2 Osteingang, alt 1324 m
- 3 Osteingang, neu
- 4 Eingang Oedi-Labyrinth

0 zirkla
100
200
m



vor allem wichtig für die Korrelation der Sedimente und der Vererzung zwischen Oberfläche und Höhle.

Der Mittagskogel, in dem sich der größte Teil des Mammuthöhlensystems befindet, ist so günstig am Rand des Dachsteinplateaus situiert, daß sich einerseits die großen Beanspruchungen der eiszeitlichen Gletscher nur im geringeren Maße auswirken konnten und andererseits der Hauptteil der jetzigen Hochflächenentwässerung viel tiefer unter dem Niveau der Höhle hindurchführt. Dadurch blieben und bleiben auch die ältesten Teile des Systems samt den lageunveränderten Sedimenten und Erzen erhalten und werden durch die junge Verkarstung nur unwesentlich beeinflußt und verändert. Diese Faktoren erklären die relativ hohe Probenzahl aus einem an sich kleinen Gebiet.

Gebietskreis Dachstein-Hochfläche

DaP: Um Aussagen über Herkunft, Transport, Veränderung und Alter der Karsterze treffen zu können, mußte auch die Hochfläche beprobt werden. Das Hauptgewicht wurde dabei auf die der Mammuthöhle übergelagerten Oberflächengebiete gelegt; dazu zählten vor allem die Gebiete des Mittagskogels, der Schönbergalm und der Angeralm. Trotzdem wurden auch Erze und korrespondierende Sedimente von der Zentralhochfläche (ca. 1800–2000 m) und den höher gelegenen Regionen (ca. 2500 m) um den Taubenkogel und den Hohen Gjaidstein aufgesammelt.

Das Probengebiet vom Koppen und der Koppenschlucht wurde ebenfalls zu diesem Gebiet gezählt.

Gebietskreis Dachstein-Eishöhle und Mörckhöhle

EiP und MöP: Die Dachstein-Eishöhle und die Mörckhöhle liegen im selben Gebiet wie die Mammuthöhle (Abb. 2). Sie befinden sich auf der Ostseite der Schönbergalm, in den Hängen des Hagenecks. Trotzdem weisen sie ein gänzlich anderes Vererzungsbild als die Mammuthöhle auf. Es fehlen die sonst auffälligen limonitischen Erze; nur in den Augensteinschottern und Sanden sind geringe Mengen primärer Erze („Kristallinerze“) vertreten.

I (2): Gebietskreis Höllengebirge

HöP: Nur ergänzende Vergleichsproben zu jenen aus dem Tennengebirge und dem Toten Gebirge.

I (3): Gebietskreis Hochschwab-Langsteinhöhle

LsP: Der Hochschwab ist eines der markantesten Kalkmassive im Osten des Arbeitsgebietes. Die Verkarstung, die Sedimentation und damit auch die Vererzung sind bereits auffallend anders geartet als in den Karstlandschaften der zentralen NKA. Die Vererzung ist wesentlich geringer, trotzdem zeigen

sich einige ooidische Limonitabscheidungen und wenige Pseudobohnerze, die fast ausschließlich in den Höhlen auftreten. Die Oberflächen sind verhältnismäßig arm an diesen Erscheinungen. In den Karst- und Höhlensedimenten des Hochschwabs befinden sich hauptsächlich verarbeitete und abgerollte Komponenten der Werfener Schichten und der Präbichlserien; gleichzeitig fällt ein starkes Zurücktreten des Quarzanteiles auf.

Das größte Höhlensystem im Hochschwab ist das „Frauenmauer-Langsteinhöhlensystem“. Über Vererzungen aus dieser Höhle berichteten schon KOLMER & GAMERITH (1966).

I (4): Gebietskreis Dürrenstein-Lechnerweidhöhle

LwP: Wie der Hochschwab, so stellt auch dieses Arbeitsgebiet jene Zone dar, in der die Pseudomorphosen nach Pyrit und Markasit gegenüber den Ooiden und Derberzen stark zurücktreten bzw. vollständig ausbleiben. Zur Geologie: das Dürrensteingebiet gehört fast zur Gänze der Ötscherdecke an. Im NW ist die Lunzerdecke aufgeschlossen. Sie wurde von der relativ starren, wenig gestörten Ötscherdecke überschoben. Die Serie ist im Probengebiet durch dolomitisch-kalkige Schichtfolgen charakterisiert, die von den Werfener Schichten, dem Ramsaudolomit (Wettersteindolomit) und lokalen Raibler Schichten über mächtige Dachsteindolomitablagerungen und gebankten Dachsteinkalken bis zum Hierlatzkalk reichen; RUTTNER (1948), FINK (1973).

I (5): Gebietskreis Hagengebirge-Tantalhöhle

TaP: Das Hagengebirge ist das westlichste beprobte Karstgebiet in den NKA. Der „Vererzungsgrad“ dieses Bereiches ist aber bei weitem nicht so groß wie der des Dachsteins bzw. der Mammuthöhle. Zur Geologie: das Hagengebirge baut sich aus einer von den Werfener Serien bis zum Dachsteinkalk reichenden Schichtfolge auf. Das ganze Schichtpaket fällt leicht nach Norden, was — bedingt durch die Wasserundurchlässigkeit der Werfener Schichten — auch die Hauptentwässerungsrichtung vorgibt. Der dickbankige Dachsteinkalk tritt hauptsächlich im nördlichen und westlichen Teil des Massivs auf. Im Süden erscheint statt des gebankten Kalkes auch Riffkalk. Zwischen Dachstein(riff)kalk und den Werfener Schichten liegt eine wechselnd mächtige Bank von Dachsteindolomit, der z. T. mit dem Kalk verzahnt ist. Im Norden treten noch zusätzlich geringmächtige Überlagerungen von Liaskalken auf (AGER et al., 1973). Die Tantalhöhle, das größte Höhlensystem des Hagengebirges, ist vorwiegend an der Grenze zwischen Dachsteinkalk und Dolomit angelegt.

I (6): Gebietskreis Tennengebirge-Hochfläche

TeP: Vergleichsproben aus dem östlichen an das Hagengebirge angrenzende Karstplateau, das die Verbindung zum Dachsteinmassiv herstellt. Die Geologie ähnelt der des Hagengebirges.

Gebietskreis Tennengebirge-Eisriesenwelt

EwP: Vergleichsproben aus dem größten Höhlensystem des Tennengebirges, das gleichzeitig auch das größte von Österreich ist.

I (7): Gebietskreis Totes Gebirge-Hochfläche

ToP: Neben dem Dachstein ist das Tote Gebirge das bedeutendste Karsterzgebirge. Für die Bereitstellung eines großen Teils der Proben danke ich Herrn Dr. G. GRAF. Zu den Proben und den Fundumständen: GRAF 1972.

I (8): Gebietskreis Schneealpe-Hochfläche

SaP: Vergleichsproben aus dem östlichen Karstmassiv des Arbeitsgebietes. Als Vererzung treten hauptsächlich Raseneisenerze auf; Pseudomorphosen und Bohnerze sind nur in geringem Maß zu finden.

Teil II: Gruppierung und Beschreibung der Proben

Bedingt durch die verschiedenartigsten Fundumstände und durch den überreichen Formenschatz mußten Haupt- und Untergruppierungen der Karsterze, der Begleitsedimente und Nebengesteine, sowie der Begleitmineralisation vorgenommen werden (Tab. H (2) 1, Taf. 7–11).^{*} Die Einteilung erfolgte nach den makroskopischen Erscheinungsformen und nach der Art des Vorkommens.

II (1): Karsteisenerze

Der Name „Bohnerz“ galt ursprünglich nur für die konzentrisch-schaligen Limonitooide. Später umfaßte dieser Begriff alle Eisenerzbildungen, die in Zusammenhang mit Karst und Karstsedimentation standen. Um Rückschlüsse auf Genese und Beanspruchung durchführen zu können, mußte trotzdem eine möglichst detaillierte Aufgliederung sämtlicher Karsterztypen vorgenommen werden.

II (1) 1: Derberz (DE)

- .1) „Gang- und Hohlraumvererzung“ (GE)
- .2) „Raseneisenerz“
- .3) „Karstbauxit“ (Bx)
- .4) „Brucherz“ („Dolinenerz“)
- .5) „Limonitimpregnierte Tone“, Limonitkonkretionen und Erzbrekzien

II (1) 2: Bohnerz und Pseudobohnerz (BE, PBE)

- .1) „Bohnerz“ (BE)
- .2) „Pseudobohnerz“ (PBE)

^{*} Sämtliche Tafeln und Tabellen befinden sich im Anhang (H).

II (1) 3: Pseudomorphosen nach Pyrit und Markasit (PM)

- .1) „Pseudomorphosen nach Pyrit“
- .2) „Pseudomorphosen nach Markasit“

II (1) 4: Pyrit und Markasit (Py, Mk)

- .1) „Pyrit“
- .2) „Markasit“

II (1) 1: Derberz (DE)

Neben den Böhnerzen und den Pseudoböhnerzen ist das Derberz die häufigste Form der Karstvererzungen der NKA. Die hellroten bis dunkelbraunen, feinkörnigen Erze besitzen eine derbe unregelmäßige Gestalt. Die Oberfläche ist meist dicht oder zellig bis porig aufgelöst; makroskopisch sind kaum Kristalle oder Kristallflächen zu erkennen. Die Kanten des z. T. muscheligen Bruches weisen keine oder nur schwache Rundungen auf. Entsprechend dieser Tatsache kann angenommen werden, daß der Transport in Gewässern nicht oder nur in geringem Ausmaß stattgefunden haben muß. Transport und Zerkleinerung der Derberze — mit gleichzeitiger Anreicherung — erfolgt hauptsächlich durch Verbruch im Bereich der Oberflächenverkarstung (Dolinen, etc.), sowie durch Versturz von unterirdischen Hohlräumen. Derberz, das hauptsächlich an den Hochflächen konzentriert ist, z. T. aber auch durch Klüfte und Schächte in die unterirdischen Karstsysteme gelangt, ist vielfach das Ausgangsmaterial für die verschiedenen anderen Eisenerze: für Pyrit (Py), Pseudomorphosen (PM), Pseudoböhnerze (PBE) und Böhnerze (BE).

II (1) 1.1): „Gang- und Hohlraumvererzung“ (GE)

Es handelt sich hierbei meist um nur millimeterbreite Limonitäderchen im Kalk oder in groben Kalkbrekzien (MaP10). Trotzdem konnten auch gang- und hohlraumausfüllende Erzkörper gefunden werden, die eine Mächtigkeit bis zu 20 und 30 cm aufweisen (MaP14, MaP32). Im Unterschied zu den primär sulfidischen und erst später limonitisierten Kluftfüllungen weisen die schon ursprünglich limonitischen oder oxidischen Gänge und Lager keine äußeren makroskopischen Kristallformen auf. Durch Verkarstung wittern die Erzkörper aus dem Kalk und brechen in weiterer Folge aus dem Gesteinsverband.

II (1) 1.2): „Raseneisenerz“

Unter diesem Begriff werden alle an der Oberfläche vorkommenden Formen zusammengefaßt, die auf Grund von Redoxprozessen und unter Mitwirkung von organischen Materialien im Boden entstanden sind (SCHWERTMANN 1959). In der Hauptsache sind es knollige und fladenförmige Körper, die entweder noch unter der Vegetationsdecke liegen oder in Kahlkarstgebieten

freigelegt wurden. Dort sind sie als schwerste Komponenten nicht, oder nur über geringe Strecken, transportiert worden. Raseneisenerz ist in seiner äußeren Erscheinung den anderen Derberzen ähnlich, es unterscheidet sich nur durch den lockeren, porösen inneren Aufbau, der vereinzelt sogar noch vererzte organische Strukturen (Wurzeln u. a.) aufweist (DaP1, SaP1). Bedingt durch den lockeren porigen Aufbau und der damit verbundenen stark vergrößerten Oberfläche sind die Raseneisenerze sehr anfällig für chemische und physikalische Verwitterung.

Am häufigsten treten die Raseneisenerze in den östlichen Teilen der NKA, vorwiegend in Grünkarstgebieten der Kalkvoralpen auf (SaP1).

II (1) 1.3): Bauxit (Bx)

In den Hochgebirgskarstlandschaften der NKA tritt dieser Derberztyp sehr selten auf. Die bisher einzigen bekannten Fundpunkte liegen am Dachstein. Alle diese Fundpunkte befinden sich nur auf sekundärer Lagerstätte. Die Hauptvorkommen liegen auf der Hochfläche, im Bereich des Hohen Gjaidsteins, des Mittersteins (DaP5) und des Taubenkogels (DaP7) sowie in der Mammuthöhle (MaP6(4)).

Es können drei Bauxittypen unterschieden werden. DaP5 repräsentiert derbe, nur wenig kantengerundete, bis zu 15 cm im Durchmesser messende gelbe bis rotbraune Brocken, die sicher nicht weit transportiert worden sind. Mit dem relativ reichen Vorkommen sind wenige Augensteine und abgerollte Pseudomorphosen vergesellschaftet.

DaP7 sind klufftfüllende Bauxitkonglomerate und Bauxitbrekzien, die aus dem Gesteinsverband gelöst wurden. Die Matrix besteht aus Ton oder ebenfalls aus Bauxit.

In der Mammuthöhle (DaP6(4)) treten zusammen mit den Bachsedimenten und Augensteinen Bauxitgerölle auf. Sie lassen sich durch ihre idealen Rundungen und charakteristischen Oberflächen (Eisenoxidlackschicht, ähnlich dem „Wüstenlack“) sowie durch ihre Farben von den übrigen Bohnerzen und Pseudobohnerzen unterscheiden.

II (1) 1.4): „Brucherz“ („Dolinenerz“) (Derberz im eigentlichen Sinn)

Eine vor allem auf den Karsthochflächen häufig auftretende Vererzungserscheinung. Es handelt sich um unregelmäßige kantige, z. T. nur leicht gerundete Brocken, die hauptsächlich in Karstwannen und Dolinen konzentriert sind. Die wegen der Fundumstände auch „Dolinenerz“ genannte Form tritt vielfach zusammen mit Augensteinschottern und Kalkklastiten auf. Als Ausgangsmaterial sind alle „Primären Erze“ (GE, Bx, KE) zu betrachten.

II (1) 1.5): „Limonitimpregnierter Tone“, Limonitkonkretionen und Erzbrekzien

So wie der vorher besprochene Typ ist auch dieser hier ein Folgeprodukt der primären sulfidischen, limonitischen und bauxitischen Erzkörper. Durch

Korrosion und physikalische Beanspruchung wurde das Ausgangsmaterial weiter zerkleinert, z. T. auch kolloidal gelöst und durch die Karstwässer in die tiefer gelegenen Höhlensysteme transportiert. Vor allem in den humussäurereichen, sauren Böden der noch bedeckten Grün-Karstgebiete wird die Auflösung und Zersetzung der oberflächlichen Eisenvererzungen sehr stark beschleunigt. Durch die chemisch-physikalischen Milieuänderungen beim Transport in die Höhlensysteme wird bewirkt, daß die Eisenoxide zusammen mit den begleitenden Sanden, Tonen und Gesteinsklastiten sedimentiert werden. Vereinzelt wirken die kolloidalen Eisenhydroxidlösungen auch als Imprägnierungs- und Verkittungsmittel für schon vorhandene lockere Höhlensedimente. Als Fremdkomponenten treten Augensteinmaterialien, Kalkbruchstücke, Sande und Tone auf (MaP25, MaP42, DaP8, SpP2). Neben Limonit tritt primär auch Gelpyrit als Verkittungsmatrix auf. Bedingt durch das stark oxydierende Milieu in den offenen Karstsystemen ist dieses Material aber schon größtenteils in Oxihydrate umgewandelt (DaP7).

Bei den Erzbrekzien ist meist Calcit oder tonig-sandiges Material die Bindemasse (MaP32).

II (1) 2: Bohnerz und Pseudobohnerz (BE, PBE)

Diese Gruppe dominiert in praktisch allen Karstgebieten, da alle Eisenerze dieses Stadium durchlaufen. Durch die runde Form und durch die glatte Oberfläche sind die Bohnerze und Pseudobohnerze zudem am widerstandsfähigsten gegen chemisch-physikalische Einflüsse.

Der Übergang von den Derberzen oder von den Pseudomorphosen zu den Bohnerzen ist kontinuierlich. Eine exakte Grenze ist nur sehr schwer festzusetzen. Prinzipiell kann man nur solche Erze als Bohnerze bzw. Pseudobohnerze ansprechen, bei denen die Abrundung gegenüber anderen Formen überwiegt. Es konnte auch festgestellt werden, daß der vollgerundete Zustand sehr schnell erreicht wird, da sich die chemische und die physikalische Verwitterung gegenseitig beschleunigen (MaP3, MaP6).

Charakteristisch für alle BE und PBE ist die polierte, stark glänzende Oberfläche, die durch einen dünnen „Eisenoxidlack“ hervorgerufen wird (Taf. 1, Abb. 3) *.

Wichtig für die Unterscheidung zwischen Bohnerz und Pseudobohnerz ist folgende Definition:

Als „Bohnerz“ oder „Echtes Bohnerz“ (BE) kann man nur solche Eisenerze ansprechen, deren gerundete Form schon durch den inneren Aufbau gegeben ist und nicht erst durch den Abbau (= Abrundung durch Transport). Damit ist das Erscheinungsbild der BE beschränkt auf oolithische Eisenerze, als konzentrisch-schalige Ablagerungen von primär gelartigem Limonit (auch Pyrit oder Markasit) um einen Fremdkörper als Zentrum. Diese Abscheidung

*) Erl.: Im weiteren sind alle photographischen Aufnahmen, sowie alle Tabellen im Anhang (Tafel 1–15) zusammengefaßt.

erfolgt meist aus im Wasser kolloidal gelösten Eisenoxiden und Hydroxiden. Alle anderen gerundeten Eisenerze — egal welcher Herkunft und Entstehung —, deren Abrundung allein durch den Transport erfolgte, sind als „Pseudobohnerze“ (PBE) einzustufen.

Die Größenordnung der beiden Bohnerztypen reicht von Untermillimeterbereich bis in Dimensionen von 10 und 20 cm (MaP4, LsP1).

Sowohl die Bohnerze als auch die Pseudobohnerze sind konzentriert in den unterirdischen Karstentwässerungssystemen. Dort treten sie entweder in den losen Bachgeröllen oder in den verfestigten Grobsedimenten, den „Bohnerzkonglomeraten“ (MaP5), auf. In beiden Fällen sind sie eng vergesellschaftet mit den Augensteinmaterialien. An der Oberfläche findet man sie nur in geringerem Umfang.

Bemerkenswert ist auch die regional unterschiedliche Verteilung der echten und der Pseudobohnerze. In den an die Kristallingebiete angrenzenden Kalkhochflächen (Hagengebirge, Tennengebirge, Totes Gebirge und Dachstein) treten die oolithischen Erze gegenüber den Pyriten und deren PM, bzw. deren abgerollten Formen, sehr stark zurück. Im Ostteil der NKA treten hingegen fast nur echte BE auf (Hochschwab, Dürrenstein, Schneealpe). Ähnlich gelagert ist die Situation in den Südlichen Kalkalpen. Nach den Arbeiten des Technischen Museums der Eisenwerke — Železarna Jesenice (MAGOLIČ 1966) — sind in den Julischen Alpen neben Derberz vorwiegend nur Pseudomorphosen und abgerundete Aggregate zu finden. Weiter südlich mit zunehmender Entfernung vom Alpenhauptkamm dominiert wieder das oolithische Material. Auch Beobachtungen und Vergleichsproben aus Südfrankreich, aus Nordspanien, aus Griechenland und aus dem Libanon zeigen durchwegs, wenn überhaupt, nur echte BE und gerundete Derberze.

II (1) 2.1): „Bohnerz“ („Echtes Bohnerz“) (BE)

Die BE sind schalig aufgebaute Limonitaggregate. Je nach der Art des Aufbaus kann man konzentrische und geschichtete Ablagerungen unterscheiden. Zu den konzentrischen Ablagerungen kann man Limonitooide, Pyritooide und Limonitstalaktiten zählen. Zu den geschichteten Ablagerungen sind generell alle Limonitüberzüge, sowie die Melnikovitpyrite und Markasite zu zählen.

Als Zentrum, bzw. als Ablagerungskeim der oolithischen Eisenerze treten meistens tonige, sandige Sedimentkonkretionen auf (MaP3(8), MaP34(2), ToP8, LwP2, LwP3, FP1, JP2). Zum Teil sind auch abgerollte Kalk- oder Fremdgesteinsgerölle zu beobachten (LsP1).

Die echten BE zeigen nur einen oberflächlich matten Schimmer. Selbst bei gemeinsamer Abrollung mit den PBE sind sie noch deutlich von diesen zu unterscheiden. Typisch für die BE sind weiters die Schrumpfrisse, die durch Volumsverminderung durch Entwässerung und Rekristallisation des Gels entstehen. Diese Schrumpfrisse treten auch bei den Pyritoiden, einer

Abart der BE auf (MaP3(8)). Analog handelt es sich in diesem Fall um primär gelförmigen Pyrit, der sich konzentrisch um einen Fremdkörper oder um eine Phasengrenze abgelagert hat (Taf. 1, Abb. 4).

Bei flächiger Ablagerung auf Kalk- oder auf Sedimentunterlage, aber auch an Phasengrenzen zwischen Sediment und Kalk, entstehen Limonitüberzüge. Diese Schichten können primär auch aus Eisensulfiden bestehen. Häufig sitzen dann auf diesen Lagen Pyrite oder Markasite, bzw. deren Pseudomorphosen.

II (1) 2.2): „Pseudobohnerz“ (PBE)

PBE ist eine sehr häufige Erscheinungsform der Karsterze. Sowohl die DE, die PM und die Eisensulfide, wie auch die „Fremderze“ aus den kristallinen Augensteinmaterialien („Kristallinerze“ (KE)) werden durch den Transport in den Karst- und Höhlengerinnen in PBE umgewandelt. Vor allem die Umwandlung der Pyrite erfolgt sehr schnell. Schon nach wenigen Metern Transportstrecke sind deutliche Abrundungen zu erkennen. Ein längerer Aufenthalt im Höhlengerinne bedeutet immer komplette Abrundung und später vollständige Zerreibung und Auflösung.

Die relativ große Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung stattfindet, ist begründet in der Tatsache, daß sich dabei die chemische und die physikalische Verwitterung gegenseitig unterstützen und beschleunigen. So erleichtert die chemische Verwitterung (Oxydation, Hydratation) durch Auflockerung der Oberfläche die physikalische Verwitterung (Oberflächenabrieb und Zertrümmerung durch Transport). Die Abrundung und Zerlegung ihrerseits schafft neue und größere Angriffsflächen für die Korrosion.

Bei den meisten PBE kann man erst auf Grund von erzmikroskopischen Untersuchungen feststellen, aus welchen Ausgangsmaterialien sie entstanden sind.

II (1) 3: Pseudomorphosen nach Pyrit und Markasit (PM)

Zwischen den sulfidischen Erzen und den vollständig gerundeten limonitischen Produkten stellen die Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit und Markasit ein sehr wichtiges Zwischenstadium im chemisch-physikalischen Verwitterungsablauf dar. Das Verbreitungsgebiet dieses sehr markanten Erztyps erstreckt sich zwischen den Loferer- und Leoganger Steinbergen und dem Toten Gebirge mit einem deutlichen Maximum im Dachstein-Massiv. Von hier nimmt nach Osten und Westen die Häufigkeitsrate deutlich ab, so daß in den Kalkvoralpen und in den Tiroler Kalkalpen kaum mehr Pseudomorphosen, bzw. deren sulfidische Primärerze auftreten.

II (1) 3.1): Pseudomorphosen nach Pyrit

Als auffälligste Form treten die Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit in den Vordergrund. Die rot- bis schwarzbraunen Erze — meist mit charakteristischer, glänzender Oberfläche — zeigen noch deutlich die Kristall-

formen des ursprünglichen Pyrits. Häufig sind sie schon etwas abgerundet und die Flächen poliert. Selten weisen sie noch vollständig scharfkantige Umrisse auf. Letztere Formen sind hauptsächlich im Muttersediment in den Pyritmergeln und Bohnerzkonglomeraten zu finden. Die Matrix schützt dabei die sich umwandelnden Sulfide vor der physikalischen Verwitterung. So bleiben auch detaillierte Oberflächenstrukturen unverändert erhalten (Taf. 1, Abb. 5).

An Hand der Kristallausbildung kann man drei Wachstumsperioden des primären Pyrits unterscheiden:

Die erste Generation zeigt rundliche, größtenteils plattig ausgebildete Formen. Die Oberfläche ist rau und körnig und weist praktisch keine makroskopische Kristallstruktur auf (MaP3, MaP42). Die Rundungen entstanden nicht durch Transport, sondern resultieren allein aus dem Wachstum (Taf. 1, Abb. 4). Die Textur ist sehr feinkörnig. Der innere Aufbau ist geschichtet und deutet auf rhythmische Abscheidung hin.

Die verwitterte limonitische Oberfläche ist durchwegs etwas heller gefärbt als die der zweiten und dritten Generation. Die horizontal geschichtete Lagerung dieser feinkörnigen, im Bildungsstadium sicher gelartigen Pyritgeneration läßt Rückschlüsse zu, daß sich die Sulfidabscheidung an einer Phasengrenze abgespielt haben muß. Auf Grund der schaligen Ablagerung entspricht die erste Generation der bereits besprochenen Sonderform der echten Bohnerze.

Die plattigen und zungenförmigen Pyritaggregate (Taf. 2, Abb. 6) zeigen keine Anwachsstellen, sie müssen „freischwebend“ in einer feinkörnigen plastischen Sedimentmatrix gewachsen sein. Die zweite Generation stellt eine grobkörnigere Pyritphase dar. Die Aggregate sind ebenfalls, wie die der ersten Form, von rundlicher, z. T. auch kugelig Gestalt. Oberflächlich sind aber bereits deutlich die Kristallformen des Pyrits erkennbar. Es sind hauptsächlich vielfach verwachsene Würfel oder Kuboktaeder. Ein zonarer Aufbau im Inneren ist nicht mehr festzustellen. Meist bildet die erste Generation die Basis, auf der die zweite warzenförmig aufsitzt (Taf. 2, Abb. 6). Ähnlich ist es bei der dritten Generation, den idiomorphen Pseudomorphosen. Hier überwiegen aber die frei ausgebildeten, nicht aufgewachsenen Formen.

Die Proben repräsentieren mannigfaltige Gestalten. Die Größe der einzelnen Stücke liegt zwischen 10 cm und dem Millimeterbereich. Der Grad der Abrundung ist sehr unterschiedlich. Das Extrem bilden Kristallkonkretionen, an denen überhaupt keine Abrundungserscheinungen festzustellen sind; selbst die für Pyrite charakteristischen, parallel zu den Seitenkanten gerieften Würfelflächen sind sehr gut zu erkennen. Diese Stücke wurden durchwegs außerhalb der aktiven Höhlengerinne aufgesammelt (MaP50) (Taf. 2, Abb. 7).

Das andere Extrem bilden nahezu völlig abgerundete PM, bei welchen die ursprünglichen Kristallformen nur noch zu erraten sind. Trotzdem zeigt sich vereinzelt, wie bei den scharfkantigen PM, ein Pyritkern unter dünner oxidischer Rinde. Hauptsächlich sind sie aber schon vollständig in die Verwitterungsprodukte umgewandelt. Die Hauptmenge der gefundenen PM stellt diverse Übergänge zwischen den beiden Extremen dar. Als Kristallform tritt

am häufigsten der Würfel auf. Einzelkristalle sind sehr selten, meist sind die Formen extrem stark verwachsen. Dabei treten zwischen den Individuen „Kleinwinkelverschiebungen“ auf. Die Erscheinung führt so weit, daß Würfelkanten gebogen bis halbkreisförmig verzerrt sind (Taf. 2, Abb. 8).

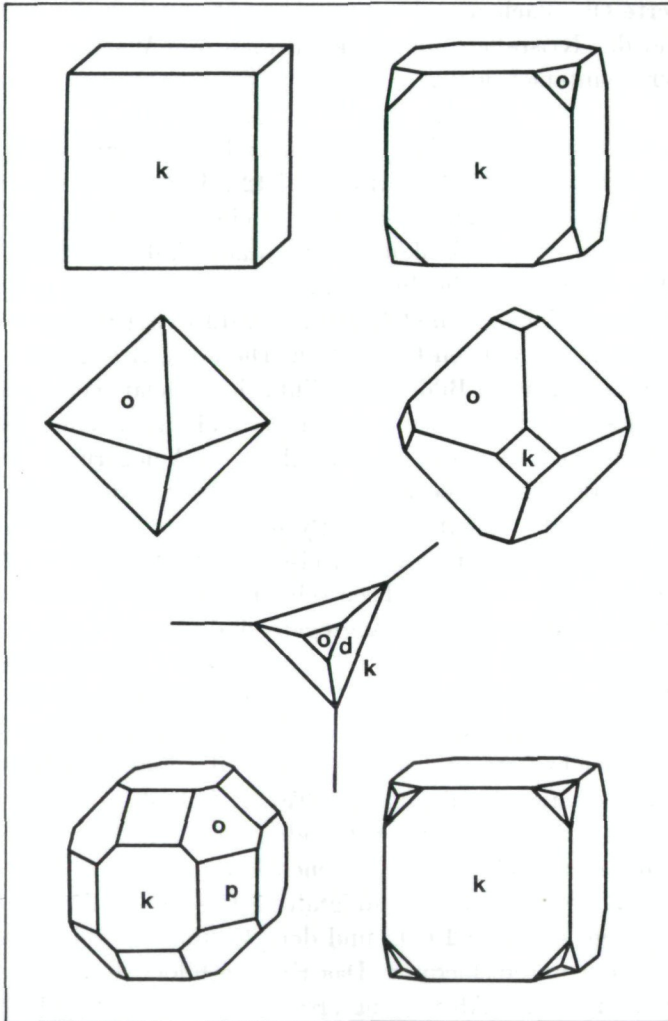


Abb. 10. Kristallformen des Karstpyrites.

Seltener tritt das Kuboktaeder auf (Taf. 2, Abb. 9). Meist überwiegen die (100)-gegenüber den (111)-Flächen. Reine Oktaederformen sind nur von der Fundstelle „Sklavengang“ (MaP31) und aus der „Unterwelt“ (MaP39) bekannt.

Nur vereinzelt konnten auch Kombinationen aus Würfel- und Pentagondodekaederflächen, denen auch Oktaederflächen hinzutreten, registriert werden. Pentagondodekaederformen sind nur mehr in den gerieften Würfel-

flächen als polysynthetische Verwachsung mit den (100)-Flächen wiederzufinden. Sämtliche Pyrittrachten sind in Abb. 10 zusammengefaßt.

II (1) 3.2): Pseudomorphosen nach Markasit

Sie sind verbreiteter als die nach Pyrit. Die PM sind einerseits stark angereichert in Klüften und Hohlräumen, andererseits sind sie in geringerem Umfang an der Hochfläche, in mit Resistatsedimenten gefüllten alten Kluftrelikten und Dolinen zu finden, die durch Verwitterung freigelegt wurden. Die unterirdische Hauptfundstelle im bearbeiteten Gebiet liegt in der Dachstein-Mammuthöhle in einer Zwischenebene der Unterwelt. Alte, sehr enge Karströhren sind zum großen Teil mit riesigen Erzaggregaten gefüllt, deren Oberfläche gut ausgebildete, noch scharfkantige PM nach Markasit zeigt. Im Inneren der Erzkörper sind hauptsächlich traubige Strukturen des ehemaligen Gel-Markasits („Melnikovit-Markasit“) zu erkennen (EHRENBERG 1928, RECHENBERG 1950) (Taf. 2, Abb. 11).

Die größte bisher dort gefundene Erzkongregation hat ein Gewicht von ca. 10 Tonnen und eine Länge von ca. 4 m. Diese Formen sind aber trotzdem nur als Bruchstücke noch größerer zusammenhängender Erzkörper anzusprechen. Über den pseudomorphisierten Aggregaten lagert in dicken Schichten der für die hochalpinen Höhlen charakteristische helle Höhlenton. Vorher sind durch Wasserkorrosion und Auslaugung die Höhlengänge und Röhren ausgeweitet worden, sodaß die Erzkörper tiefer gerutscht und zerbrochen sind. Neben den höhlenraumausfüllenden Erzen tritt noch ein Typ in Erscheinung, der große Flächen von Kluft- und Hohlräumen in bis zu 5–10 cm dicker Schicht auskleidet. In die Höhlenräume hinein ragen dann meist sehr schön ausgebildete und wenig abgerundete Markasitkristalle (Taf. 3, Abb. 12). Diese Wandauskleidungen sind nur mehr reliktiert vorhanden, da durch permanente Korrosion des Kalkes das Erz von der Wand gelöst wird. An Hand der Reste kann man aber noch gut die ursprünglich flächenmäßig großen Ausdehnungen rekonstruieren.

Über die regionale Verteilung von Markasit und Pyrit bietet die Mammuthöhle guten Aufschluß. In den engräumigen Systemen, die oberflächennahe liegen oder gute Verbindung zur Oberfläche besitzen, tritt vorwiegend Markasit auf. In tiefer gelegenen großräumigen, von aktiven Wasserläufen durchflossenen Bereichen dominiert der Pyrit.

Hier gefundene Markasit-PM stellen nur Versturzmateriale aus höheren Karstniveaus dar.

In guter Ergänzung zu den Fundstellen in der „Unterwelt“ liegen zwei weitere markante Fundstellen relativ oberflächennahe, bzw. direkt an der Oberfläche. Die eine Fundstelle, die im „Alten Teil“, in einer der höchsten Etagen der Mammuthöhle liegt, bietet nur lose Markasitkristall-PM, die Bestandteile des dortigen „Bohnerzkonglomerates“ bilden. Die zweite Fundstelle befindet sich im Bereich des Mittagskogels an der Oberfläche, direkt über dem

System der Mammuthöhle. Daneben treten noch zahlreiche andere — meist kleinere — Markasit-PM-Fundstellen verstreut über die ganze Hochfläche des Dachstein-Plateaus auf.

Äußerlich zeigen die genannten Erze (DaP1) kleine PM nach Pyrit. Im Inneren kann man aber eindeutig Gel-Markasitstrukturen, bzw. sogar Relikte des ursprünglichen Markasits erkennen (Taf. 2, Abb. 11). Makroskopische, pseudomorphisierte Markasitkristalle treten vereinzelt in Hohlräumen oder an der Oberfläche solcher, bis zu 15 cm im Querschnitt messenden Erzbrocken auf. Das Material lagert in mit stark eisenhaltigen tonig-mergeligen Resistat-sedimenten gefüllten Kluftrelikten, die von der Geländeabtragung noch verschont blieben.

Die Kristalle des Markasits sind wie beim Pyrit vielfach polysynthetisch verwachsen und verzwilligt. Schon allein auf Grund dieser Tatsache und auf Grund der Pseudomorphisierung und Abrundung ist die Charakterisierung der Flächen und die Feststellung der Gesetzmäßigkeiten der Verwachsungen und Verzwilligungen nur sehr schwer zu ermitteln.

Hauptsächlich treten die Flächen m (110) und l (011) auf. Daneben erscheinen noch b (010) und c (001). Der Habitus der an sich seltenen Einzelkristalle ist meist ein flachgedrückter Oktaeder mit der Kombination aus m' und l' , wobei vereinzelt noch die Fläche b' oder c' hinzutritt (Taf. 3, Abb. 12).

Die Kristallaggregate sind größtenteils aus subparallelen Individuen aufgebaut. Die Verwachsung erfolgt in diesem Fall entweder gestaffelt nach b' oder c' , oder polysynthetisch, oder zyklisch nach m' . Letztere Formen sind als „Speer- oder Kammkiese“ bekannt (Taf. 3, Abb. 13). Einzelne Viellinge mit zyklischer Wiederholung sehen wie hexagonale Bipyramiden aus, die eine Streifung parallel zur Basis zeigen.

Als Verzwilligung von Einzelindividuen tritt fast nur die mit m' als Verzwilligungsebene mit den Flächen m' , l' und c' auf (Abb. 14).

II (1) 4: Pyrit und Markasit

Auf Grund der Tatsache, daß die Karstgebiete ein stark oxydierendes Milieu darstellen, sind sowohl Pyrit als auch Markasit in vollkommen unverwittertem Stadium nur selten und in geringen Mengen anzutreffen. Sie sind praktisch nur in den undurchlässigen Tonen, die auch als Muttersediment anzusprechen sind, soweit geschützt, daß die oxydierenden Karstwässer keinen Einfluß nehmen können. Trotzdem schreitet auch in diesen grünen tonigen Sedimenten die Oxydation langsam vorwärts. Die Zustandsänderung macht sich durch eine Farbänderung über gelbgrün nach hellrot oder rotbraun bemerkbar. In diesem Fall werden dann auch die eingeschlossenen Eisensulfide langsam in Limonit umgewandelt. Gelangen die Pyrite oder Markasite durch Erosion aus der schützenden tonigen Matrix, findet diese Umwandlung sehr schnell statt. Markasit, als die instabilere FeS_2 -Modifikation, ist gegen die Oxydationsbeeinflussung besonders empfindlich. Markasit konnte deshalb in

vollkommen frischem Zustand in den Karstgebieten noch nicht gefunden werden, wohl aber Pyrit (MaP50, DaP11).

Eine diesbezüglich besonders markante Fundstelle wurde im Bereich des Dachsteins — in der Koppenschlucht — aufgeschlossen (SEEMANN 1972).

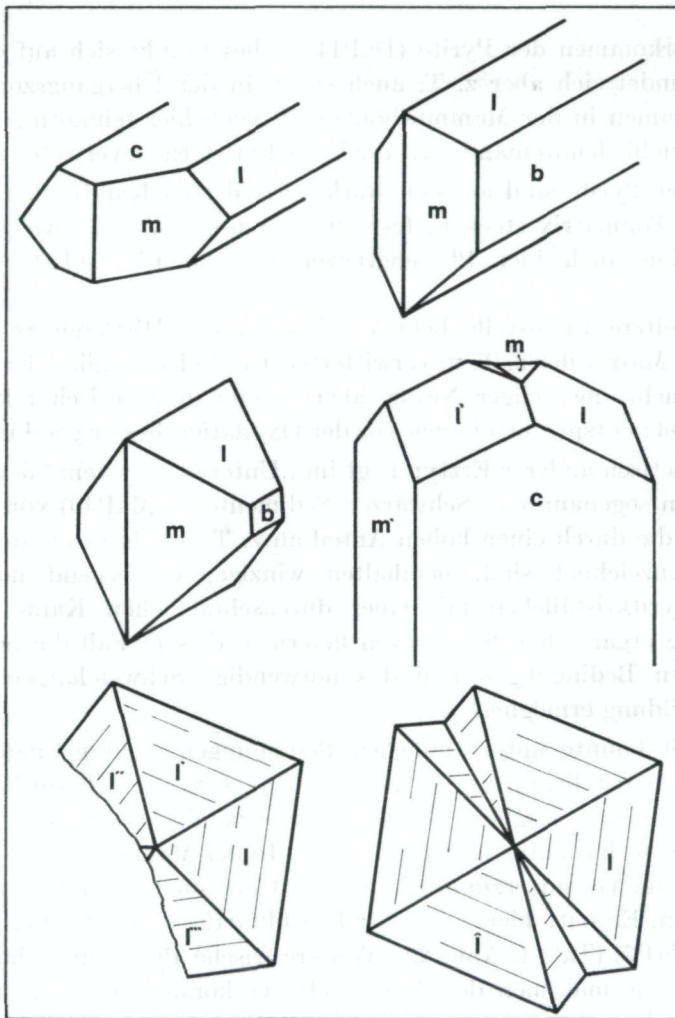


Abb. 14. Kristallformen des Karstmarksits

Eine bei Straßenbauarbeiten angefahrne Kluft, angefüllt mit Kalkschutt und großen Blöcken, die in grünem, tonigen Material eingebettet waren, enthielt zahlreiche vollkommen frische, unverwitterte Pyritkristalle und Kristallaggregate. Die am Straßenniveau ca. 1 m breite Kluft verjüngt sich nach oben hin zur Oberfläche auf nur 10–20 cm. Im obersten Bereich verliert sie sich in verfestigtem Hangschutt, der das Altrelief bedeckt. An Hand der Färbung des

tonigen Füllmaterials ist die Oxydations- und Reduktionszone gut zu unterscheiden. Die unmittelbar an die Oberfläche ansetzende Oxydationszone ist kräftig rotbraun gefärbt (DaP11(4)); die tiefer liegende Reduktionszone weist eine charakteristische helle, graugrüne Färbung auf (DaP11(2)). Am Kontakt der beiden Bereiche ist eine schmale gelbgrüne Übergangszone ausgebildet (DaP11(3)).

Das Vorkommen der Pyrite (DaP11(1)) beschränkt sich auf die Reduktionszone, findet sich aber z. T. auch schon in der Übergangszone. Ähnlich dem Vorkommen in der Mammuthöhle sind auch hier feinkörnige und grobkristalline, vielfach miteinander verwachsene Pyritformen vertreten (DaP11(1)).

Viele der Pyrite sind auf den stark korrodierten Kalkblöcken, die ebenfalls in der Tonmatrix stecken, fest aufgewachsen. Ähnlich wie im Höhlenmilieu werden auch hier Phasengrenzen für die Eisensulfidkristallisation bevorzugt.

Eine weitere Fundstelle befindet sich auf der Mittleren Schönbergalm (DaP3). Die Matrix der z. T. unverwitterten Pyrite ist, ähnlich der Fundstelle Koppenschlucht, mergeliger Natur, aber bereits diagenetisch rekristallisiert und verhärtet; entsprechend auch vor der Oxydation besser geschützt.

Ein genetisch anderer Erztyp liegt im „Unterwelt-System“ der Mammuthöhle, in den sogenannten „Schwarzen Sedimenten“ (MaP40) vor. Diese Ablagerungen, die durch einen hohen Anteil an z. T. inkohlter organischer Substanz gekennzeichnet sind, beinhalten winzige, vorwiegend noch frische würfelige Pyritkriställchen mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 0,1 mm. Die organischen Substanzen liefern in diesem Fall die notwendigen reduzierenden Bedingungen und das notwendige Schwefelangebot, die die Eisensulfidbildung ermöglichen.

Markasit konnte unter ähnlichen Bedingungen nicht gefunden werden. Die einzige Fundstelle, in der Markasit vorliegt, befindet sich am Mittagskogel (DaP1(2)). Das ursprüngliche Sulfid ist aber bereits soweit verwittert, daß Markasit nur noch reliktiert vorhanden ist. In der Mammuthöhle (Unterwelt) konnte erst auf Grund erzmikroskopischer Untersuchungen Markasit identifiziert werden. Er tritt hier — ebenfalls reliktiert — als primäre Phase im Pyrit auf (MaP3) (Taf. 4, Abb. 29). Weitere frische Pyrite und Markasite aus anderen Karstformationen des Arbeitsgebietes konnten bis jetzt noch nicht gefunden werden.

II (2): Sedimente und Nebengesteine

- II(2)1: Augensteinmaterial
- . 1) Kristallinschotter und „Fremdgesteinsgeröll“
 - . 2) „Augensteinkonglomerat“
 - . 3) „Bohnerzkonglomerat“
- II(2)2: Sande
- . 1) Resistatsande
 - . 2) Sandkonkretionen

- II(2)3: Tone und Mergel
 - .1) Resistattone
 - .2) Mergel
 - .3) „Pyrottone“ und „Pyritmergel“
 - .4) „Limonitimprägnierte Tone“
- II(2)4: Organisch beeinflusste Sedimente
 - .1) Karst- und Reliktböden
 - .2) „Schwarze Sedimente“
- II(2)5: Kalke und Kalkklastite
 - .1) Kalke; Kalkschutt und Kalkschotter
 - .2) Kalkbrekzien und Kalkkonglomerate
 - .3) Moränenmaterial

II(2)1: Augensteinmaterial

II(2)1.1: Kristallinschotter

Nach RIEDL (1966) handelt es sich dabei um Reste von burdigalisch-unterhelvetischen Schwemmfächern, die durch Flüsse, die aus den Zentralalpen kamen, im Bereich der heutigen, damals noch nicht herausgehobenen Kalkalpen aufgeschüttet wurden. Auch LOUIS (1969) und SCHAFFER (1951) nehmen eine mehrere hundert Meter mächtige Verschüttung des Altreliefs an, die als „etwa altmiozän“ anzusehen sei. Die Augensteinschotterdecken wurden durch die fluviatile Erosion, die mit der Emporhebung des Gebirgskörpers verstärkt einsetzte, weitgehend abgetragen. Darüber hinaus hat die pleistozäne Vergletscherung wesentlich zur Beseitigung der Verschüttungsreste beigetragen, sodaß heute von den altmiozänen Schotterdecken nur mehr ganz geringe Reste erhalten sind. Die oberflächlich abgelagerten Augensteine waren der Verwitterung besonders stark ausgesetzt. Als Hauptverwitterungsperiode nimmt RIEDL die klimatisch entsprechenden Zeiten des Obertortons und Untersarmats an. In diesen geologischen Abschnitten besaß die Augensteindecke schon eine geringe Mächtigkeit. Als Verwitterungsprodukte kommen Rot- und Braunlehme in Frage, die heute als Beimengung in den Höhlentonen auftreten und vor allem als Eisenlieferanten für die Karstpyritbildung herangezogen werden können.

Die in die Karsthohlformen eingeschwemmten Kristallingerölle waren vor der oberflächlich sich nahezu quantitativ auswirkenden Verwitterung etwas mehr geschützt, sodaß heute noch größere Mengen dieses Materials in Höhlen zu finden sind. Quarz als das widerstandsfähigste Material ist am stärksten vertreten. Je nach den Fundstellen schwankt der Quarzgeröllgehalt zwischen 60 und 100%. Neben Quarz treten auch abgerollte Glimmerschiefer — hauptsächlich Granatglimmerschiefer — und Granate selbst auf. Vereinzelt, und dann nur mit kleiner Korngröße, sind „Primäre Erze“, d. h. Erze aus den kristallinen Gesteinen zu finden („Kristallinerze“; KE). Es handelt sich hauptsächlich um Hämatit, Magnetit, aber auch Pyrit (pseudomorphisiert) (MaP1(4), MaP20(4), MaP22(2), MöP2, ToP10). Dazu treten lokal Hornsteingerölle auf, die aber nicht aus den kristallinen Gebieten stammen, sondern aus

den anstehenden Kalken (östliches Totes Gebirge, Mitterndorfer Schollenland) (GRAF 1972). Analog sind natürlich auch Kalkgerölle, wie alle Typen der Karsteisenerze, mit den Augensteinen vergesellschaftet. In der regionalen Verteilung der Augensteine ergibt sich, wie bei den Karsteisenerzen, ein Maximum im Dachsteinmassiv. Von da aus fällt die Häufigkeitsrate sowohl nach Osten und Westen, als auch nach Norden ab. Besonders stark ist der Abfall im Osten zwischen dem Toten Gebirge und dem Hochschwab, wo die Augensteine von Kalkgeröllen und Geröllen lokaler nicht karbonatischer Gesteinsserien abgelöst werden.

Die Korngröße der Augensteine schwankt zwischen dem Sand- und dem 10 cm-Bereich. Augensteine besonderer Größe sind vom Dachstein bekannt: MöP2 mit Durchmessern bis 10 cm, östliche Dachsteinhochfläche: Quarzrundlinge bis 20 cm; GRAF (1972).

II (2) 1. 2): „Augensteinkonglomerate“

Sie setzen sich aus den oben genannten Komponenten zusammen; als Verkittungsmaterial treten Calcit und Ton, selten auch Limonit in Erscheinung (MaP20, MaP23, DaP1, LwP1).

II (2) 1. 3): „Bohnerzkonglomerate“

sind Augensteinkonglomerate, die eine auffällige Anreicherung an Bohnerzen und Pseudomorphosen nach Pyrit und Markasit zeigen (MaP5, SpP1) (Taf. 1, Abb. 5).

II (2) 2: Sande

II (2) 2. 1): Resistatsande

hauptsächlich Quarzsande, die durch Zerkleinerung der Augenstein-schotter entstehen.

II (2) 2.2): Sandkonkretionen

sind mit Ton und Calcit, selten auch mit Limonit, bzw. Pyrit als Bindemittel bekannt (Taf. 3, Abb. 15). Sande vermischt mit Tonen und Mergeln dienen vereinzelt als Muttersediment der Pyritbildung (MaP38, MaP50(3)). Pyrite aus diesem Entstehungsmilieu sind stark durchsetzt mit solchem Material (MaP3, MaP42(2)).

II (2) 3: Tone und Mergel

Als Endprodukt physikalischer Verwitterung kommt den tonigen und mergeligen Sedimenten sehr große Bedeutung als chemisch-physikalisches Speicherelement zu.

Faktoren für dieses geochemisch bedeutsame Verhalten sind einerseits Absorptions-, Adsorptions- und Austauschereigenschaften, bedingt durch den

hohen Anteil an entsprechend aktiven Tonmineralien. Andererseits spielt auch das große Aufnahmevermögen für Karst-Wasser, gekoppelt mit gleichzeitiger Abdichtung derartiger Systeme durch Tonsedimente eine große Rolle.

Durch kontinuierliche Anreicherung entstanden speziell in den pleistozänen Glacial- und Interglacialstadien mächtige feingeschichtete tonig-mergelige Sedimentauffüllungen in den Höhlen, die in manchen Fällen bis zur vollständigen Auffüllung derartiger unterirdischer Karstsysteme führte.

II (2) 3.1): Resistattone

sind je nach Eisengehalt und Oxydationsgrad hellgrün bis gelb und rotbraun gefärbte, feinkörnige, meist dünnbankig abgelagerte Sedimente, die in stark schwankenden Mächtigkeiten alte, nicht mehr aktive Höhlenteile teilweise bis ganz auffüllen. Die Ablagerungen weisen an trockenen Stellen charakteristische und tiefreichende Trockenrisse auf, die an der Sedimentoberfläche ein sehr markantes Tonplattenmuster hervorrufen.

Die Ausgangsmaterialien der Höhlentone sind sowohl allochthon als auch autochthon: die allochthonen Komponenten entstammen hauptsächlich den Kristallingeröllen (Augensteinen) tertiärer Schwemmfächer. Da die Gebiete schon seit der Unterkreide einer fast durchgehenden, intensiven festländischen Verwitterung unterlagen, sind hier auch ältere Sedimente in Betracht zu ziehen. Die Herkunft der autochthonen Komponenten sind einerseits in den bei der Höhlenauslaugung und Oberflächenverkarstung entstandenen Lösungsrückständen der anstehenden Kalke zu suchen und andererseits in dem mächtigen Kalkabrieb („Gletschermilch“) durch die großen Gletscher der Glacialperioden. Dadurch ist der bisweilen extrem hohe Karbonatanteil des für hochalpine Karsthöhlen charakteristischen hellen Höhlentones zu erklären (z. B. MaP47(1) mit 79% Calcit). Im selben Zusammenhang ist hier auch der Lösungsrückstand des Moränenmaterials auf den Hochflächen und in den unterirdischen Karstsystemen als ein weiteres autochthones Material anzuführen.

Die Ablagerung der feinen Tonfraktionen in den Höhlen erfolgte bei hinreichendem Material und Wasserangebot — wie es in den Interglacialperioden gegeben war — in den damaligen Rückstauräumen im Grundwasserbereich. Die dabei entstehende oft nur Bruchteile von Millimetern dünne Schichtung war auf klimatisch bedingte rhythmische Schwankungen zurückzuführen, die die Materialzufuhr von außen beeinflusste. Die weitgehend ungestörte Ablagerung erfolgte aus relativ wenig bewegtem Wasser, das den ganzen Höhlenraum ausfüllte.

In den aktiven pleistozänen Abtragungs- und Sedimentationsphasen erfolgte gleichzeitig mit der Sedimentation des autochthonen Materials eine Umlagerung der älteren größtenteils allochthonen Füllungen, die z. T. eine Mischung der beiden Komponenten zur Folge hatte.

II (2) 3.2): Mergel

Bedingt durch den autochthonen Anteil weisen die meisten tonigen Karstsedimente schon primär einen relativ hohen Karbonatgehalt auf. Dieser wird oft noch vermehrt durch zirkulierende Wässer, die z. T. mit Kalk übersättigt sind.

Derartige kalkreiche Mergel neigen auf Grund diagenetischer Prozesse zur Verhärtung, wobei Klüfte und Hohlräume, die mit diesem Material gefüllt sind, durch eventuell noch zusätzlich einwirkende tektonische Prozesse dem Gesteinsverband mehr oder minder wieder eingegliedert werden. Auf diese Art können alte Hohlräume samt deren Sedimenten auch über geologische Zeiträume hin erhalten bleiben (MaP7, MaP8, MaP37, ..).

II (2) 3.3): „Pyrittone“ und Pyritmergel“

sind feinkörnige hellgrüne bis graugelbe Ablagerungen, die als Mutter-sediment der Karstpyrite und Markasite anzusehen sind. Sie füllen alte Klüfte und Hohlräume auf und wurden in einigen Fällen durch junge Verkarstungen wieder angeschnitten. Dabei wird das anfänglich reduzierende Milieu dieses Materials in ein oxydierendes umgewandelt, wobei die Farbe nach hellrot bis rotbraun umschlägt. Gleichzeitig werden auch die in den Tonen und Mergeln eingebetteten Sulfide limonitisiert und z. T. aus dem Verband der Matrix geschwemmt.

Bei der Pseudomorphisierung der Pyrite und Markasite im Sediment entstehen durch die freiwerdende Schwefelsäure Reaktionshöfe um die Kristalle (MaP7, MaP8, MaP37, MaP44(1), DaP3, DaP11).

II (2) 3.4): „Limonitimprägnierte Tone“

sind rot- bis dunkelbraun gefärbte feinkörnige, z. T. geschichtete Höhlen-sedimente, in denen Limonit — der gleichzeitig auch als Bindemittel wirkt — stark angereichert ist. Die Anreicherung erfolgt einerseits aus Eisenlösungen (echt oder kolloidal), die das Sediment durchtränken, wobei Fe-Hydroxid zur Ausfällung kommt (MaP25). Andererseits kann es sich auch um eine gelpyrit-imprägnierte Ablagerung handeln, die später oxydiert wurde.

II (2) 4: Organisch beeinflusste Sedimente

II (2) 4.1): Karst- und Reliktböden

Je nach dem Karsttypus kommt es zu charakteristischen Bodenbildungen. Im Fall des Grünkarstes hängt es von den Vegetationsverhältnissen und von den klimatischen Bedingungen ab, welcher Bodentyp entsteht (Kalkalpine Rohböden, Kalkbraunerdeböden etc.). Die Bodentypen des Kahlkarstes — ohne Vegetationsdecke — sind wesentlich variationsärmer. Man kann hier hauptsächlich die „terra rossa“ und die „terra fusca“ unterscheiden. Diese

Reliktböden sammeln sich vorwiegend in Dolinen, Klüften und Höhlensystemen an (DaP1(4—7), DaP6(2)).

Ein entsprechendes Material („Bohnerzlehm“) von der Schwäbischen Alb wird in diesem Fall als Muttersediment der örtlich stark angereicherten Bohnerze angesehen (J. EICHLER 1961).

Auch Karstbauxite sind in diesem Zusammenhang als Reliktböden (mit hoher Al_2O_3 - und wechselnder Fe_2O_3 -Anreicherung) mit der Oberflächenverkarstung und Vegetation in Verbindung zu setzen.

II (2) 4.2): „Schwarze Sedimente“

Durch Regen- und Oberflächenwässer werden die Karstböden abgetragen und in die Höhlenbereiche transportiert. Durch Gewichtsfraktionierung werden die leichteren Humussubstanzen und pflanzlichen Komponenten vom anorganischen Anteil abgetrennt und an geeigneten Stellen konzentriert. Speziell die Rückstauräume der unterirdischen Karstsysteme sind dafür sehr geeignet. Eine andere Ausgangsquelle für das schwarze Material ist in den inkohnten organischen Substanzen meist pflanzlicher Natur zu suchen, die sich beim Abtauen der Gletscher an der Oberfläche und am Rand des Eises ansammeln und von dort durch die Schmelzwässer in die Höhlen transportiert und neuerlich angereichert werden. Da sich in den genannten organischen Sedimenten z. T. reduzierende Bedingungen einstellen, kommt dieses Milieu auch für Eisensulfidbildung in Betracht (MaP18, MaP35, MaP40).

Nach ^{14}C -Bestimmungen an organischen Substanzen in den schwarzen Sedimenten (MaP35, MaP40, MaP51) ergaben sich Alter zwischen 1700 und 6800 Jahren bP.

II (2) 5: Kalke und Kalkklastite

Je nach den Probengebieten sind verschiedene Kalkgesteinstypen zu verzeichnen. Wegen des großen Variationsreichtums bezüglich Chemismus, Mineralogie und Geologie soll hier nicht näher auf diesen Komplex eingegangen werden.

Mit der differierenden Zusammensetzung der Kalke schwankt auch die Anfälligkeit gegen Verkarstung sowie die Art und Mächtigkeit der Resistatsedimente, die wiederum Sekundärmineralisation und Karstvererzung beeinflussen.

Als Kalkklastite treten hauptsächlich lose Schuttmaterialien, rezente Lockermoränen, sowie Brekzien und eiszeitliche Moränen auf. Beide Gruppen sind sowohl auf der Hochfläche, als auch in den Höhlen vertreten. In den Klastiten scheinen nur sehr selten Augensteine und noch seltener Karsteisenerze auf. Vereinzelt konnten auch Brekzien und Kalkgerölle mit Pyrit oder Limonit als Bindemittel gefunden werden (DaP7, DaP8).

II (3): Begleitmineralisation der Karsteisenvererzung

Durch die physikalisch-chemischen Aktivitäten der Karstwässer, der Sediment- und Gesteinsporenwässer, sowie der Höhlenatmosphäre, durch die ionenspeichernden, -austauschenden und -umformenden Fähigkeiten der Sedimente und durch die katalytische Wirkung einzelner organischer und anorganischer Komponenten, sowie durch Gebirgsbewegung und Diagenese entsteht die relativ variationsreiche Begleitmineralisation des Karstprozesses allgemein, bzw. die Karsteisenvererzung speziell, die an sich selbst in diese Sekundärmineralisation einzureihen wäre. Nachfolgende Gruppierung bezieht sich nur auf die bisher gefundenen Mineralien im Bereich der NKA, speziell des Dachsteins.

II(3).1): Kalksinter: Calcit

II(3).2): Karbonatausblühungen: Calcit, Aragonit, Dolomit, Hydromagnesit

II(3).3): Sulfatausblühungen: Gips

II(3).4): Mineralneubildungen und Rekristallisate im Sediment:

Karbonate: Calcit, Dolomit

Sulfate: Gips

Oxide: Quarz, (div. Eisenoxihydrate = Karsterz)

Sulfide: (Pyrit, Markasit = Karsterz)

Silikate: div. Tonmineralien

II (3). 1): Kalksinter

entsteht durch Absatz aus fließenden, tropfenden und stehenden Ca-reichen Wässern (MaP19, MaP20(3), MaP23(4)).

Kalksinter dient als Verkittungsmaterial diverser Sedimentkomponenten wie Klastite, Gerölle, Sand, Ton, Erz, etc. (MaP21, MaP27, MaP30).

II (3). 2): Karbonatausblühungen

entstehen einerseits aus Kapillarwässern der Kalke und Sedimente, andererseits als Direktabscheidung aus sehr feuchter und ionenreicher Höhlenatmosphäre. Es kommt hauptsächlich zur Ausblühung von Calcit („Bergmilch“, „Bergmilchwatte“) und in weiterer Folge zu diversen Kleinsinterformen. Neben Calcit ist vereinzelt auch Aragonit festzustellen (MaP48(2)).

Hydromagnesit konnte in der Mammuthöhle, der bisher einzigen Fundstelle, identifiziert werden. Neben dem feinkörnigen, blasig ausgebildeten Hydromagnesit tritt auch Dolomit auf (MaP33, MaP43, MaP48(1)).

II (3). 3): Sulfatausblühungen

Auf Grund des Überangebotes an Ca^{2+} ist Sulfat vorwiegend in Form des Gipses vertreten. Obwohl Sulfat in den Höhlensedimenten und Wässern weit verbreitet ist, kommt es wegen der sehr geringen Konzentrationen und wegen der relativ guten Löslichkeit kaum zur Auskristallisation. Nur im Fall örtlicher Anreicherungen kommt es zur Gipsausscheidung. Meist tritt er zusammen mit

Calcit in Form dünner mikrokristalliner Überzüge auf Fels, Sediment und sich zersetzenden sulfidischen Erzen auf (MaP32(3), MaP41(3), MaP45). Bei günstigen Kristallisationsbedingungen kommt es zur Ausbildung von „Haargips“ (meist auf Ton) mit einer durchschnittlichen Kristalllänge von 1–2 cm (MaP29). In Sonderfällen können derartige Gipsnadeln auch Längen bis zu 40 cm erreichen (TaP3).

II (3). 4): Mineralneubildungen und Rekristallisate im Sediment

Durch Alterung, schwache Diagenese, sowie durch Lösungsmittelumsatz rekristallisieren einzelne Bestandteile der Sedimente oder es kommt zu Neubildungen.

So findet in kalkreichen Sedimenten durch Sammelkristallisation Kornvergrößerung des Calcits statt. Bei entsprechendem Mg-Angebot kann unter bestimmten Bedingungen auch Dolomit entstehen (DaP3) (Taf. 3, Abb. 16).

In ähnlicher Weise findet auch Gipsbildung in Sedimenten oder auch in verwitternden sulfidischen Erzen statt.

Bei günstigen pH-Bedingungen finden in den tonigen Sedimenten sogar Neubildungen von Quarz statt.

Die vielfach vertretenen Tonminerale neigen ebenfalls sehr zur diagenetischen Kornvergrößerung und Umkristallisation. Bei der Verkarstung und der damit verbundenen Verwitterung mit hohem Feuchtigkeitsumsatz findet z. T. auch eine Umkehr des Rekristallisationsprozesses statt; so entstehen u. a. röntgenamorphe Fe- und Al-Oxihydrate.

Teil III: Untersuchungen und Ergebnisse

Teil III (1): Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Mineralphasenbestimmung wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vorgenommen.

Die Eisenerze sowie die eisenreichen Sedimente wurden mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Röhre (25 kV, 20 mA), die übrigen Sedimente, Nebengesteine und Begleitminerale mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röhre (36 kV, 20 mA) aufgenommen.

III (1) 1: Eisenerzproben

Folgende Eisenerzminerale konnten festgestellt werden:

Goethit $\alpha\text{-FeO(OH)}$

Hämatit Fe_2O_3

Lepidokrokit $\gamma\text{-FeO(OH)}$

Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Pyrit FeS_2

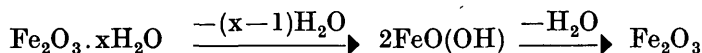
Markasit FeS_2

Limonitgel amorphes Fe(OH)_3 , bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Die Verteilung dieser Mineralphasen in den Einzelproben ist im Anhang in Tabelle H (2) 2, Taf. 7–11 dargestellt.

Goethit

In den Kalkkarstgebieten ist die α -Modifikation die häufigste Form des Eisenoxihydrates. Viele Karsterztypen — hauptsächlich aus dem Bereich der Oberflächenverwitterung — zeigen diesbezüglich eine monomineralische Zusammensetzung. Ebenso setzen sich die limonitischen Imprägnierungsmittel diverser Sedimente fast durchwegs nur aus Goethit zusammen. An Stellen, die der Verwitterung und zirkulierenden Wässern besonders gut zugänglich sind, können zusätzlich zu Goethit, oder diesen verdrängend auch diverse röntgenamorphe wasserreiche Eisenhydrate festgestellt werden. Bei Entwässerung und Alterung wandeln sie sich in Goethit oder weiter in Hämatit um.



Hämatit

Erst in tieferen Zonen der Höhlen- und Kluftregionen tritt neben dem nach wie vor dominierenden Goethit auch Hämatit auf. Er entsteht, wie bereits erwähnt, durch Dehydrierung von Eisenhydroxiden und -oxihydraten, aber auch auf direktem Weg aus den Eisensulfiden durch langsame Oxydation unter geringerem Wasserzutritt. Mit fortschreitender Verwitterung der Erze nimmt der Gehalt an Hämatit ab. Der inverse Vorgang tritt durch Alterung ohne Verwitterungsbeeinflussung ein. „Primärer Hämatit“ konnte nur in den „Rückstandserzen“ der Augensteinmaterialien bestimmt werden (MaP20(4)(5), MaP22(2), ToP10).

Lepidokrokit

Die γ -Modifikation des Fe-Oxihydrates tritt wesentlich seltener als Goethit in Erscheinung. Ebenso wie Hämatit ist Lepidokrokit nur aus vor extremer Verwitterung geschützten Positionen bekannt. Vergesellschaftet mit Goethit und Hämatit tritt er hauptsächlich in Pseudomorphosen auf. Hohe Anreicherungen zeigen vereinzelt Pseudomorphosen nach Markasit (MaP4, DaP1(1)). Im Fall DaP1(1) liegt Lepidokrokit sogar monomineralisch als Hohlraumauskleidung in den limonitischen Erzen vor. Es sind feinkristalline dunkle Blättchen, die einen schwarzen samtglänzenden Überzug bilden. Die geringe Menge an Lepidokrokit in Kalkgebieten ist eventuell darauf zurückzuführen, daß sich die γ -Modifikation bevorzugt in CO_2 -armen (anaeroben) Sedimenten in Abwesenheit von Karbonaten bildet (vornehmlich aus Fe-II-Verbindungen): BLUME (1969), SCHWERTMANN (1969).

Maghemit und Magnetit

Beide Minerale sind im Arbeitsgebiet sehr selten zu finden. Die bisherigen Fundpunkte sind auf den Dachstein beschränkt.

Da beide Komponenten ferromagnetisch sind, konnten sie mittels Magneten aus den Bachgeröllen und Sanden separiert und gesondert behandelt werden (MaP1(4), MaP3(6)(7), MaP20(4), MaP20(5), MaP22(2), MaP39(4)(5)(6), MöP1).

Ein Teil der magnetischen Fraktion sind Magnetite, die zu den „Rückstandserzen“ der Kristallinschotter zu zählen sind. Die röntgenographischen Aufnahmen zeigen neben Magnetit und Hämatit hauptsächlich schon deren Verwitterungsprodukte Maghemit und Goethit. Der zweite Teil der Fraktion ist von den Pseudomorphosen her zu leiten. So besitzen noch einzelne „Magnetische Bohnerze“ deutliche Pyrittracht (MaP39(6)).

Maghemit entsteht einerseits durch Oxydation aus Magnetit, andererseits auch aus Lepidokrokit oder anderen Fe-III-oxiden und -Hydroxiden durch Einwirkung von reduzierenden (organischen) Substanzen im Boden- und Sedimentbereich (SCHWERTMANN 1959, 1969). Beide Bedingungen sind speziell in den jungen Höhlenbachsedimenten, in denen die magnetischen Bohnerze auftreten, realisiert. Einerseits sind die aktiven Höhlenwässer stark oxydierend, d. h.: u. a. werden die Magnetite der Kristallinerze in Maghemit und weiter in Goethit umgewandelt. Andererseits bringen die Gerinne laufend organisches Material von der Oberfläche mit, das sich in gelegentlich stagnierenden Bereichen (MaP3, MaP40) zusammen mit Sedimenten und Limoniten ablagert und schwach reduzierende Bedingungen hervorruft. Der Zustand genügt, um Lepidokrokit und andere Fe-III-oxihydrate partiell in Maghemit überzuführen.

Pyrit, Markasit

Da Pyrit und speziell Markasit meist mit einer mehr oder minder mächtigen Verwitterungsschicht umgeben sind, mußte zur exakten Weiterbehandlung eine Trennung der Phasen vorgenommen werden (MaP3, MaP42, MaP44, MaP50, DaP1).

Pyrit läßt sich leicht von der limonitischen Rinde trennen, indem man die Erzknoten zerschlägt und die reinen Pyritbruchstücke wie auch die Fragmente der limonitischen Rinde herausucht und beide weiteren gesonderten Behandlungen zuführt. Wichtig ist diese Trennung vor allem für die spurenchemischen Untersuchungen.

Schwieriger ist die Sachlage bei den Markasiten, da hier das Sulfid nur mehr reliktartig in Limonit sitzt (DaP1(2)). Hier wurden die markasitführenden Erzknoten kurzfristig in der Scheibenschwingmühle soweit zertrümmert, daß kein zu feines Pulver entstand. Das Mahlgut wurde naß gesiebt, die Fraktion zwischen 0,063 und 0,125 mm gesammelt, das feinere Material verworfen und das gröbere einer neuerlichen Mahlung und Siebung unterworfen. Zur Weiterverarbeitung wurde es mit halbkonzentrierter heißer Salzsäure behandelt, um anhaftendes feineres Limonitmaterial aufzulösen. Der Eisensulfidanteil wird dadurch nicht verringert, da er in diesem Milieu weitgehend unlöslich ist.

Die Fraktion wurde anschließend öfters mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und zur endgültigen Anreicherung des Markasits ca. zehnmal mit dem Magnetscheider behandelt (das FeS_2 wird im Magnetfeld etwas weniger stark abgelenkt als Limonit). Die dadurch erreichte Erhöhung des Sulfidanteils auf 70–80% war für die weiteren Arbeiten (Spurenchemie und Schwefelisotopenbestimmung) ausreichend. Die vorerst geplante Anreicherung mittels „Mikroflotation“ mußte in Hinblick auf die spurenchemischen Arbeiten wieder fallen gelassen werden, da durch die diversen dispergierenden und oberflächenaktivierenden Ingredienzien eine nicht kontrollierbare Verunreinigung zu erwarten war. In den röntgendiffraktometrischen Diagrammen der Pyrite war neben den Sulfidphasen hauptsächlich Quarz, Illit und Chlorit zu registrieren.

III (1) 2: Sediment- und Nebengesteinsproben:

folgende Sedimentminerale konnten festgestellt werden:

	Calcit	CaCO_3
	Quarz	SiO_2
	Granat	hauptsächlich Almandin
	div. Glimmer	Muskovit, Biotit
Tonminerale:	Illit	$\sim \text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$
	Chlorit	$\sim (\text{Mg, Fe})_2\text{Al}(\text{SiAlO}_5)(\text{OH})_4$
	Kaolinit	$\sim \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Bauxitminerale:	Gibbsit	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
	Böhmit	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
	Alumogel	amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Sekundärminerale:	Calcit	CaCO_3
	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Aragonit	CaCO_3
	Hydromagnesit	$\text{Mg}_5((\text{OH})(\text{CO}_3)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Calcit, Quarz

sind die häufigsten Minerale in den Sedimenten und Gesteinen. Der hohe Quarzgehalt ist durch die sich zersetzenden Augensteine bedingt. Der hohe Calcitgehalt erklärt sich aus den anstehenden Kalkgesteinen.

Granat

stammt wie Muskovit und Biotit aus den Kristallinschottern. Die untersuchten Granate sind größtenteils Almandine. Ihr Anteil an den Sedimenten ist — ausgenommen einige natürliche Anreicherungsstellen (MaP20, MaP49, MöP1, MöP2) — sehr gering.

In Richtung auf die voralpinen Kalkgebiete nimmt Quarz und Granat immer mehr ab.

Tonminerale

sind die Hauptbestandteile der Karst- und Höhlensedimente.

Illit

Je nach dem Kristallisationsgrad sind die Reflexe des Illits mehr oder minder deutlich entwickelt. Nur in den verfestigten tonigen Sedimenten sind die Reflexe durch Rekristallisation schärfer ausgebildet.

Muskovit und „Muskovit-Illit“ konnten nur im Augensteinmaterial bestimmt werden.

Chlorite

sind nach Illit die häufigsten Gemeineteile der Tone. Nur in den Augensteinen dominieren sie gegenüber Illit. Wie die Illite sind die Chlorite sehr schlecht kristallisiert, bzw. schon stark zersetzt. Die charakteristischen Basisreflexe bei 14 und 7 Å, wie auch alle folgenden Reflexe sind so undeutlich, daß eine exaktere Bestimmung der Chlorite unmöglich war.

Kaolinit

konnte nur vereinzelt identifiziert werden (MaP6, MaP16). Seine spezifischen Reflexe liegen bei 7 und 3,5 Å. Da der 7 Å-Reflex durch Tempern verschwindet, konnte er vom Chlorit unterschieden werden.

Montmorillonit konnte nicht gefunden werden. Eine Verschiebung des 14 Å-Reflexes nach 17 Å, durch Behandeln mit Äthylenglycol wurde nicht beobachtet.

Bauxitminerale

In den Proben von der Dachsteinhochfläche (DaP5, DaP7) konnte nur Gibbsit identifiziert werden. Die Proben aus der Mammuthöhle (MaP6(4)) enthielten neben Gibbsit auch Böhmit.

Teil III (2): Aufbereitung

Die gepulverten Erz- und Sedimentproben bildeten, nachdem sie bei 110° C getrocknet wurden, die Ausgangssubstanz für alle weiteren chemischen Bestimmungen.

a) Für den Glühverlust wurden ca. 500 bis 1000 mg eingesetzt. Geglüht wurde bei 1000–1100° C bis Gewichtskonstanz eintrat. Für den Glühverlust wurde gerechnet: H₂O, CO₂, SO₂ und organische Substanzen.

b) Für die Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen wurden 280 g vom Glührückstand eingewogen. Die folgenden Verarbeitungsgänge werden in „III(3)“ behandelt.

c) Weitere 1000 mg der Ausgangssubstanz wurden für die CO_2 -Bestimmung bereitgestellt. In einer dafür gebauten Glasschliffapparatur mit O_2 -Gasspülung, Magnetrührer, Heizplatte und diversen Absorptionsgefäßen (CuSO_4 , H_2SO_4 , CaCl_2) wurde das durch Salzsäure freigesetzte Gesamt- CO_2 mittels Natronasbest gravimetrisch bestimmt. Das dem Dolomit zuzuordnende CO_2 wurde aus dem Essigsäureauszug der Urprobe bestimmt. Die Differenz zwischen Gesamt- CO_2 und Dolomit- CO_2 ergibt das Calcitäquivalent an Kohlendioxid.

d) 100 mg der Ausgangssubstanz wurden für die Alkalibestimmung verwendet. Die Substanz wurde einem Berzelius-Aufschluß unterworfen (Flußsäure+Schwefelsäure). Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und auf 50 ml gebracht. Die Bestimmung des Kaliums und des Natriums wurde flammenphotometrisch durchgeführt (SCHUHKNECHT & SCHINKEL 1963).

e) Für die oxidimetrische Bestimmung des Fe^{2+} wurden 200–500 mg verwendet. Wieder wurde die Probe einem Berzelius-Aufschluß unterworfen. Um eine Oxydation des Fe^{2+} zu vermeiden wurde in CO_2 -Atmosphäre abgeschlossen. Ebenso wurde auch im CO_2 -Gasstrom mit einer n/10 oder n/100 – KMnO_4 -Lsg titriert.

f) Für die spektrographischen Spurenuntersuchungen wurden 200 mg eingesetzt. Die weitere Bearbeitung wird unter ,III(4)‘ behandelt.

Teil III (3): Röntgenfluoreszenzuntersuchungen und Gesamtchemismus

Die nach III(2)b eingesetzten, gepulverten und geglühten Proben wurden nach den Vorschriften von NORRISH & HUTTON (1969) verarbeitet, röntgenspektrographisch gemessen und mit dem Korrekturprogramm „Petrdata“ (CADAJ 1972) verrechnet.

Mn und Fe	mit Au-Röhre, LiF-Kristall und SC
Ti	mit Cr-Röhre, LiF-Kristall und SC
K und Ca	mit Cr-Röhre, ADP-Kristall und FC
Mg, Al und Si	mit Cr-Röhre, KAP-Kristall und FC

Verglichen wurde mit entsprechend bereiteten und gemessenen Standards.

Zusammen mit den restlichen, auf anderen analytischen Wegen ermittelten Elementoxidgehalten wurde auf die Gesamtanalyse verrechnet. Eine Zusammenstellung der Analysen wird in Tab. III(3)1 (Taf. 12–13) gebracht. Die dort ebenfalls angeführte Mineralphasenverrechnung erfolgte nach folgendem Schema:

1. Calcit: Gesamt- CO_2 + entsprechendem CaO (es bleibt Rest-CaO) oder Gesamt-CaO (+ SrO) + entspr. CO_2 (es bleibt Rest- CO_2); bei geringem CO_2 -Überschuß wurde das CaO-Defizit mit MgO aufgefüllt, aber trotzdem dem Calcit hinzugerechnet (es bleibt Rest-MgO). In Abwesenheit von MgO wird mit FeO ergänzt (es bleibt Rest-FeO).

2. Dolomit: Gesamt-Rest- CO_2 + entspr. MgO (es bleibt Rest- MgO) + entspr. CaCO_3 , das von 1., vom Calcit, abgezogen wird.
3. Chlorit: Gesamt-Rest- MgO + Gesamt- FeO + entspr. Al_2O_3 + entspr. SiO_2 und Rest- H_2O (es bleibt Rest- Al_2O_3 , Rest- SiO_2 und Rest- H_2O).
Die Al-Si- H_2O -Verteilung wurde aus der Formel $2(\text{Mg}, \text{Fe} \cdots)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet.
4. Illit: Gesamt- K_2O + Gesamt- Na_2O (geringe Mengen) + Gesamt-Rest- CaO + entspr. Al_2O_3 + entspr. SiO_2 + entspr. H_2O (es bleibt Rest- Al_2O_3 , Rest- SiO_2 und Rest- H_2O). Die Al-Si- H_2O -Verteilung wurde aus der Formel $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet.
5. Quarz: Gesamt-Rest- SiO_2 .
6. Gibbsit, Böhmit: (für den Fall der röntgenographischen Identifikation): Gesamt-Rest- Al_2O_3 + entspr. H_2O (es bleibt Rest- H_2O).
7. Limonit (für Goethit, Hämatit, Lepidokrokit, Limonitgel): Gesamt- Fe_2O_3 (+ MnO , + TiO_2) + entspr. H_2O (es bleibt Rest- H_2O). (Verrechnung auf $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, für $x \leq 3$). Bei exakter röntgenographischer Identifikation eines einzelnen Eisenoxid- oder -Hydroxidminerals wird das entspr. „x“ eingesetzt.
8. Alumogel (für den Fall der röntgenographischen Nicht-Identifikation von Bauxitmineralen): Gesamt-Rest- Al_2O_3 + Gesamt-Rest- H_2O . (Verrechnung auf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, für $x \leq 3$; für den Fall, daß $x > 3$, wird der Überschuß als organische Substanz verrechnet).
9. Organische Substanzen: Bestimmung aus dem Restwasser und aus der CO_2 -Bestimmung des Salzsäurerückstandes der Urprobe durch Glühen.

Da die Sedimente in starker chemischer Umlagerung begriffen sind, ist eine exakte Berechnung der Mineralkomponenten unmöglich. Speziell die rechnerische Ermittlung und Auftrennung des Chlorits und des Illits konnte nur schematisch und idealisiert durchgeführt werden. Sowohl der Wassergehalt, wie auch die Verteilung der Kationen und Anionen unterliegt nur annähernd den theoretischen Formeln. Ähnliche Verhältnisse treten bei den Limoniten und bei den durchwegs röntgenamorphen Alumogelen auf. Da aber im Rechengang die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Aufnahmen berücksichtigt wurden, ist trotzdem eine größtmögliche Annäherung an die tatsächliche Mineralverteilung zu erwarten.

Zur besseren Übersicht und Differenzierung der Sedimentproben wurde für die Analysendaten die Dreiecksdarstellung nach RONOV & KHLEBNIKOVA (1957) verwendet. Die Aufteilung der Elemente im Analysendreieck erfolgte auf Grund der Überlegung, daß die Zusammensetzung der kontinentalen Tongesteine stark vom Klima abhängig ist.

Die Ursache für den unterschiedlichen Chemismus der Tongesteine in Abhängigkeit vom Klima liegt darin, daß die Tongesteine der kalten Klimazone Produkte einer erst beginnenden Verwitterung auf dem Festland darstellen, bei welcher nur die geochemisch mobilsten Elemente (Na , Ca , Mg = „CF“) zum Teil weggeführt werden. Die Zusammensetzung der Tone ist somit dem Ausgangsmaterial noch sehr verwandt. In der humiden und tropischen Klimazone herrscht dagegen eine intensive, physikalisch-chemische Verwitterung, bei der nicht nur die mobilen Elemente, sondern auch weit weniger bewegliche wie Fe („CF“) und $\text{K} + \text{Si}$ („SK“) weggeführt werden. In den Ver-

witterungsprodukten reichern sich somit die am wenigsten mobilen Elemente (Al, Ti = ,A') an. Ein extremes Beispiel für die Al-Anreicherung sind die Bauxite und Laterite.

Im Dreieck Abb. 17a, im CF-SK-A-Dreieck sind alle Analysen eingetragen. Abzüglich der Limonite und Pyrite kann man 6 Gruppen unterscheiden:

- (1): Tone (DaP11(2), DaP11(3), DaP11(4))
- (2): Mergel
- (3): Kalke und mergelige Kalke
- (4): Augensteinsedimente (Quarzrestschotter) (MaP23(1))
- (5): Augenstein- und Bohnerzkonglomerate (MaP5(1), MaP38(1))
- (6): Bauxite (DaP5(1), DaP5(2))

Bedingt durch den starken Ca- und CO₂-Umsatz in den Kalkkarstgebieten gehen die Probengruppen 1, 2 und 3 fließend ineinander über. Die Tone stellen einerseits ein Verwitterungsendglied, andererseits das Anfangsglied in der Calcifizierungsreihe der Sedimente dar. Die mit einer Diagenese zu vergleichende Entwicklung führt über Mergel bis zu schwach mergeligen Kalken. Den Hinweis, daß alle bearbeiteten Mergel, egal ob sie als lose oder verhärtete Kluftfüllung oder Höhlenraumausfüllung auftreten, auf das gleiche tonige Ausgangsmaterial zurückzuführen sind, bietet das Dreieck CF'—SK'—A' in Abb. 17b. Hier wurde das auf sekundärem Weg zugeführte CaCO₃ abgezogen und der Rest wieder auf 100% umgerechnet. Alle Kalk- und Mergelproben fallen in das Feld ,1', das, wenn es mit dem Dreieck von RONOV & KHLEBNIKOVA (1957) verglichen wird, annähernd mit dem Feld der Tongesteine des humiden und tropischen Klimabereichs zusammenfällt.

Feld ,6', die Bauxite, sind als Endprodukt einer ehemaligen intensiven tropischen Verwitterung von Oberflächensedimenten zu betrachten (Karstbauxite).

Im CF'—SK'—A'-Dreieck dominieren die eisenreichen Sedimente und Erze, da hier der Gehalt an Calcit abgerechnet wurde.

- (7): Bohnerzführende Augensteinsedimente
- (8): Bohnerze, Limonitimprägnierte Tone
- (9): Pseudomorphosen, Pyrite, Derberze, Pseudobohnerze

Das Feld ,8' stellt eine Mischung zwischen ,1' und ,9' dar. Ähnlich wie bei der Calcifizierung wird hier der Ton mit Eisenhydroxiden (Limonitgelen) — entstanden durch Abrieb und Auflösung der Pyrite und Limonite — imprägniert. Die Sedimente rücken daher, je nach dem Eisengehalt, in Richtung CF'. Die Probengruppe ,5' und ,7' stellen Zwischenstadien rezenter Bildung dar, die ja nach Art der Verarbeitung und Verwitterung nach ,1', ,2' oder ,8' wandern. Selbst ,4' und ,6', die beiden entgegengesetzten Verwitterungsendpunkte, stellen unter den heutigen Bedingungen Übergangsglieder dar, die ebenfalls unter mechanischer und chemischer Aufarbeitung in ,1', ,2' oder ,8' aufgehen.

Die chemische und spurencchemische Veränderung von Tonen im Rahmen der Verwitterung und Calcifizierung wird an Hand des Beispiels DaP11 (Probenfeld 1 im Dreieck CF—SK—A) im Kapitel III(4) behandelt; (siehe auch Abb. 23).

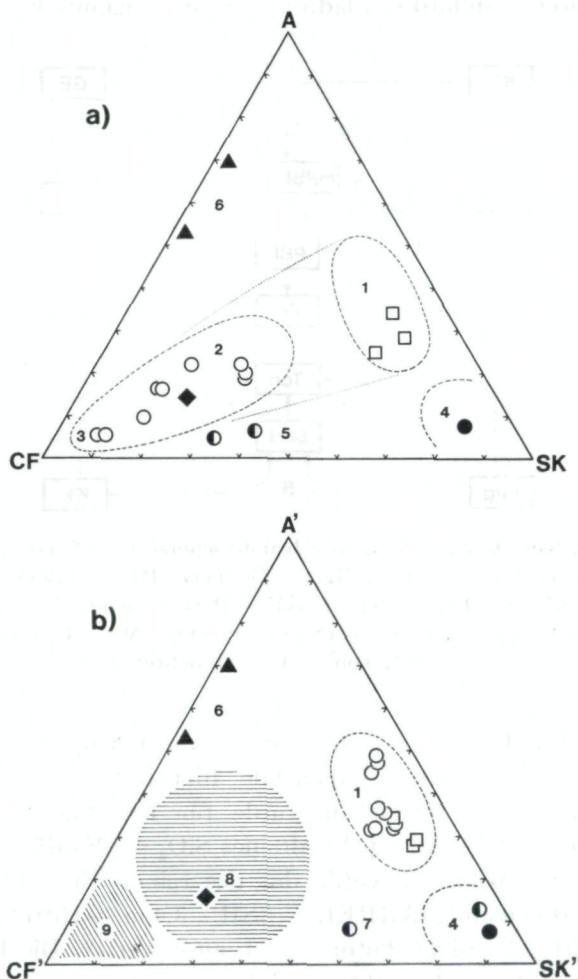


Abb. 17. Dreiecksdarstellung der Sedimentanalysen nach RONOV & KHLEBNIKOVA (1957):

a) CF = $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{SO}_3$

SK = $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O}$

A = $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

b) CF' = $\text{CaO} + \text{MgO}$ (das nicht Calcit und Dolomit entspricht) + $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$

SK' und A' sind ident mit SK und A

(Erl.: 1 = Tone, 2 = Mergel, 3 = Kalke, 4 = Augenstein- und Bohnerzkonglomerate, 5 = Augenstein- und Bohnerzsedimente, 6 = Bauxite, 7 = Bohnerzsedimente, 8 = limonitimprägnierte Tone, 9 = Fe-Erze)

Teil III (4): Spektrographische Untersuchungen und Spurencchemismus

Nach III (2) f wurden 200 mg der feinstgemahlenen und getrockneten Ausgangsprobe für die emissionsspektrographische Untersuchung eingesetzt. Das Material wurde mit 200 mg spektralreinem Kohlepulver mit einem Gehalt von 100 ppm Internstandard (Palladium) zusammengemischt.

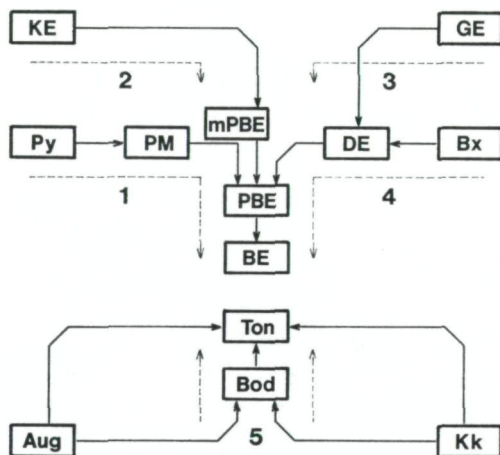


Abb. 18. Korrelationsschema der Karsteisenerze und Karstsedimente.

(Erl.: Aug = Augensteinsedimente, BE = Bohnerz, Bod = Bodensediment, Bx = Bauxit, DE = Derberz, GE = Gangerz, KE = Kristallinerz, Kk = Kalk, mPBE = magnetisches Pseudobohnerz, PBE = Pseudobohnerz, PM = Pseudomorphose, Py = Pyrit, Ton = Tonsedimente)

Eichproben im Bereich zwischen 30.000 und 0,3 ppm wurden aus Reinsubstanzen abgemischt. Um weitgehende Identität im Abbrand zwischen Probe und Standard zu erreichen wurde für Erzstandards spektralreines Fe_2O_3 , für Sedimentstandards spektralreines SiO_2 als Verdünnungsmittel verwendet. Als Bezugsspektrum wurde das des reinen Eisens benützt. Aufgenommen wurde auf einem „JARREL — ASH“, 3,4 m — Gitterspektrographen. Die Spektralplatten wurden photometrisch ausgewertet. Die Konzentrationsbestimmung und deren Korrektur erfolgte graphisch mittels Eich- bzw. Korrekturkurven.

Um einen größtmöglichen Überblick über die Spurenverteilung in Karsterzen und -sedimenten zu erlangen wurden folgende 16 Spuren- bzw. Nebenelemente untersucht: Ag, As, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Y, Zn.

Bedingt durch die Vielfalt der Faktoren, die bei der Karsterzbildung und -zersetzung mitwirken, sind die Ergebnisse der Spurenuntersuchungen sehr uneinheitlich und stark schwankend (als Beeinflussungsfaktoren für Erz und Sediment können folgende Komponenten aufgezählt werden: die Art des an-

stehenden Kalkes, der Fremdgesteine (Augensteine), des Sediments, der Verwitterung, des Klimas, der Vegetation, usw.). Trotzdem ließen sich unter Berücksichtigung dieser Beeinflussungsfaktoren und Bildungsumstände charakteristische Zusammenhänge und geochemische Zuordnungen herausarbeiten. Die Durchschnittswerte der Spurenuntersuchungen sind in Tab. III (4) 1, die Einzelwerte in SEEMANN (1973) zusammengefaßt.

Um einen besseren Überblick zu gewährleisten, wurde sowohl bei den Erzen, als auch bei den Sedimenten nach II (1) und II (2) eine Gruppeneinteilung nach makroskopischen Erscheinungsformen und Fundumständen vorgenommen. Diese wird nun mit den in Abb. 18 dargestellten genetischen Zusammenhängen erweitert.

Entsprechend können folgende 9 Karsterztypen und 4 Karstsedimenttypen unterschieden werden:

a) 4 Ausgangserztypen: („Primäre Erze“)

„KE“	: Kristallinerze („Fremderze“)	(zählt zu den PBE)
„GE“	: Gangerze	(zählt zu den DE)
„Bx“	: Bauxite	(zählt zu den DE)
„Py“	: Pyrite (+Markasite)	(Mittelstellung zwischen Ausgangs- u. Folgeerz)

b) 5 Folge- bzw. Übergangsstadien: („Sekundäre Erze“)

„PM“	: Pseudomorphosen
„PBE“	: Pseudobohnnerze
„mPBE“	: magnetische Pseudobohnnerze
„DE“	: Derberze (generell)
„BE“	: Bohnnerze (als Endstadium)

c) 2 Ausgangssedimente: („Primäre Sedimente“)

„Kk“	: Kalk (generell)
„Aug“	: Augensteinmaterial (Fremdgestein)

d) 2 Folge- bzw. Übergangssedimente: („Sekundäre Sedimente“)

„Bod“	: Bodenmaterial
„Ton“	: Tonmaterial (generell); (als Endstadium)

Derselben Gruppeneinteilung unterliegen die in Abb. 19 gezeigten Histogramme, welche die Häufigkeitsverteilung der Elemente im ppm-Bereich wiedergeben. Hier fällt speziell die starke Streuung und uneinheitliche Verteilung der Werte innerhalb einzelner Gruppen auf. Diese Art der Darstellung läßt jedenfalls die Tendenz erkennen; einerseits, daß sich auf dem Weg vom Pyrit als Ausgangssubstanz zu den Folgeprodukten PM, PBE und BE das Maximum der Spurenverteilung zu den höheren ppm-Werten verschiebt; (Weg 1' in Abb. 18). Andererseits verschiebt sich das Maximum, bzw. der Durchschnittswert der Spurenverteilung in Richtung geringerer ppm-Werte, wenn die Entwicklung auf dem Weg von den GE, KE und Bx als Ausgangs-

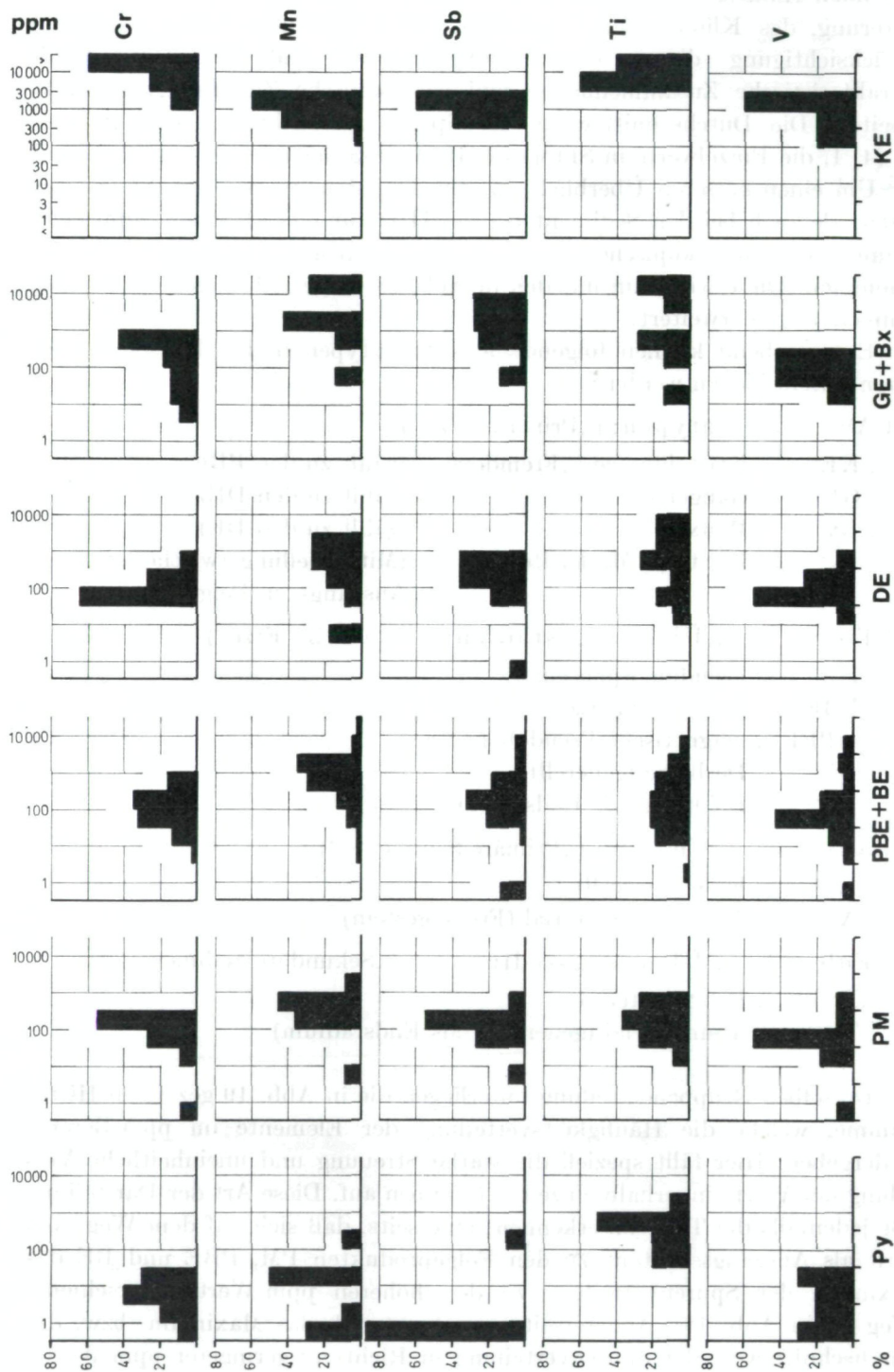


Abb. 19a. Häufigkeitsverteilung der Spurenelemente im ppm-Bereich, innerhalb der Erz- und Sedimentgruppen

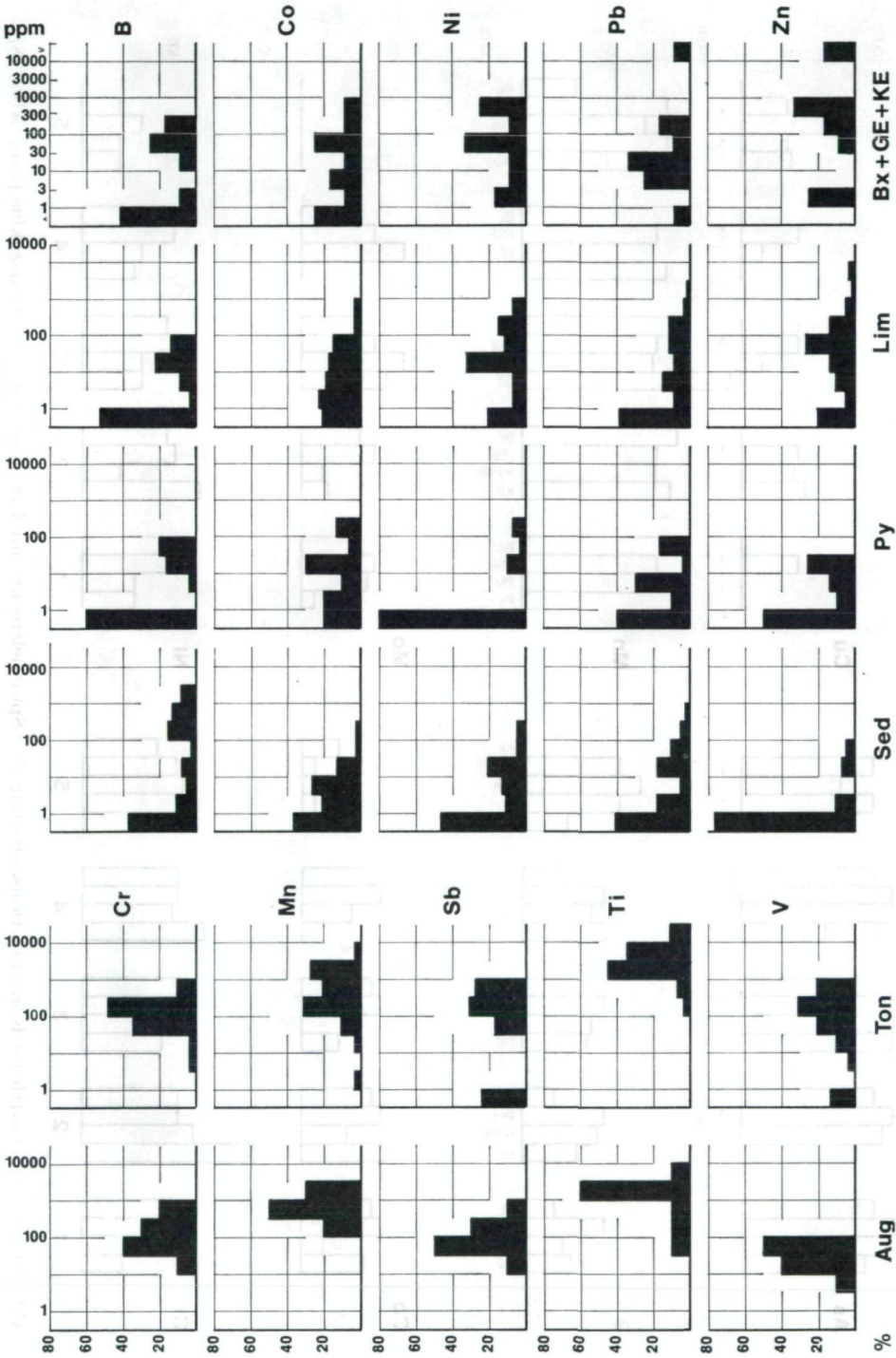


Abb. 19b. Häufigkeitsverteilung der Spurenelemente im ppm-Bereich, innerhalb der Erz- und Sedimentgruppen

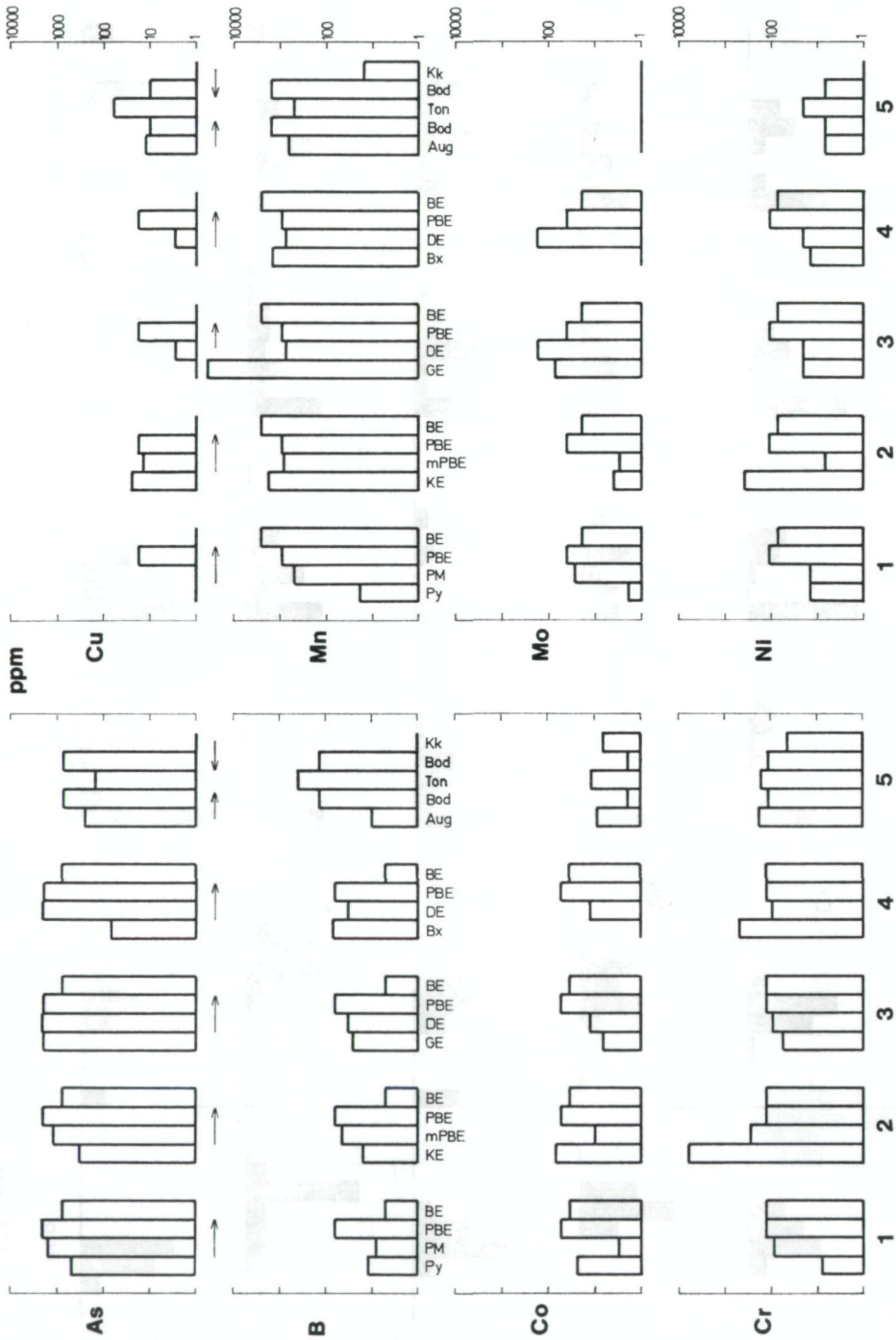


Abb. 20a. Durchschnittliche Konzentrationsänderung der Spurenelemente im Erz- und Sedimentationszyklus (nach Abb. 18)

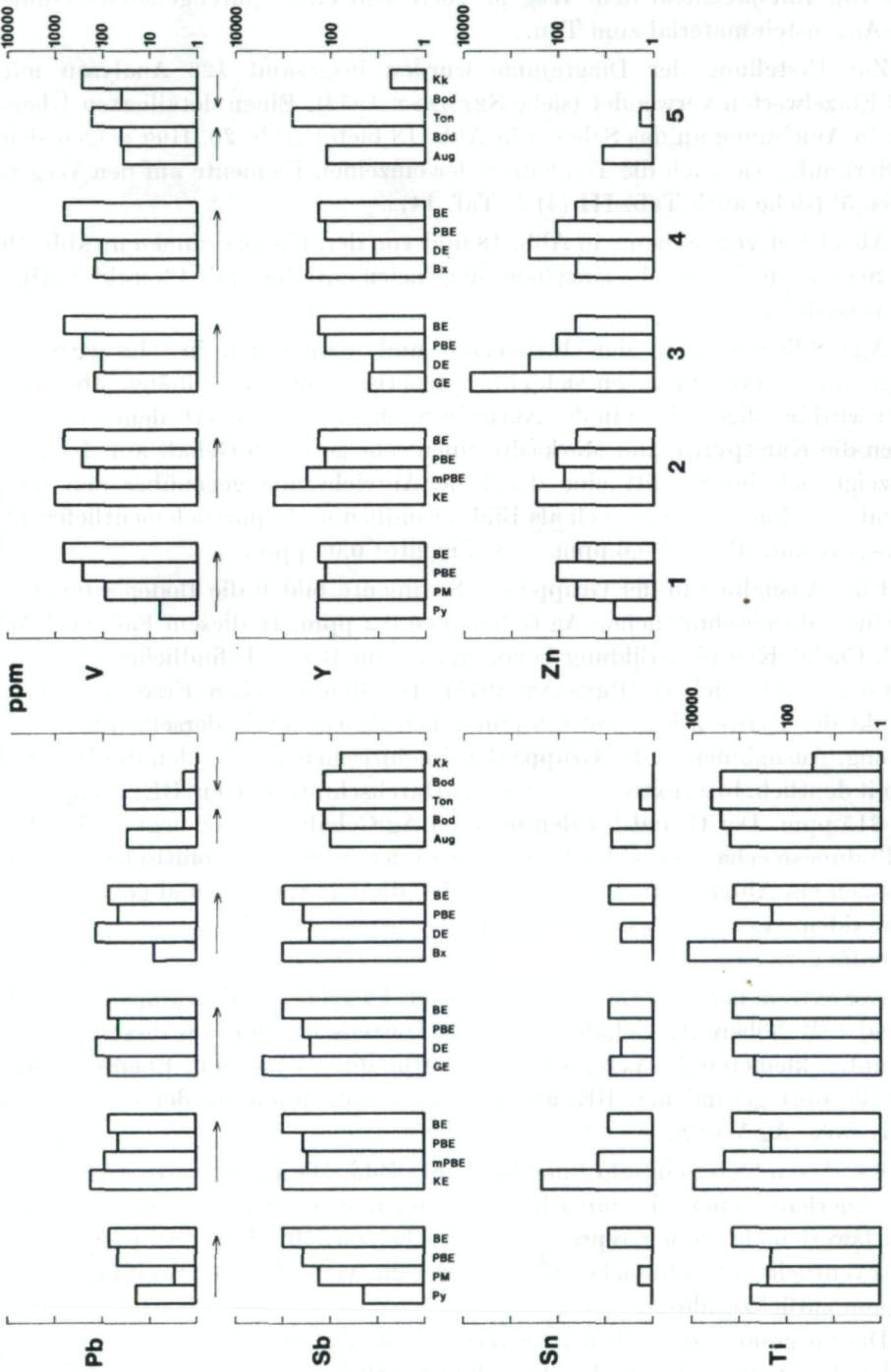


Abb. 20b. Durchschnittliche Konzentrationsänderung der Spurenelemente im Erz- und Sedimentationszyklus (nach Abb. 18)

substanzen über die DE zu den BE betrachtet wird (Weg ,2', ,3' und ,4' in Abb. 18). Entsprechend dem Weg ,5' zeigt sich eine Spurengehaltszunahme vom Augensteinmaterial zum Ton.

Zur Erstellung der Diagramme wurden insgesamt 126 Analysen mit 2016 Einzelwerten verwendet (siehe SEEMANN 1973). Einen detaillierten Überblick in Anlehnung an das Schema in Abb. 18 bietet Abb. 20. Hier zeigen sich die Herkunft, wie auch die Tendenzen der einzelnen Elemente auf den Wegen ,1' bis ,5' (siehe auch Tab. III (4) 1, Taf. 14).

Abgeleitet vom Schema in Abb. 18 und von den Histogrammen in Abb. 19 und 20 ergeben sich für die einzelnen Spurenelemente folgende Charakteristika und Verteilungsbilder:

Ag: Silber tritt in den Karsterzen und Sedimenten in sehr geringen Mengen auf, trotzdem lassen sich einige genetische Zusammenhänge ableiten. Silber wird im allgemeinen in der Natur in Sulfiden angereichert, dem entgegen weisen die Karstpyrite und Markasite einen sehr geringen Gehalt auf. Immerhin zeigt sich im Schnitt eine deutliche Anreicherung gegenüber den umgebenden Sedimenten, die auch als Bildungsmilieu und Spurenelementlieferant anzusehen sind. Pyrite: 0,6 ppm — Sedimente: 0,05 ppm.

Eine Ausnahme in der Gruppe der Sedimente bilden die Bodensedimente mit einem durchschnittlichen Ag-Gehalt von 0,2 ppm. In diesem Fall wird Ag durch Chelat-Komplex-Bildung bevorzugt an im Boden befindlichen Humussubstanzen angereichert (PRESENT 1971). Die limonitischen Erze als Folgeprodukt der Pyrite zeigen mit 0,8 ppm einen Ag-Gehalt in derselben Größenordnung. Ausnahmen in der Gruppe der limonitischen Erze bilden die BE und GE mit deutlich, bzw. extrem höheren Ag-Durchschnittswerten. BE: 5,7 ppm — GE: 315 ppm. Der Grund für den höheren Ag-Gehalt der BE liegt in der Art des Bildungsmechanismus. Im Gegensatz zu den anderen limonitischen Erzen, bei denen ein Abbau stattfindet, bilden sich die BE aus kolloidal gelösten Fe-Hydroxiden. Letztere wirken durch ihre große Oberfläche adsorptiv als Spurenfänger.

Der extrem hohe Ag-Gehalt einzelner GE ist größtenteils regional bedingt. So sind z. B. höhere Ag-Gehalte in GE des Dürrensteins mit aus diesem Raum bekannten kleineren Ag-Vererzungen in Verbindung zu setzen. Ebenso zeigen auch die dort gefundenen BE, als mittelbare Folgeprodukte der GE, immer relativ hohe Ag-Werte.

As: Arsen bietet ein sehr uneinheitliches Bild. Die Einzelwerte schwanken auch innerhalb genetisch einheitlicher Gruppen sehr stark, was einen Durchschnittswert nicht immer repräsentativ erscheinen läßt. Diese Schwankungen sind eventuell auf zahlreiche, aber lokal sehr verschiedene Beeinflussungsfaktoren zurückzuführen.

Die im gesamten gesehenen unverhältnismäßig hohen As-Gehalte zeigen bei den Erzen im Schnitt aber trotzdem deutlich höhere Werte als bei den Sedimenten: Erze: 1660 ppm — Sedimente: 250 ppm.

Die höchsten As-Anreicherungen bei den Sedimenten sind im Bodenbereich mit durchschnittlich 990 ppm zu finden. Dieser ebenfalls sehr hohe Wert ist wahrscheinlich auf den speziellen Typus des eisenreichen Karst-Reliktbodens zurückzuführen. Arsen wurde hier, ähnlich dem Phosphat, über den pflanzlichen und tierischen Kreislauf konzentriert und von den z. T. amorphen Fe-Hydroxiden im Boden gebunden. Im Gegensatz dazu weisen ca. 80% aller normalen Böden bloß As-Werte unter 10 ppm auf (WILLIAMS & WHETSTONE 1940). Pyrit als Neubildung in den Sedimenten weist gegenüber deren As-Durchschnittswerten eine Anreicherung mit 560 ppm auf. Der As-Gehalt steigert sich im Ablauf der Verwitterung über die PM, DE zu den PBE bis auf durchschnittlich 2400 ppm. Eine derart hohe Anreicherung liegt eventuell darin begründet, daß neugebildete, oberflächenreiche Fe-Hydroxide größere Mengen an Arsenat adsorptiv binden können. Entsprechend sollte beim BE, als Ablagerung aus kolloidalen Lösungen, der höchste As-Gehalt zu erwarten sein. Mit durchschnittlich 850 ppm ist jedoch eine deutliche Abnahme gegenüber den limonitischen Folgeprodukten der Sulfiderze zu verzeichnen. „Primäre Erze“, wie die KE, aber auch die Bauxite weisen deutlich weniger As auf: KE: 70 ppm — Bx: 10 ppm.

B: Bor ist mit einem durchschnittlichen Gehalt von 220 ppm hauptsächlich in den Sedimenten angereichert. Speziell die feinkörnigen Relikt-sedimente (Ton, Bodenmaterial, aber auch Bauxit) sind Ausgangs- und Endpunkt dieses Elements im Karstsedimentationskreislauf (nach SCHROLL & SAUER (1964) ist der hohe B-Gehalt zusammen mit den hohen Cr, Y, Ti — Werten typisch für Karstbauxite oder Lateritbauxite, die sich von Tongesteinen ableiten). Die Anreicherung des Bors findet hauptsächlich bei den feinkörnigen Sedimenten, bei den Tonen und Mergeln statt, die einen entsprechend hohen Anteil an Tonmineralien, speziell Illit, aufweisen (HARDER 1958, BROCKAMP 1973).

Im Karstmilieu weisen die Tone und Mergel einen durchschnittlichen Gehalt von 370 ppm auf. Im Vergleich dazu haben die grobkörnigen Augensteine und Sande nur einen Gehalt von ca. 9 ppm B. Verglichen mit den Sedimenten ist der durchschnittliche B-Gehalt der Erze mit 38 ppm sehr gering und im wesentlichen von der Menge der eingeschlossenen Sedimente (Tonmineralien) abhängig.

Co: Kobalt tritt in geringeren Mengen auf. Als Ausgangspunkt kommen hauptsächlich die DE und KE, in geringerem Maße auch die Augenstein-sedimente und die roten, mergeligen Kalke in Frage. Im Karstvererzungskreislauf wird Co hauptsächlich in den Pyriten, wie auch in den BE angereichert (Pyrit: 24 ppm, BE: 35 ppm). Auf dem Weg der Verwitterung der Pyrite zu den PM nimmt der Co-Gehalt (im Gegensatz zu Ni) deutlich ab, um bei den PBE und BE wieder zuzunehmen (PM: 2,5 ppm — PBE: 58 ppm) (siehe auch Abb. 21).

Cr: Chrom ist neben Mn und Ti eines der häufigsten und praktisch immer vertretenen Elemente in Erz und Sediment. Bezüglich Herkunft kommen

hauptsächlich die KE und Bx, in geringerem Maße die Aug, z. T. auch die roten Kalke in Frage. Spezielle Anreicherungen des Cr treten kaum auf. Sedimente, wie auch die sekundären Limonite, haben ähnliche Gehalte. Bei der Pyritbildung wird Cr kaum aufgenommen. Pyrit: 8,4 ppm Cr. Cr-Gesamtdurchschnitt: Erz: 580 ppm — Sediment: 150 ppm.

Im Karstsystem zeigt das Cr ein geochemisch ähnliches Verhalten wie Ti. Mit Ausnahme der „primären Erze“ GE und KE zeigen auch Mn und Sb dem Cr ähnliche Verhaltensweisen. Siehe Abb. 21, 22 und 23.

Cu: Kupfer zählt wie Ag zu den nur in sehr geringen Mengen aufscheinenden Spurenelementen im Karstbereich. Als Ausgangsmaterial innerhalb der primären Erze sind die GE (durchschnittlich 500 ppm) und in geringerem Maße die KE (30 ppm) anzusehen. Bei den sekundären Erzen weisen allein die PBE einen etwas erhöhten Durchschnittsgehalt auf. Im Pyrit ist Cu nur mit durchschnittlich 1,4 ppm enthalten. Im Vergleich dazu besitzen die umgebenden Sedimente, speziell die feinkörnigen, mit ca. 62 ppm wesentlich höhere Gehalte. Cu-Gesamtdurchschnitt: Erz: 34 ppm — Sediment: 37 ppm.

Mn: Mangan ist neben Cr und Ti eines der häufigsten „Spurenelemente“, das den Gehalten nach bereits zu den Nebenmengen zu zählen ist. Mn-Durchschnittsgehalt: Erz: 2760 ppm — Sediment: 640 ppm. Bei den primären Erzen zeigen hauptsächlich die GE, mit 27600 ppm ein Maximum. Bei den sekundären limonitischen Erzen ist wie bei Cr der Spurengehalt annähernd gleichmäßig verteilt. Allein die BE (2800 ppm) weisen etwas höhere Werte auf.

In den Pyriten finden sich nur geringfügige Mn-Gehalte mit durchschnittlich 19 ppm.

Auch bei den Sedimenten ist eine gleichmäßige Verteilung zu beobachten. Auffällige Anreicherungen sind nur in den Bodenmaterialien mit 1650 ppm und bei den roten Kalken mit 160 ppm festzustellen.

Mo: Molybdän ist in den Karsterzen und speziell in den Karstsedimenten nur in geringen Konzentrationen vertreten. Durchschnittsgehalte der Erze: 51 ppm — der Sedimente: 0,4 ppm. Im Rahmen der limonitischen Erze finden sich nur bei den GE (72 ppm) und bei den DE (180 ppm) Mo-Anreicherungen. In geringerem Maße weisen auch noch die weiteren Folgeprodukte, die PBE (52 ppm) und die BE (19 ppm), erhöhte Werte auf. Von den Pyriten wird nur wenig Mo aufgenommen (2,5 ppm), was mit den sehr geringen Mo-Gehalten in sämtlichen Karstsedimenten zusammenhängt. Den höchsten Mo-Wert liefern hier die kristallinen Augensteinsedimente mit 0,8 ppm.

Ni: Nickel tritt wie Co in geringeren Mengen auf. Gesamtdurchschnitt: Erz: 86 ppm — Sediment: 14 ppm. Bei den limonitischen Erzen, mit Ausnahme der GE, überwiegt Ni leicht gegenüber dem Co: das Ni/Co-Verhältnis weist einen Durchschnittswert von 3 auf. Ein markanter Unterschied zeigt sich bei den Pyriten, hier überwiegt das Co; $\text{Ni/Co} \leq 1$ (durchschnittlich: 0,6). Auch die feinkörnigen Sedimente bieten ähnliche Verhältnisse. Die grünen Tone und Mergel besitzen ein durchschnittliches Ni : Co-Verhältnis von 0,5; die roten, braunen und gelben Sedimente eines von 2,4. Nach KREJČI—GRAF

(1966) und ERNST (1970) sind vorwiegend die wechselnden Eh-Bedingungen für die Änderungen des Ni/Co-Verhältnisses verantwortlich. Die Grenze (Eh = 0) liegt in diesem Fall bei Ni/Co = 1. Proben aus reduzierendem Milieu weisen dabei Werte unter 1, Proben aus oxydierendem Milieu über 1 auf.

Bei den primären Erzen erreichen speziell die KE mit 690 ppm relativ hohe Ni-Werte. Auf dem Weg der Limonitisierung über den PM zu den PBE und BE zeigt sich eine deutliche Zunahme des Ni-Gehaltes (Abb. 21). Mit durchschnittlich 21 ppm Ni weisen die Muttersedimente der Pyrite einen ähnlichen Gehalt wie die Sulfide auf. Alle anderen Karstsedimente liefern Werte unter 10 ppm.

Pb: Blei zeigt stark unterschiedliche Werte. Als Herkunft kommen hauptsächlich die KE und die GE in Frage. Angereichert wird Pb in tonigen Sedimenten und in sulfidischen Erzen (Py). Bei der Oxydation des FeS_2 und bei der Bildung der PM tritt eine starke Abnahme im Bleigehalt auf. Bei fortschreitender Verwitterung nimmt er hingegen wieder zu (Abb. 21). Im geochemischen Verhalten ähnelt es dem Sn und Zn. Pb-Gesamtdurchschnitt: Erz: 430 ppm — Sediment: 26 ppm; durchschnittliche Pb-Gehalte: in Pyrit: 20 ppm, in PM: 3 ppm, in BE: 75 ppm und in GE: 7560 ppm.

Sb: Antimon ist unverhältnismäßig stark angereichert. Gesamtdurchschnitt: Erz: 530 ppm — Sediment: 156 ppm (herkömmliche Sedimente weisen kaum Werte über 10 ppm auf). Die Verteilung des Sb ähnelt in diesem Fall stark der des Cr und des Mn (Abb. 21). Hohe Sb-Anreicherungen treten im Bereich der primären Erze hauptsächlich bei den GE, KE und Bx auf.

Pyrite beinhalten durchschnittlich 22 ppm Sb. Der Gehalt nimmt deutlich bis zu den BE mit 1100 ppm zu. Dies ist eventuell auf ein dem As ähnliches Verhalten in bezug auf Adsorption an frisch gebildeten Limonitgelen zurückzuführen. Die Karstsedimente weisen eine gleichmäßige Sb-Verteilung auf.

Sn: Zinn ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Gesamtdurchschnitt: Erz: 27 ppm — Sediment: 2,8 ppm. Unter Ausklammerung der primären Erze weisen limonitische Folgeprodukte nur 16 ppm Sn auf. Als Ausgangsmaterial erscheinen hauptsächlich die GE mit 160 ppm und die KE mit 185 ppm. Außer den mPBE zeigen die BE als Endglied der Verwitterungsreihe von den Pyriten über die PM zu den BE den höchsten Gehalt mit 9 ppm. In den Pyriten ist kein Sn nachweisbar. Im Bereich der Sedimente liefern die Augensteinmaterialien, als kristallines Rückstandssediment, auf Grund eingeschlossener KE den höchsten Sn-Durchschnittsgehalt mit 8 ppm.

Ti: Titan tritt bereits als Nebenmenge auf. Speziell in den KE und Bx überschreitet der Ti-Gehalt bereits die 1%-Grenze. Diese beiden Komponenten kommen auch als dominierende Ti-Lieferanten in Frage: Bx: 13000 ppm; KE: 10000 ppm. Gesamtdurchschnitt: Erz: 1700 ppm — Sediment: 2900 ppm. In den Sedimenten wird Ti hauptsächlich in den feinkörnigen Materialien, in den Tonen und Mergeln angereichert (4200 ppm). Selbst die Fe- und tonreichen Kalke weisen einen relativ hohen Ti-Durchschnittsgehalt von 28 ppm auf. Der auffällig hohe Ti-Gehalt in diesen Fe- und tonreichen Sedimenten resultiert

aus den Eigenschaften des Ti^{4+} bevorzugt Al^{3+} (siehe z. B. Bauxit) und Fe^{3+} zu ersetzen.

Bei den sekundären Karsterzen fällt speziell der ungewöhnlich hohe Ti-Gehalt in den Pyriten mit 590 ppm auf. Da sich das Sulfid in den feinkörnigen und Ti-reichen Sedimenten bildet, schließt es bis zu 50% der Matrix in den Kristallverband ein (Taf. 3, Abb. 28). Bei Vergleichen mit den Einzelproben zeigen auch diejenigen mit den meisten Sedimenteinschlüssen die höchsten Ti-Werte (MaP42(2) mit 2300 ppm Ti), im Vergleich dazu besitzen reine Pyrite nur sehr wenig: z. B. MaP3(3) mit 60 ppm.

Entsprechend ist auch der Ti-Gehalt in den limonitischen Erzen der Verwitterungsabfolge zum großen Teil auch von der Menge an Sedimentverunreinigungen abhängig. So enthalten z. B. die tonreichen BE einen durchschnittlichen Ti-Gehalt von 1500 ppm.

V: Vanadium ist überwiegend in den Erzen, in geringerem Maße in den Sedimenten vertreten. Gesamtdurchschnitt: Erz: 710 ppm — Sediment: 150 ppm. Als Haupt-Vanadiumlieferant sind die KE mit durchschnittlich 1870 ppm V zu betrachten. Im sedimentären Bereich weisen die Kalke mit 330 ppm einen relativ hohen V-Anteil auf.

Pyrit zeigt mit 6 ppm nur einen geringen V-Gehalt an. Im Lauf der Verwitterung nimmt die Konzentration bis zu den Endprodukten, den PBE und den BE deutlich zu: PBE 280 ppm, BE 710 ppm V. Im sedimentären Zyklus nimmt der V-Gehalt entsprechend von den grobkörnigen, weniger verwitterten Ablagerungen zu den feinkörnigen zu: Augensteine: 40 ppm — Tone, Mergel: 190 ppm V. In der Verteilung ähnelt es dem Cr und Ti sowie auch dem Mn und Sb.

Y: Yttrium wird ähnlich dem Ti eher in den Sedimenten als in den Erzen angereichert. Gesamtdurchschnitt: Erz: 250 ppm — Sediment: 400 ppm. Sowie beim Ti haben die tonreichen Sedimente die höchsten Y-Gehalte (durchschnittlich 690 ppm). Auch die mergeligen Kalke weisen mit durchschnittlich 6,3 ppm relativ hohe Werte auf.

Die ungewöhnliche Y-Anreicherung mit 200 ppm in den Pyriten erklärt sich so wie beim Ti durch die große Menge von eingeschlossenen Sedimenten. Die an den Pyrit anschließende Folge der limonitischen Karsterze von den PM bis zu den BE weisen auch im Vergleich zum Pyrit einen auffallend gleichbleibenden Durchschnittswert zwischen 150 und 200 ppm auf. Im Ablauf der Verwitterung dürfte hier nicht so eine starke Konzentrationsveränderung stattfinden wie beim Ti.

Die mit Abstand Y-reichsten Ausgangserze sind die KE mit durchschnittlich 2100 ppm. Auch die Bauxite besitzen einen etwas erhöhten Y-Gehalt im Ausmaß von 370 ppm. Im Bereich der Ausgangserze ist die Y-Verteilung auch dem Cr sehr ähnlich.

Zn: Zink ist in den bearbeiteten gängigen Sedimenten und Erzen nur in geringen Mengen vertreten. Gesamtdurchschnitt: Erz (ohne GE und KE):

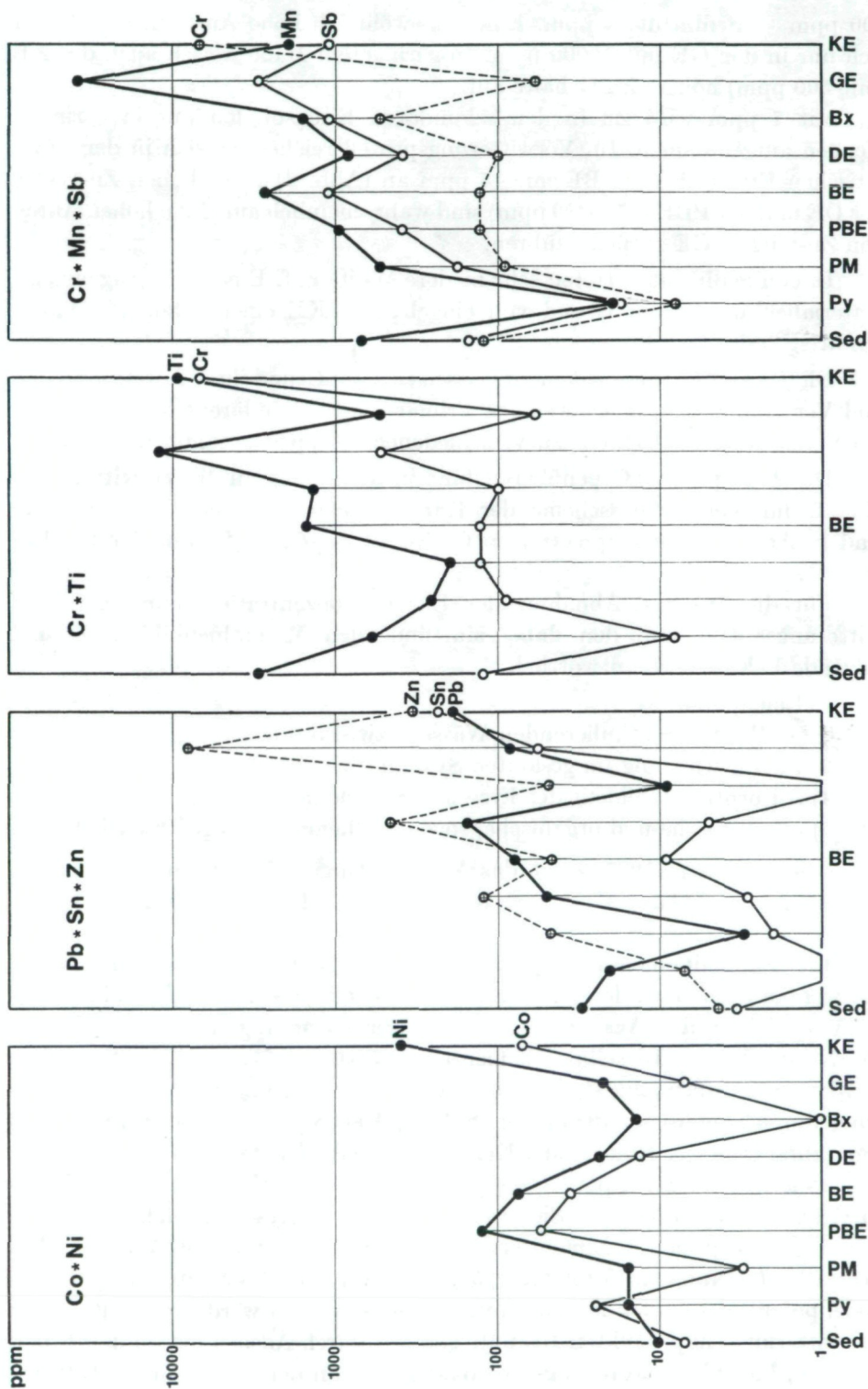


Abb. 21. Einzelne Spurenelementkorrelationen zwischen den Sedimenten und den einzelnen Erztypen.

190 ppm — Sediment: 4 ppm. Eine ungewöhnlich hohe Anreicherung findet sich nur in den GE mit 19000 ppm. In geringerem Maße weisen auch die KE (mit 500 ppm) höhere Zn-Gehalte auf.

Mit 7 ppm wird Zn in den sekundären Eisensulfiden nur in geringen Mengen aufgenommen. Im Verwitterungsprozeß reichert es sich in den limonitischen Erzen bis zum BE mit 45 ppm an (Abb. 21). Die hohen Zn-Werte der DE und der PBE (450, 280 ppm) sind wahrscheinlich auf einen hohen Anteil von Zn-reichen GE zurückzuführen.

In den Sedimenten treten sehr niedere Werte auf. Einzig die Augensteinmaterialien weisen auf Grund von eingebauten KE einen erhöhten Durchschnittsgehalt von 12 ppm auf.

Die genannten Spurenelemente lassen sich auf Grund ihrer Anreicherungen und Verarmungen in den jeweiligen Primär- und Sekundärerzen sowie in den entsprechenden Sedimenten zu verschiedenen Gruppen zusammenfassen.

Durch graphische Gegenüberstellung in Anlehnung an die Verwitterungsabläufe im Korrelationsschema der Karsteisenerze und der Karstsedimente sind in Abb. 21 die Gruppierungen Co/Ni, Pb/Sn/Zn, Cr/Ti und Mn/Sb dargestellt.

Für die Zu- und Abnahme der Elementkonzentrationen im Karstverwitterungsablauf und den dabei stattfindenden Mineralneubildungen sind folgende Faktoren verantwortlich:

- 1) Ionenpotential
- 2) ph-Wert der zirkulierenden Wässer bzw. Lösungen
- 3) Eh-Entwicklung im gesamten System
- 4) Adsorptionsfähigkeit der Erze und Sedimente
- 5) anorganische und organische, sowie biochemische Begleitreaktionen

GOLDSCHMIDT (1937) sieht das Verwitterungsverhalten chemischer Elemente u. a. in Abhängigkeit vom Ionenpotential (I = Ladung durch Ionenradius).

Elemente mit einem Ionenpotential unter 3 bilden wasserlösliche Kationen. Sie werden deshalb in den sekundären Karsterzen (PM, PBE, BE) nicht oder im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien nur gering angereichert (z. B.: Ag, Cu, Ni, Pb, Y, Zn). Dieselben Elemente (ergänzt mit Ba, Ca, Mg, Sr, Fe \cdots) werden verhältnismäßig stark in den Tonsedimenten angereichert (Anreicherung durch chemische Ausfällung (Sulfide, Karbonate etc.) oder durch Eindampfung (Sulfate, Halogenide, Karbonate, etc.)). Die zweite Elementgruppe liegt zwischen den Ionenpotentialen $I = 3$ und $I = 12$. Es sind die Hydrolysat- bzw. amphoteren Elemente. Sie werden durch Hydrolyse ausgefällt. Elemente von 3 bis 9,5 speziell in Limoniten angereichert; die von 3,5 bis 7,5 speziell in Bauxiten (GORDON & MURATA 1952, SAUER 1965). Elemente mit höheren Ionenpotentialen bilden lösliche Anionenkomplexe und werden deshalb in den Verwitterungsendprodukten BE und Ton nur durch Adsorption an den Limonitgelen, kolloidal gelösten Fe-Hydroxiden und an den feinkörnigen Tonsedi-

menten aufgenommen (As, B, Cr, P, Sb, V, ...). Anreicherungen führen hier z. T. auch über den biogenen Kreislauf (C, N, P, S, ...).

Die Adsorptionsfläche eines Sediments oder eines Erzes ist abhängig von dessen Oberfläche und damit auch von dessen Korngröße.

Bei Annahme einer Einheitsoberfläche ($f = 1$) mit gegebenem Korndurchmesser (in Abb. 22 ist $r = 16$ mm) verdoppelt sich bei konstantem Volumen und entsprechend mehreren Körnern die Oberfläche auf $f = 2$, wenn der Korndurchmesser auf die Hälfte reduziert wird ($r = 8$ mm). Die Zunahme der Oberfläche ist in Abb. 22 mit „ $+\triangle\bigcirc$ “ bezeichnet. „ $+\triangle\bigcirc$ “ stellt im doppellogarithmischen Diagramm eine in Richtung der kleinen Korngrößen steil ansteigende Gerade dar. Um über den Wirkungsanteil der Oberflächenadsorption in der Veränderung des Spurenhaushaltes bei der Verwitterung der Erze Aufschluß zu bekommen, wurden drei Bohnerzsedimente nach Korngrößen spurencchemisch untersucht und die Werte in die Diagramme in Abb. 22 eingetragen. Die drei Proben sind BE- bzw. PBE-Sedimente aus aktiven Bachgerinnen der Mammothöhle (MaP1, MaP3, MaP39). Die Spurengehalte werden auf den reinen Erzgehalt der Sedimente umgerechnet (Die Werte sind den Korngrößendiagrammen in Abb. 25 zu entnehmen).

Vier charakteristische Elemente (Cr, Mn, Sb, Ti) sowie die Summe aller bearbeiteten 16 Spurenelemente („ Σ “) wurden in Diagramme in Abb. 22 eingetragen. Bei allen drei Proben zeigt der Verlauf der Spurengehaltszunahmekurve eine auffallende Parallelität zu der der Kornoberflächenzunahme („ $+\triangle\bigcirc$ “). Speziell die Summenkurve („ Σ “) hat, mit Ausnahme von MaP1, eine sehr ähnliche Neigung wie „ $+\triangle\bigcirc$ “. Die noch stärkere Spurenkonzentrationssteigerung bei den Korngrößen unter 0,5 mm ist dadurch zu erklären, daß in diesen Bereichen der Gehalt an den spurenreichen Kristallinerzen steigt (siehe Abb. 26).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Spurensorption gegenüber der chemischen Adsorption oder Ausfällung bei weitem überwiegt. Ein geringes, aber laufendes Angebot an zu adsorbierenden Elementen liefert indirekt die Sedimente und die primären Erze und direkt die Karstwässer. Der Großteil der in den Proben MaP1, MaP3 und MaP39 behandelten PBE ist aus den sehr spurenarmen Karstpyriten herzuleiten (Weg 1': $\text{Py} \rightarrow \text{PM} \rightarrow \text{PBE} \rightarrow \text{BE}$). Darum kommt hier der Effekt der kontinuierlichen Spurenzunahme recht deutlich zum Ausdruck. In den anderen Fällen, in denen als Ausgangserze die mit Spurenelementen stark angereicherten GE, KE oder Bx auftreten, wäre dieser Effekt nur undeutlich, bzw. nicht zu beobachten, da der Gehalt im Erz so hoch ist, daß der geringe Spurenzuwachs nicht ins Gewicht fällt. Der Gehalt ist in manchen Fällen so hoch, daß er bei der Verwitterung abgebaut wird (As, z. T. Ti, Mn, Cr). In der Folge kann man von einem „Gleichgewichtszustand“ sprechen, der am ehesten im BE, zwischen der Spurenaufnahme aus der Matrix (primäre Erze, Sediment, Wässer) und der Spurenableitung an die Matrix, erreicht wird. Im Bereich der Sedimente stellt der Ton ein ähnliches, sich im „Spurengleichgewicht“ befindliches Endglied dar (siehe auch Abb. 24).

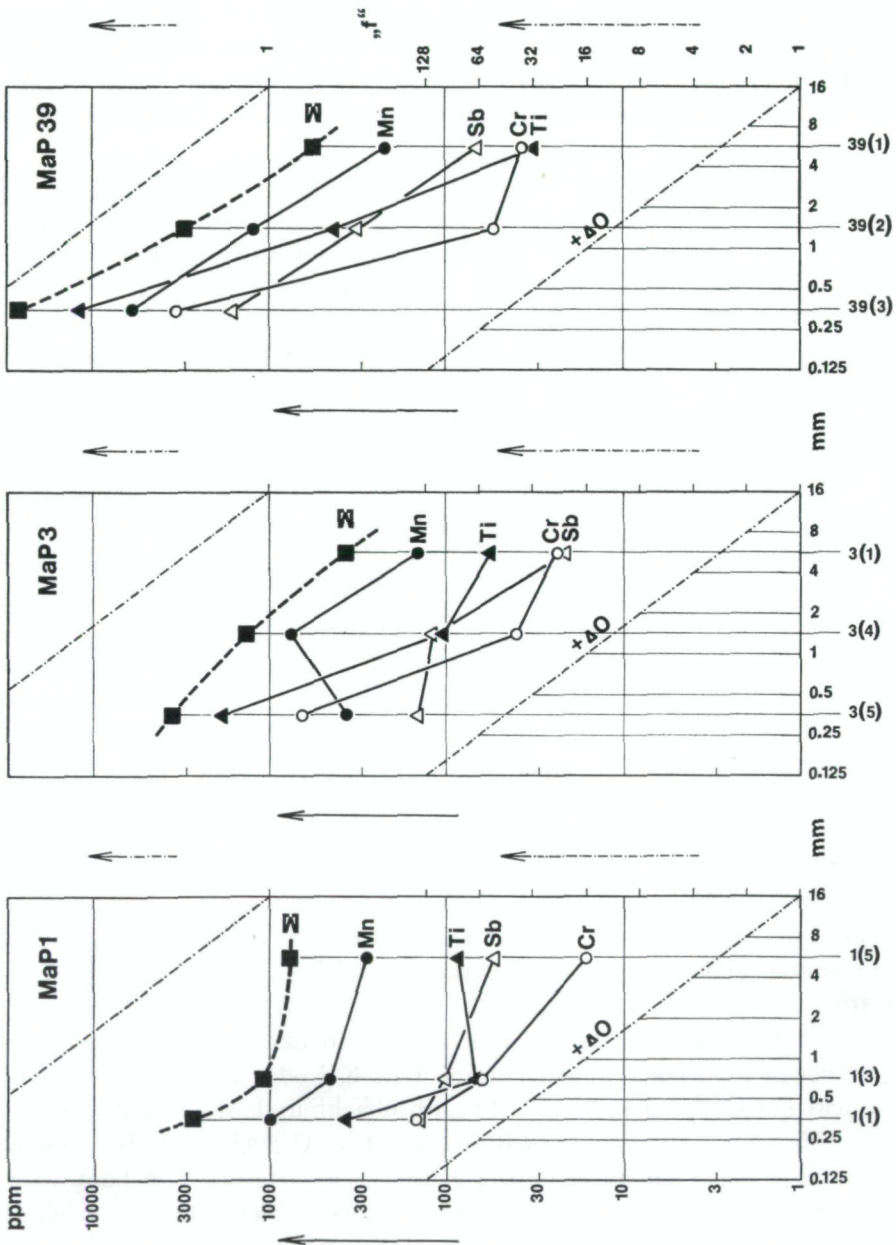


Abb. 22. Abhängigkeit des Spurenelementgehaltes von der Korngröße der Erze. (Erl.: + Δ O = Zunahme der Kornoberfläche bei abnehmendem Korndurchmesser und konstantem Gesamtvolumen, f = „Einheitsfläche“).

In Abb. 23 ist das Spurenelementverhältnis zwischen Pyrit und Matrix gezeigt und gleichzeitig auch die Veränderung des Chemismus dieser tonigen Matrix durch Oberflächenverwitterung und Redox-Verschiebung. Der komplette Übergang ist in der Fundstelle Koppenstraße (DaP11) gut aufgeschlossen.

An der Basis einer mit Ton gefüllten Kluft sind noch frische Pyrite erhalten (siehe II (1) 4). Die Pyrite (DaP11(1)), sowie die Tonmatrix der Reduktionszone (DaP11(2)), der Oxydationszone (DaP11(4)) und der Übergangszone (DaP11(3)) wurden chemisch und spurencchemisch untersucht. In der linken Spalte in Abb. 23 sind die Veränderungen der Hauptelemente, die durch die Verwitterung hervorgerufen wurden, dargestellt. Die Werte sind der Tab. III (3) 1 (Taf. 12–13) zu entnehmen. Zur Geländeoberfläche hin nimmt SiO_2 deutlich zu, Al_2O_3 deutlich ab. Der Gehalt an $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ und TiO_2 bleibt annähernd gleich.

In den restlichen Diagrammspalten ist das Verhalten einzelner Spurenelementen von DaP11(1) (Py) bis zu DaP11 (4) (Ton) dargestellt.

Die meisten Spuren nehmen zur Geländeoberfläche hin zu. Nur Co, im Gegensatz zum Ni nimmt ab. Der Gehalt in den Pyriten ist meist wesentlich geringer als in den umgebenden Sedimenten. An der Fundstelle DaP11 wird in den Sulfiden nur Co, Pb und V etwas angereichert. Durch die Redox-Verschiebungen und durch Verwitterung lassen sich B, Sb, Ti und Y am wenigsten beeinflussen. Einerseits weil sie, wie Ti, verwitterungsresistent bzw. nicht Redox-anfällig sind, bzw. durch Oxydation eine stabilere und schwerer lösliche Verbindung bilden, andererseits weil das durch die Verwitterungslösungen abgeführte Element aus dem Einzugsgebiet laufend ergänzt wird.

Die pH-Werte in den Wässern und Sedimenten der unterirdischen Karstsysteme liegen weitgehend konstant zwischen 7 und 8. Messungen an den Karstoberflächen, speziell in den Bodensedimenten, ergaben Werte zwischen 4 und 8.

Das heißt, daß der pH-Wert auf dem Weg von der Oberfläche in die Höhlensysteme vom mittel bis schwach sauren über den neutralen bis in den schwach basischen Bereich abfällt.

Der „pH-Gradient“ ist von der Problemstellung her besonders für die Pyrit-Markasitbildung wichtig (TARR 1927; EHRENBURG 1928; KRUMBEIN & GARRELS 1952; VILLWOCK 1961 und FÜCHTBAUER & MÜLLER 1970). Der schwankende pH-Wert ist vor allem auch für den Spurenhauhalt der Erze und Sedimente von großer Bedeutung.

Die Darstellung in Abb. 24 zeigt in Anlehnung an das Korrelationschema in Abb. 18 die Zu- und Abnahme des Gesamtspurendurchschnittes im Ablauf der Erzentwicklung, bzw. Verwitterung, zusammen mit der parallellaufenden Sedimentfolge. Sie veranschaulicht noch einmal deutlich und übersichtlich das kontinuierliche Ansteigen des Gesamtspurengehaltes von den Karst-Ausgangssedimenten Kalk (Kk) und Augensteinmaterialien (Aug) in Richtung Bodenmaterialien (Bod) und Tonsedimenten (Ton), die ihrerseits auch Spurenelemente aus den primären und sekundären Erzen beziehen. Bei

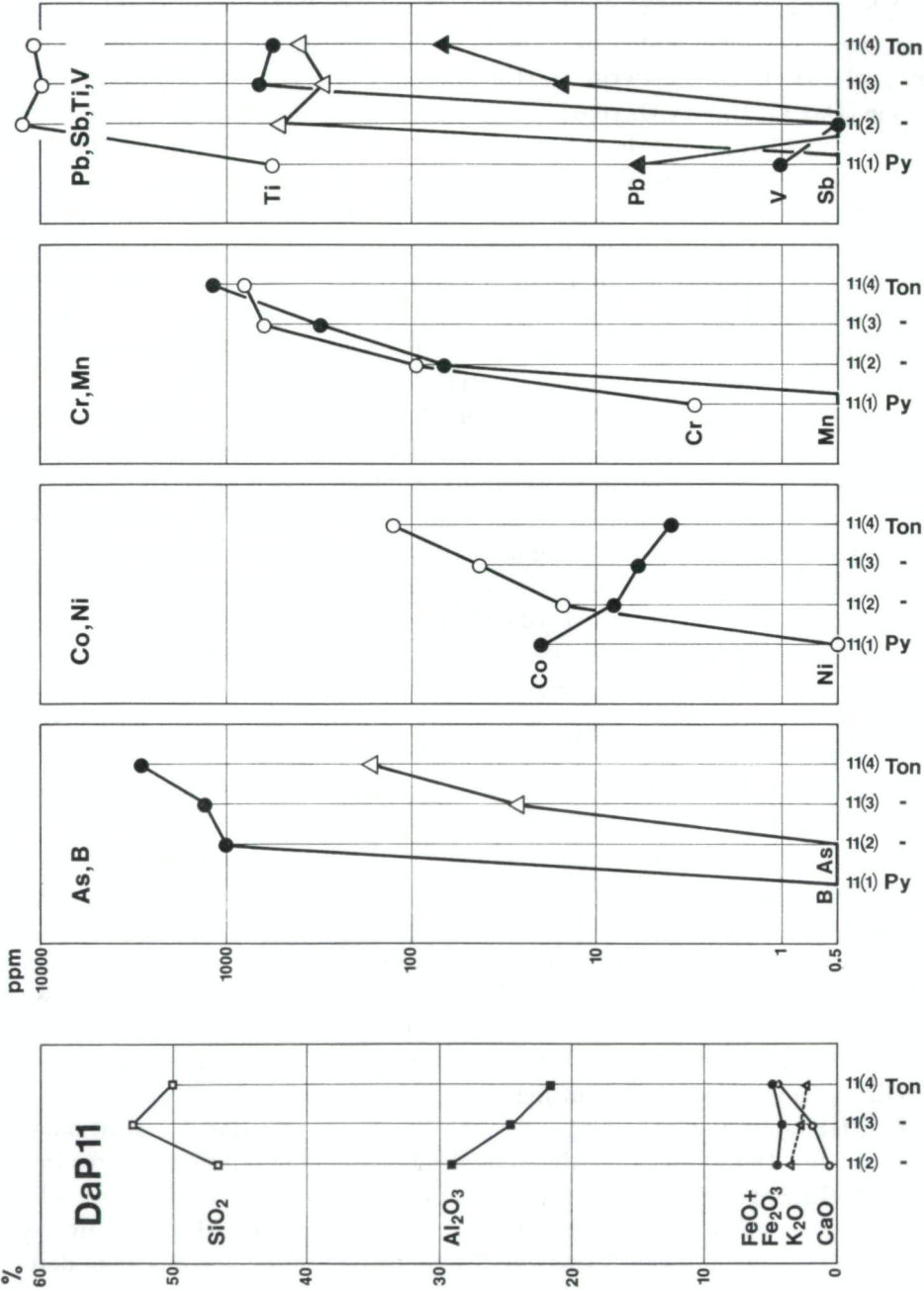


Abb. 23. Spurenelementverteilung in der Probe DaP11. (Spurenverhalten zwischen Pyrit und Matrix und zwischen reduzierter und oxydierter Matrix).

den Erzen liegt eine ähnlich aufsteigende Entwicklung von den Pyriten über die PM, PBE zu den BE vor. Von den primären Karsterzen KE, GE, Bx her nimmt der Spurengehalt stark ab (DE, PBE), um wieder etwas ansteigend bei den BE das Endstadium der Entwicklungsreihe zu erreichen. Die beiden Komponenten Ton und BE stellen eine Art „Gleichgewichtszustand“ unter-

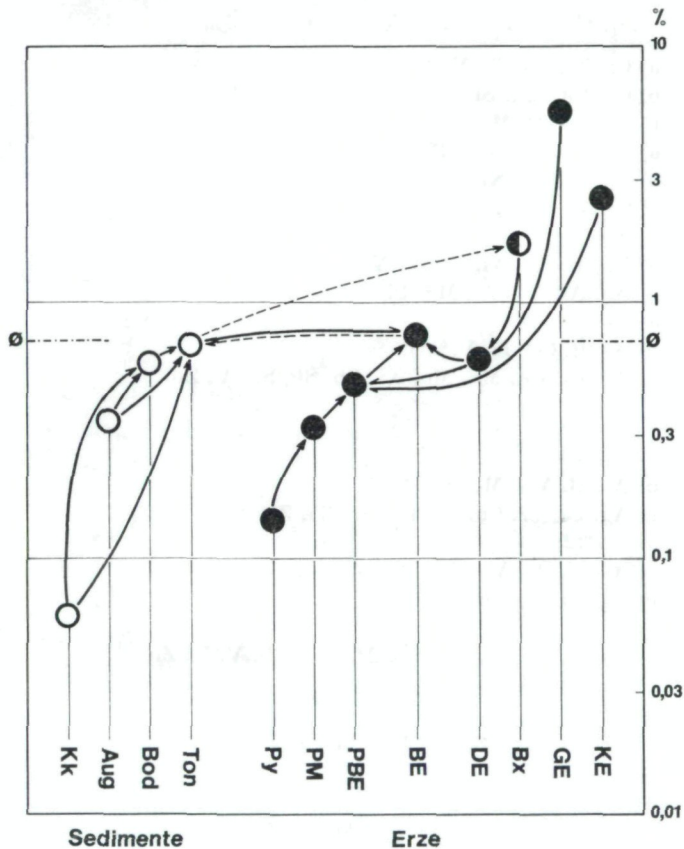


Abb. 24. Gesamtspurenverhalten der primären und sekundären Karsterz- und Sedimentgruppen (nach Abb. 18).

einander und beide zusammen ein Gleichgewicht zwischen den spurenreichen Erzen (Bx, GE, KE) und den spurenarmen Erzen (Pyrit, PM, PBE) sowie den spurenarmen Ausgangssedimenten (Kalk und Augensteine) dar. Die Mobilität der Spurenelemente wird durch chemische und physikalische Verwitterung der betreffenden Sediment- und Erzkomponenten erreicht. Der Transport und Austausch erfolgt über die Karstwässer (Transport: gelöst oder adsorptiv auf Schwebstoffen (kolloidale Fe- und Alhydroxide)).

Spurengehalte in allen primären und sekundären Erz- und Sedimenttypen (nach Tab. III (4) 1, Taf. 14):

- a) besonders hohe Gehalte (größer als 3-fach) gegenüber dem Durchschnittswert aller Erze, bzw. Sedimente,
- b) durchschnittliche Gehalte (0,2 bis 3-fach) gegenüber dem Durchschnittswert aller Erze, bzw. Sedimente,
- c) besonders niedrige Gehalte (kleiner als 0,2-fach) gegenüber dem Durchschnittswert aller Erze, bzw. Sedimente.

Primäre Erze:

- KE: a) Cr, Ni, Sn, Ti, V, Y.
 b) Co, Cu, Mn, Sb, Zn.
 c) Ag, As, B, Mo, Pb.
- GE: a) Ag, Co, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, Zn.
 b) As, B, Mo, Ni.
 c) Cr, Ti, V, Y.
- Bx: a) Ti.
 b) B, Cr, Mn, Ni, Sb, V, Y.
 c) Ag, As, Co, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn.
- Py: a) —
 b) As, B, Co, Ti, Y.*(1)
 c) Ag, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn.

Sekundäre Erze:

- PM: a) —
 b) As, B, Mn, Mo, Sb, V, Y.
 c) Ag, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn.
- DE: a) Mo*(2).
 b) As, B, Co, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn*(2).
 c) Ag, Cr, Cu, Sn, Y.
- PBE: a) —
 b) As, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, V, Y, Zn.
 c) Ag, Pb, Sn, Ti.
- mPBE: a) Cr, Sn*(3).
 b) As, B, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Y.
 c) Ag, Mo, Zn.
- BE: a) —
 b) Ag, As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn, Ti, V, Y.
 c) B, Cu, Pb, Zn.

Primäre Sedimente: .

- Aug: a) Zn*(4).
 b) Ag, As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Y*(4).
 c) B.
- Kk: a) —
 b) Co, Cr, Mn, Sb, V*(5).
 c) Ag, As, B, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, Y, Zn.

*(1): hohe B, Ti, Y-Werte durch Sedimentgehalt

(2): hohe a- und z. T. hohe b-Werte durch GE- und KE-Komponenten.

(3): hohe a-Werte durch GE- und KE-Komponenten

(4): hohe a- und z. T. hohe b-Werte durch prim. und sek. Erz-Komponenten

(5): hohe b-Werte durch Limonit- und Tongehalt.

Sekundäre Sedimente:

- Ton: a) —
 b) Ag, As, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Y, Zn.
 c) —
- Bod: a) Ag, As.
 b) B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, Ti, V, Y.
 c) Pb, Sn, Zn.

Teil III (5): Korngrößenanalysen

Zur Untersuchung gelangten hauptsächlich bohnerzführende Grobsedimente aus aktiven Gerinnen der Dachstein-Mammuthöhle und der Möreckhöhle. Die Probe MaP1, MaP3, MaP39 und MaP44(1) entstammen der Pyritfundstelle „Unterwelt“. Die Probe MaP5 ist ein Bohnerzkonglomerat aus der Fundstelle „Bonanza“, die Probe MöP1 ein Augensteingeröll aus der Möreckhöhle.

Da der Großteil der Proben Lockersedimente sind, konnten sie direkt gesiebt und die einzelnen Fraktionen weiterbehandelt werden. Die Proben MaP5 und MaP44(1) mußten, bevor sie gesiebt werden konnten, mit Essigsäure und Perhydrol vorbehandelt werden. Beide sind mit Ton und Kalk verkittete ehemalige Lockersedimente. Je nach der Korngröße wurden die Erze von den Leichtkomponenten händisch oder mittels Schwereflüssigkeit abgetrennt. Die Fraktionen wurden gewogen und die Werte, sowohl des Gesamtsediments als auch der gesonderten BE und PBE (schraffierte Felder), in das Korngrößendiagramm in Abb. 25 eingetragen.

Als beeinflussende Faktoren für die Sortierung wirken sowohl Fließgeschwindigkeit als auch das spezifische Gewicht des transportierten Gutes. In dem Fall war es interessant, wie weit das Verteilungsmaximum der spezifisch wesentlich schwereren PBE gegenüber dem der leichteren Komponenten Quarz und Kalk gestaltet und verlagert ist.

Wie auch den Korngrößendiagrammen zu entnehmen ist, sind die gesamten Kurvenverläufe einander sehr ähnlich. Die Maxima der PBE sind bei den meisten Proben weitgehend mit denen des Gesamtsediments ident. Eine Ausnahme bildet hier die Probe MaP1 mit einem sehr stark ausgeprägten Maximum im Bereich 0,5—1 mm. Dieses Maximum — ein Produkt wiederholter Korngrößenfraktionierung und Sortierung — bezieht sich nur auf die Leichtminerale (Augensteine). Das Maximum der PBE ist aufgespalten und liegt bei 0,5 und zwischen 2 und 4 mm und ist, im Verhältnis zu dem der Augensteine, sehr klein. Die dritte im Diagramm eingezeichnete Kurve (F%E) bezieht sich auf den prozentuellen Gehalt an PBE im Gesamtsediment pro Korngrößenfraktion. Bei allen Proben, außer bei MöP1 liegt der Erzanteil in den Fraktionen über 16 mm bei 100%. In den Bereichen zwischen 8 und 16 mm ist eine Abnahme des Erzanteiles festzustellen, der durch den höheren Kalkgeröllanteil bedingt wird. Unter dieser Korngröße nimmt aber der Kalkanteil wieder stark ab, da Kalk gegen Transport und chemische Verwitterung am wenigsten widerstandsfähig ist und vollständig zerrieben oder aufgelöst wird. Dieser Effekt bewirkt in Bereichen unter 8 mm ein neuerliches relatives An-

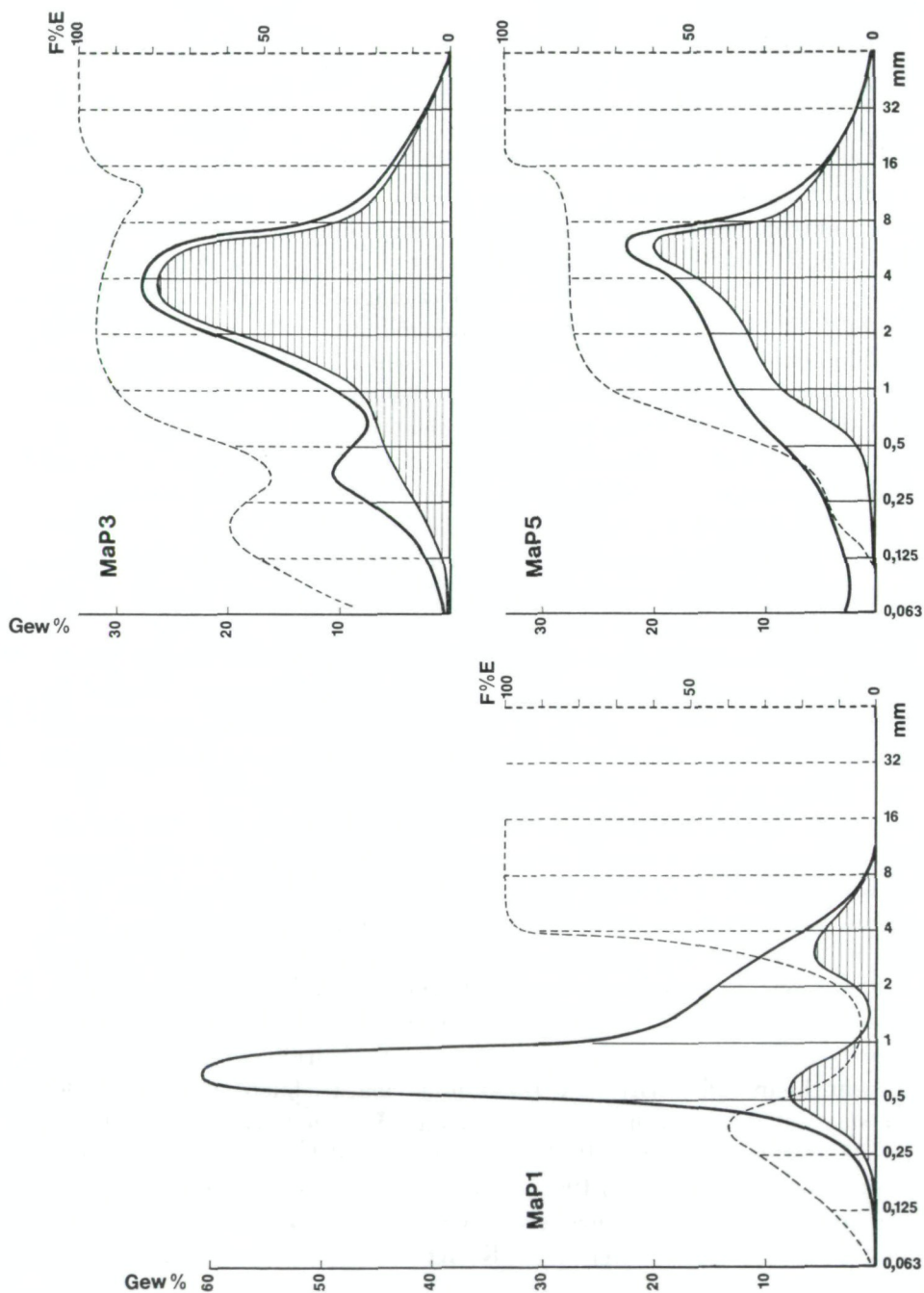


Abb. 25 a. Korngrößenverteilungskurven der bohnerführenden Sedimente (Erl.: F%/E = pro Fraktion gerechneter Anteil der Erze am Gesamtanteil).

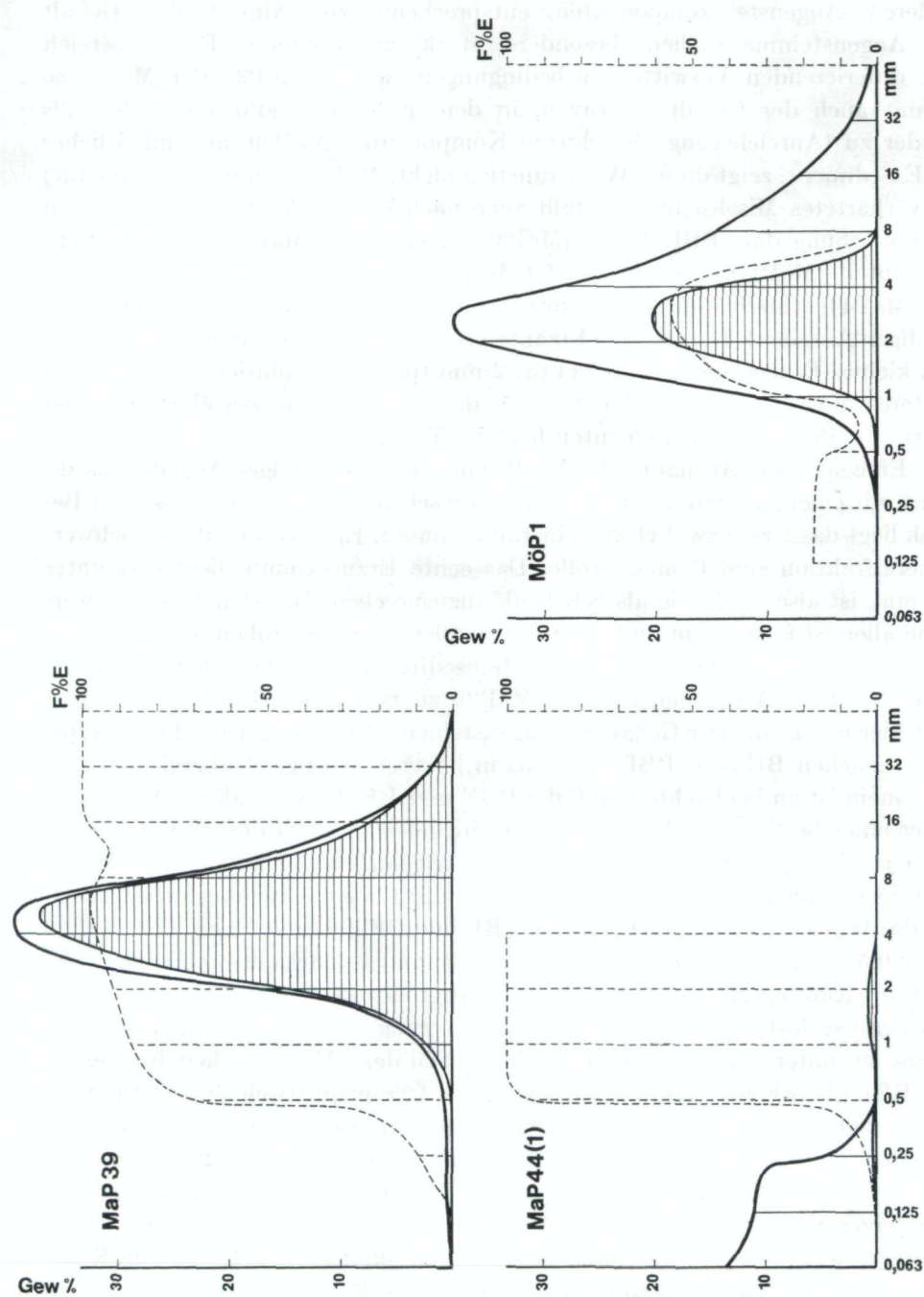


Abb. 25b. Korngrößenverteilungskurven der bohrerführenden Sedimente (Erl.: F%E = pro Fraktion gerechneter Anteil der Erze am Gesamtanteil).

steigen des Erzanteiles. Ein gutes Beispiel dafür bietet MaP3 und MaP39. Unter 1 mm nimmt der Erzgehalt sehr stark ab, der Gehalt an Quarz- und anderen Augensteinkomponenten entsprechend zu. Nimmt der Gehalt an Augensteinmaterialien besonders stark zu (anderer Einzugsbereich mit differierenden Verwitterungsbedingungen) wie in MaP3 oder MaP1, so nimmt auch der Gehalt an Erzen, in dem Fall „Kristallinerze“, ebenfalls wieder zu (Anreicherung als schwere Komponente). MaP39, als einheitliches PBE-Sediment, zeigt diesen Wiederanstieg nicht. MaP5 (Bohnerzkonglomerat) als verhärtetes Mischsediment stellt auch nach Verlauf der Verteilungskurven eine Mischung dar (PBE-Anteil (MaP39), Ton-Anteil (MaP44(1) und Augensteinanteil (MöP1)). Am ehesten ist MaP5 noch mit MaP3 zu vergleichen.

MaP44(1) stellt ein sehr feinkörniges Sediment dar (Pyritmergel mit feinsandigen Anteilen). Der relative Erzanteil steigt bereits ab 0,5 mm auf 100 F%E. Ein kleines Erzmaximum liegt bei ca. 2 mm (pseudomorphisierte Pyrite). Ein weiteres Maximum liegt bei 0,25–0,5, das den KE hinzuzuzählen ist. Das Maximum der Leichtkomponenten liegt im Tonanteil.

Eine spezielle Ausnahme ist MöP1, ein sehr grobkörniges Augensteinsediment mit einem ausgeprägten Maximum zwischen 2 und 4 mm. Im selben Bereich liegt das Erz- bzw. Schwermineralmaximum. Ein Großteil dieser Schwermineralfraktion sind Granatgerölle. Das echte Erzmaximum liegt erst unter 0,5 mm, ist also eindeutig als KE-Peak anzusprechen. Der Gehalt an Schwermineralien ist über 8 mm im Gegensatz zu allen anderen Proben praktisch 0%. MöP1 ist somit ein typisches Augensteinsediment mit einem KE-Maximum unter 0,5 mm. Als Gegenstück ist MaP39 zu betrachten. Ein KE-Maximum tritt hier nicht auf. Der Gehalt an Augensteinen ist relativ gering. Den Hauptanteil machen BE oder PBE, und das in höheren Korngrößenbereichen, aus. Allgemein ist zu beobachten, daß die PBE und BE der sekundären Vererzung unter einer bestimmten Korngröße verschwinden (ähnlich den Kalkgeröllen); der Grund liegt darin, daß die Körner zerrieben und in kolloidaler Lösung abtransportiert werden (abhängig u. a. von der Fließgeschwindigkeit und vom pH der Wässer). Dieser Wert liegt bei PBE und BE bei ca. 0,5 mm. Erzmaxima unter 0,5 entsprechen meist KE und diversen anderen Schwermineralien (siehe nächstes Kapitel, III (6)), die in dieser Korngröße aus den Augensteinmaterialien herausgelöst werden und gegen Verwitterung resistenter sind. Aus diesen Bereichen unter 0,5 mm stammt auch ein Teil der „Magnetischen Bohnerze“ (mPBE), die, wie der Name schon sagt, stark ferromagnetisch sind und mittels Handmagneten aus den diversen Korngrößenfraktionen aussortiert wurden (Fraktionsanteile, siehe Abb. 26). Ein Maximum in der mPBE-Verteilung liegt über 0,5 mm, meist bei 1–2 mm. Dieser Anteil gehört zu den sekundären Karsterzen (im ferromagnetischen Anteil überwiegt Maghemit als metastabiles Übergangs-Verwitterungsprodukt von Lepidokrokot; siehe III (1)). Die Komponenten unter 0,5 mm gehören wieder den Kristallinerzen an. Hier dominiert primärer Magnetit; Maghemit ist diesmal Verwitterungsprodukt des Magnetits (siehe III (1)).

Teil III (6): Schwermineraluntersuchungen

Um Informationen über Herkunft und Zusammenhang zwischen den diversen Höhlensedimenttypen zu bekommen, wurden 16 Proben auf ihren Schwermineralgehalt untersucht (Anm.: Schwerminerale = „SM“). Nach Stratigraphie und Aussehen konnten 3 Unterteilungen getroffen werden:

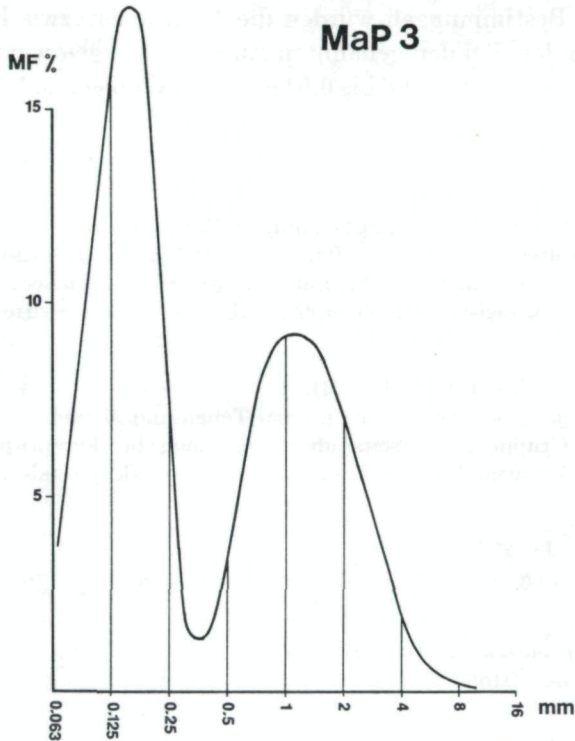


Abb. 26. Korngrößenverteilungskurve der magnetischen Bohnerze
(Erl.: MF% = prozentueller Anteil der mPBE am Gesamtanteil gerechnet pro Fraktion).

- 1) Grüne Tone und Mergel („Pyritmergel“); als stratigraphisch tiefste Lage: MaP38, MaP44, MaP50, DaP11(2), (3), (4)
- 2) Augensteinsande (+PBE-Sedimente); mittlere Lage: MaP1, MaP3, MaP6, MaP20, MaP22, MaP23, MaP39, EiP1
- 3) Helle Höhlentone (+Schwarze Sedimente); oberste Lage: MaP40, MaP47

Zur Aufbereitung mußte ein Großteil der Proben mit Perhydrol behandelt werden. In den Fällen, in denen Calcit als Bindemittel auftrat, mußte mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure behandelt werden. Bei diesen Proben (MaP6, MaP38, MaP44, MaP50) mußte berücksichtigt werden, daß der Apatitanteil

der SM dadurch weggelöst oder stark reduziert wurde. Bei einigen Proben mußte die für die Siebung eingesetzte Substanzmenge wesentlich erhöht werden, da der SM-Gehalt, bzw. die Korngrößenfraktion, aus der die SM bezogen wurden, äußerst gering war. Dies trat vor allem bei feinen Tonen und Mergeln auf, deren Korngrößenmaxima zum überwiegenden Teil unter 0,063 mm lagen. Gegenüber den normal üblichen Mengen von ca. 100 g mußte bei den Proben MaP47, DaP11(2), (3), (4) ca. 500 g eingesetzt werden.

Für die SM-Bestimmungen wurden die Fraktionen zwischen 0,063 und 0,125 mm verwendet. Bei den genannten Ausgangsmengen wurde je nach Erzgehalt eine SM-Ausbeute von 0,5 bis 0,01 g gemacht. Folgende Minerale konnten festgestellt und ausgezählt werden:

Granat (Gr):

Menge: Hauptschwermineral (ausgenommen Erz), bis zu 90% der durchsichtigen SM (= dM), selten in den grünen Pyrittonen und jungen Höhlentonen.

Aussehen: schwach rötlich gefärbt, mit vielfältigen Einschlüssen, meist Ätzspuren. Selten idiomorph, meist stark abgerollt, zerbrochen und verwittert (limonitisiert).

Zirkon (Zi):

Menge: sehr viel (bis zu 66% der dM).

Vorkommen: hauptsächlich in den grünen Tonen und Mergeln.

Aussehen: 2 Gruppen, einerseits idiomorph, lang bis kurzprismatisch mit auffälligen nadelförmigen Einschlüssen, andererseits stark gerundete Körner.

Epidot (Ep):

Menge: mittel (bis 23% der dM).

Vorkommen: Augensteinsande und helle Höhlentone.

Zoisit (Zoi):

Menge: bis auf einzelne Anreicherungen, wenig.

Vorkommen: helle Höhlentone.

Turmalin (Tu):

Menge: mittel (bis 30% der dM).

Vorkommen: in allen Gruppen; etwas angereichert in grünen Tonen und Mergeln.

Aussehen: idiomorph, säulig, stark pleochroitisch (grün, braun).

Rutil (Ru):

Menge: wenig.

Vorkommen: etwas angereichert in den grünen Tonen.

Aussehen: meist stark gerundet.

Staurolith (Sta):

Menge: sehr wenig.

Vorkommen: Augensteinsande.

Aussehen: xenomorph, splittrig, deutlicher Pleochroismus.

Hornblende (Hbg, Hbf):

Menge: bis auf einige Anreicherungen, wenig.

Vorkommen: fast nur in den hellen Höhlentonen.

Aussehen: xenomorph, z. T. verwittert, grün (Hbg) und farblos bis schwach grün gefärbt (Hbf).

Titanit (Ti):

Menge: sehr wenig.

Vorkommen: gleichmäßig in allen Gruppen.

Apatit (Ap):

Menge: sehr wenig, nur in einzelnen Proben stark angereichert (über Proben, die mit HCl behandelt wurden, sind keine Aussagen zu machen).

Vorkommen: lokale Anreicherungen in grünen Tonen (DaP11).

Aussehen: idiomorph, gedrunen bis säulig, z. T. aber auch angeätzt, gerundet oder splittrig. Die idiomorphen Ap in den grünen Tonen sind meist Neubildungen.

Brookit (Br), Anatas (An):

Menge: sehr gering, mit einzelnen Anreicherungen.

Vorkommen: lokale Anreicherung in grünen Tonen (DaP11).

Aussehen: meist stark verwittert und angeätzt; in den grünen Tonen z. T. auch idiomorph (evt. Neubildung).

Sillimanit (Sil), Disthen (Di), Chromit und Chromspinell (Crs):

Menge: akzessorisch.

Opake Mineralien (Op):

Menge: überwiegend (30–97% der SM).

Vorkommen: in allen Sedimenten.

Aussehen: gerundet, xenomorph, selten idiomorph (idiomorph meist nur in den grünen Pyrittonen).

Die Ergebnisse der SM-Auszählung sind in Tab. III (6) 1 (Taf. 15) zusammengefaßt.

Um eine Einteilung und Abfolge für die stark variierende SM-Zusammensetzung zu bekommen, wurde der Versuch gemacht, die Proben in einer „Schwermineraldreiecksdarstellung“ einzutragen (Abb. 27). Als Eckpunkte wurden folgende Minerale zusammengefaßt:

- .Epidot, Zoisit, Hornblende
- .Granat, Staurolith, Disthen
- .Zirkon

Die Einteilung erfolgte nach der Verwitterungsanfälligkeit der Minerale: Hornblende als verwitterungsempfindlichstes Mineral ist zusammen mit Epidot und Zoisit nur in den geologisch jüngsten Sedimenten vertreten. Zirkon als widerstandsfähigstes Material tritt in den ältesten Sedimenthorizonten auf. Der Granathorizont (+Stau, +Di) fällt zwischen die beiden Formationen. Die Grenze zwischen den granatreichen Sedimenten und den jungen hornblendereichen Sedimenten ist nicht so deutlich wie jene zu den alten zirkonreichen (siehe Abb. 27).

Vergleicht man die „Verwitterungseinteilung“ mit der Probeneinteilung, so sieht man, daß beide weitgehend ident sind. Die eine Ausnahme, die die Probe MaP3 macht, indem sie als Augensteinsand im Feld der grünen Mergel liegt, ist dadurch zu erklären, daß der Höhlenbach an dieser Stelle („Pyrit-siphon“) unmittelbar vorher durch anstehendes grünes Tonmaterial (MaP44) fließt und dabei Zirkone, die für das alte Material charakteristisch sind, heraus-

gespült und den Augensteinsanden zugeführt hat. Sedimentproben, die vor der Stelle MaP44 entnommen wurden, (MaP1) liegen exakt im Feld der Augensteinsande. Schwierig ist die zeitliche Zuordnung der SM-Gruppen, da für das SM-Spektrum nicht nur das Einzugsgebiet, sondern auch Transport, Verwitterung, Umlagerung und Mischung verantwortlich sind.

Als Einzugsbereich für die Karstsedimente der NKA kommen hauptsächlich nur die zentralalpinen Bereiche in Frage (in bestimmten Gebieten auch

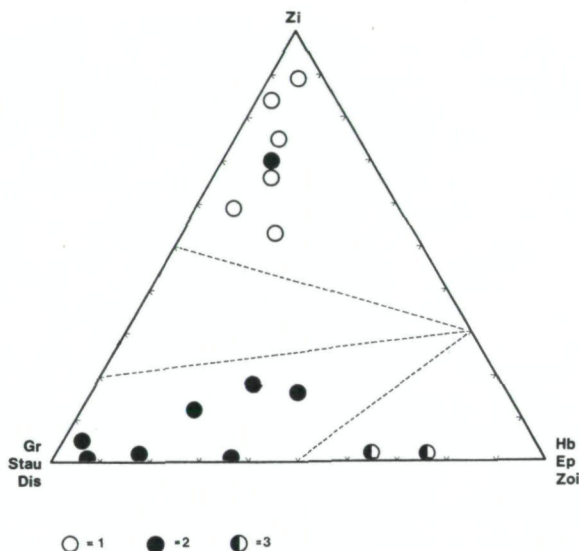


Abb. 27. Schwermineralverteilung in den drei Karstsedimenttypen: 1 = „Grüne Tone und Mergel“, 2 = Augensteinsande, 3 = helle Höhlentone.

die Grauwackenzone). Die Verteilung der Schwerminerale ist charakteristisch für das Liefergebiet. Betrachtet man die Mineralassoziationen der Dreiecksdarstellung, so kann man folgende Liefergebiete zuordnen:

Für „Ep+Zoi+Hb“: metamorphes Kristallin (Aktinolithe, Amphibolite, Glimmerschiefer, etc.); Lösungsrückstand unreiner Kalke.

Für „Gr+Sta+Di“: metamorphes Kristallin (Granatglimmerschiefer, diagenitische Schiefer u. a.).

Für „Zi“ (+Ru+Tu): saure Eruptivgesteine oder metamorphe Abkömmlinge (Granite, Gneise); alte, intensiv aufgearbeitete, Zr-reiche, vorwiegend permisch-untertriadische Sedimente (Konglomerate, Sandsteine, Tone etc.).

Die im Dreieck nicht berücksichtigten Chromite und Chromspinelle sind wahrscheinlich aus den gosauischen chromreichen Bauxithorizonten oder aus ultrabasischen Kristallingesteinen (DaP5) herzuleiten. Für die hornblende-führenden Sedimente (helle Höhlentone) kommen die Zeiträume des gesamten Pleistozäns in Frage. Die Hornblenden entstammen einerseits oberflächlich

abgelagerten Rest-Augensteinschottern, die durch die eiszeitlichen Gletscher neuerlich ausgearbeitet wurden. Andererseits sind in entsprechender Weise auch beträchtliche Kalkmengen verarbeitet worden, dabei haben sich große Mengen an Hb-reichen Lösungsrückständen in den Karstsystemen gesammelt.

Die granatangereicherten Sedimente (Augensteinsande) entstammen den Augensteinschottern, die im Unteren Miozän auf die NKA aufgeschüttet wurden und in den darauffolgenden Warmzeiten in großer Menge aufgearbeitet wurden (SCHAFER 1951; RIEDL 1966; LOUIS 1969). Die dabei auch freigesetzten verwitterungsempfindlicheren SM wurden im Zeitraum bis heute weitgehend zerstört. Die zirkonreichen Sedimente (grüne Tone) stammen aus noch älteren, zeitmäßig aber schwer eingrenzbareren Bereichen. Sie sind wahrscheinlich älter als die Augensteinüberstreuungen, aber vermutlich jünger als die gosauischen Abfolgen. Mikropaläontologische Belege konnten dafür noch nicht erbracht werden.

Die chronologische SM-Abfolge der Dachsteinsedimente stimmt zum großen Teil mit den vergleichbaren Flysch- und Molassesedimenten des Alpenvorlandes und des Wiener Beckens überein (soweit sie nicht von Materialien der Böhmisches Masse beeinflusst wurden). Auch WIESENER (1952) und WIESENER & MAURER (1958), sowie WOLETZ (1963, 1967) fanden eine gestaffelte Anreicherung von Zirkon in der Oberkreide bis Eozän (Maximum im Eozän); von Granat (+Sta) im Miozän bis ins Pleistozän (sehr starkes Maximum im Mittelmiozän) und von Hornblende (+Ep) ab dem Pliozän bis ins Pleistozän (Maximum Pleistozän).

Teil III (7): Auflichtmikroskopische- und Dünnschliffuntersuchungen

Der Aufbau der Erze, besonders der der Pyrite, bringt viele Aussagen über Herkunft und Genese. Nach den in II (1, 2) und III (4) getroffenen Einteilungen wurden von den primären und sekundären Erzen, sowie von den Begleitsedimenten repräsentative Proben genommen und Erzanschliffe, bzw. Dünnschliffe angefertigt.

Der überwiegende Teil der Erze wurde zuerst in Epoxiharz eingegossen, geschnitten und poliert. Auch die meisten Sedimente mußten, bevor sie zu Anschliffen oder Dünnschliffen verarbeitet wurden, im Vakuum mit Epoxiharz getränkt werden.

III (7) 1: Pyrit und dessen Pseudomorphosen

Nach II (1) 3 und II (1) 4 kann man 3 Pyritgenerationen unterscheiden: eine feinkörnige, ursprünglich gelartige Form, eine mittel- und eine grobkristalline Form. Die erste Generation ist im Anschliff u. d. M. betrachtet eine Mikrobrekzie oder ein Mikrokonglomerat mit Pyritmatrix. Die Komponenten sind hauptsächlich splittrige Quarzkörner oder Quarzgerölle. Daneben treten auch Glimmer und Kalke, wie auch diverse ältere Limonitfragmente und

primäre Erze auf (Taf. 3, Abb. 28). Die Korngröße bewegt sich zwischen 0,01 und 0,3 mm. Nur in wenigen Proben zeigen sich daneben auch Markasitrelikte, die noch nicht in die stabilere Pyritform überführt wurden (Paramorphosen von Pyrit nach Markasit) (Taf. 4, Abb. 29). Kristallumrisse sind nur selten zu beobachten. Dies deutet auf primär gelartigen Pyrit mit nur geringer Rekristallisation oder auf Rekristallisation unter Beibehaltung der alten Strukturen hin. Relativ häufig finden sich Formen, die auf Mikro-Organismen zurückzuführen sind. Speziell anaerobe Bakterien werden in Sedimenten für H_2S -Produktion aus Sulfaten und für die Herstellung reduzierender Bedingungen verantwortlich gemacht (LOVE & ZIMMERMANN 1961). Viele dieser auffallenden Formen (Taf. 4, Abb. 30 u. 31) können somit als Mikrofossilien (LOVE 1962, 1971) oder als „Vererzte Schwefelbakterien“ (SCHNEIDERHÖHN 1922) bezeichnet werden. Traubenförmige Anreicherung derartiger vererzter Schwefelbakterien heißen auch „framboide Pyrite“ („Himbeerpyrite“) (Taf. 4, Abb. 32). Letztere Form ist aber nicht unbedingt ein Hinweis auf das Wirken von Mikroorganismen. Im Rahmen von Versuchen konnte gezeigt werden, daß sich auch auf rein anorganischem Weg Framboidal-Strukturen bilden (BERNER 1969; FARRAND 1970; SUNAGAWA et al. 1971). Trotzdem behalten die Bakterien ihre Bedeutung, vor allem im Bereich tiefer Temperaturen (wie in Höhlen) und bei geringem Sulfat- und Eisenangebot. In Versuchen mit Bakterien unter anaeroben Bedingungen konnte die reduzierende Wirkung auf Sulfate nachgewiesen werden (KING & MILLER 1971; HALLBERG 1972). (Bezüglich der dabei auftretenden Schwefelisotopenfraktionierung siehe III (8)).

Bei stärker rekristallisierten Pyriten erster Generation bildet sich ein charakteristisches mikrokristallines Pyritpflaster. Die eingeschlossenen Quarze und Glimmer werden dabei sehr stark aufgespalten; sehr markant ist die subparallele Aufspaltung von Quarzkörnern (siehe Taf. 4, Abb. 33). Die Richtung der Aufspaltung zeigt die Wachstumsrichtung der Kristalle an. Deutlich ist die Richtungsabhängigkeit in Taf. 4, Abb. 34 zu sehen; hier orientieren sich die subparallelen Blättchen nach den (100)-Flächen des Würfels. Glimmer werden in solchen Fällen ebenfalls sehr stark aufgespalten und aufgefächert (Taf. 5, Abb. 35).

Die zweite, die grobkörnigere, Generation sitzt direkt auf der als Kristallisationskeimbasis wirkenden ersten Generation auf (Taf. 5, Abb. 36). Verunreinigungen und Einschlüsse durch Quarz und andere Materialien sind wesentlich geringer. Kristallformen (hauptsächlich (100), seltener (100)+(111)) treten häufiger auf. Mikrofossilien oder vererzte Schwefelbakterien verschwinden vollständig. Speziell in dieser Phase konnten vereinzelt Relikte von frischem Markasit beobachtet werden (Taf. 4, Abb. 29).

Die dritte ist die grobkristalline Generation. Hier dominieren die idiomorphen Formen (100), (100)+(111) und (111). Die Kristallumrisse sind sehr deutlich ausgebildet, Verunreinigungen scheinen nur sehr wenig auf. Die Verwitterung der Pyrite erfolgt von außen her und bevorzugt entlang (100)

(Taf. 5, Abb. 37, 38, 39). Feinstrukturen werden bei der Oxydation weitgehend zerstört.

III (7) 2: Markasit und dessen Pseudomorphosen

Frische Markasite konnten wegen der hohen Anfälligkeit gegen Verwitterung und wegen des Bestrebens, sich in den stabileren Pyrit umzuwandeln, nur sehr selten gefunden werden. In den Pyriten von MaP3 und MaP42 sind, wie bereits erwähnt, Markasitrelikte zu beobachten (Taf. 4, Abb. 29). Im Erzanschliff sind die beiden FeS_2 -Modifikationen sehr gut voneinander zu unterscheiden. Im Gegensatz zum Markasit bietet der Pyrit ein höheres Reflexionsvermögen und keine oder nur sehr schwache Anisotropieerscheinungen.

Von der Fundstelle Mittagsgogel (DaP1) sind die einzigen makroskopisch erkennbaren frischen Markasite der Dachsteinhochfläche bekannt. Es sind Relikte in Limonitknollen, die Reste ehemaliger Gel-Markasitkörper darstellen. U. d. M. erkennt man im Anschliff deutlich die charakteristische Zwillinglamellierung (Taf. 5, Abb. 40). Wie beim Pyrit werden die Feinstrukturen des Markasits durch Verwitterung weitgehend zerstört. Erhalten bleiben oft nur Grobstrukturen des primären Sulfids. Abb. 41 (Taf. 6) zeigt z. B. noch relativ gut erhaltene radialstrahlige Strukturen des ursprünglichen Gelmarkasits („Melnikovit-Markasit“).

III (7) 3: Pseudobohnerze, Bohnerze und Derberze

Je nach dem Herkunftsmaterial (PM, GE, Bx, KE) bieten die PBE im Anschliff verschiedene Strukturen, die aber durch Verwitterung oft so stark verändert wurden, daß sichere Rückschlüsse nur in günstigsten Fällen möglich sind. Ähnlich liegt die Situation bei den DE, die entweder PM, GE oder Bx als Ausgangsmaterial haben. Als Sonderfall der DE kann Limonit auch als Verkittungsmasse verschiedener Materialien auftreten. Es handelt sich dabei um „Mikrobrekzien“ oder „Mikrokonglomerate“; als Komponenten kommen Quarz (Taf. 6, Abb. 42), Kalke (Taf. 6, Abb. 43), Bauxite (DaP7) und andere in Frage. Die BE sind etwas einheitlicher aufgebaut. Sie lassen sich auf Grund ihres oft feingeschichteten konzentrisch-schaligen Aufbaus etwas leichter charakterisieren. Die einzelnen Schichten enthalten wechselnde Gehalte an feinkörnigen Sedimenten. Typisch sind auch die durch Dehydrierung entstandenen Schrumpfungsrisse, die meist mit Sekundärmineralien gefüllt sind.

III (7) 4: Primäre Erze (KE, GE, Bx)

Wegen der meist kleinen Dimensionen der KE und erschwert durch den hohen Verwitterungsgrad lassen sich sehr selten Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial ziehen. Nur in günstigen Fällen sind Reliktstrukturen zu deuten: z. B.: ToP10: Hämatitaggregate in Quarzgeröllen mit für Metamorphite charakteristischer Zwillinglamellierung (Taf. 6, Abb. 44). DaP1, DaP3: Martitisierungsstrukturen in mPBE, als Umwandlungserscheinung von

primärem Magnetit in Maghemit bzw. Hämatit, bevorzugt entlang (111) oder den Anwachszonen (Taf. 6, Abb. 45).

Bauxite zeigen u. d. M. nur wenig charakteristische Strukturen; z. T. Pyriteinschlüsse (PM), selten Ooide, diverse feinkörnige Sedimente und Mikrofossilreste mit wenig Aussagewert. In den GE sind ebenfalls wegen der starken Verwitterung kaum markante Strukturen zu finden, die einen Hinweis auf primäre Mineralisationen zulassen.

III (7) 5: Begleitsedimente

Tone, Mergel: in den diagenetisch verfestigten grünen Tonen und Mergeln sind neben den neugebildeten Pyriten und Calciten auch Neubildungen von idiomorphen Dolomitkristallen zu beobachten (DaP3, Taf. 3, Abb. 16). Augensteinsedimente: Hauptbestandteil ist Quarz, der im Dünnschliff deutliche undulöse Auslöschung und stark aufgelöstes Gefüge („Quarzpflaster“) aufweist. In die Risse sind vielfach Verwitterungslösungen mit Calcit und Limonit eingedrungen (Taf. 6, Abb. 46). In entsprechender Weise sind Glimmerschiefer- und Granatkomponenten stark chloritisiert und limonitisiert. Verwitterungsempfindliche Gemengteile, wie Feldspäte, Hornblende, Epidot etc. sind fast vollständig zersetzt.

Verfestigte Augensteinsedimente und PBE-Sedimente weisen als Matrix fast durchwegs Calcit und Ton auf, in seltenen Fällen auch Pyrit und Limonit (MaP42, Taf. 3, Abb. 15).

Teil III (8): Schwefelisotopenverteilung in Pyriten, Markasiten und Gipsen

Die stabilen Isotope des Schwefels zeigen im Bereich der Erdkruste erhebliche Fraktionierungserscheinungen, die vor allem durch Gleichgewichtsreaktionen bei tieferen Temperaturen wirksam werden.

Da bei Prozessen mit bakterieller Beteiligung maximale Veränderungen der Isotopenzusammensetzung festzustellen sind (NAKAI & JENSEN 1964; REES 1973), können dadurch Rückschlüsse auf biogene oder abiogene Reaktionsabläufe gezogen werden.

Mit Hilfe der ^{32}S - ^{34}S -Isotopenverteilung in den Karstsulfiden und Karstgipsen sollte einerseits, bestätigend für die erzmikroskopischen Untersuchungen („vererzte Bakterien“), festgestellt werden, inwieweit die Pyrit- und Markasitbildung tatsächlich auf biogenem Weg stattgefunden hat; andererseits sollte mit den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der Zusammenhang zwischen Gips und Sulfid und die Herkunft des Sulfates geklärt werden. Zu diesem Zweck wurden insgesamt 19 schwefelhaltige Proben aus dem Bereich der Mammuthöhle, des Mittagkogels und der Koppenschlucht auf ihre S-Isotopenzusammensetzung untersucht.

Zu Vergleichen wurden charakteristische $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der umgebenden, als mittelbare oder unmittelbare „Schwefellieferanten“ in Frage kommenden

Evaporitlagerstätten herangezogen. Als schwefelhaltige Mineralien kommen dort hauptsächlich Gips, Anhydrit, Polyhalit und Langbeinit in Frage.

Die Proben stammen aus den Salzlagerstätten Hallstatt, Bad Ischl und Grundlsee (PAK 1974, 1978). Weitere Vergleichswerte aus Hallstatt, Bad Ischl, Alt Aussee und Hallein wurden mir freundlicherweise von H. NIELSEN (Geochem. Inst. Universität Göttingen) zur Verfügung gestellt.

Die Proben aus dem Arbeitsgebiet:

MaP3 (11): Pyrit, 2. Generation	— 3,1 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
MaP3 (12): Gips (feinkrist.); durch rezente Oxydation von Pyriten, 1. Gen.	— 13,4
MaP3 (13): Pyrit, 3. Generation	+ 0,4
MaP3 (14): Pyrit, 2. Generation	— 0,9
MaP3 (15): Pyrit, 2. Generation	— 2,8
MaP3 (16): Pyrit, 3. Generation	+ 2,1
MaP3 (17): Pyrit, 1. Generation	— 19,7
MaP3 (18): Pyrit, 1. Generation	— 21,5
MaP3 (20): Pyrit, 3. Generation; aufsitzend auf MaP3 (17)	— 1,7
MaP17 (1): Gips (grobkrist.); auf Höhlenton	+ 8,7
MaP32 (2): Gips (feinkrist.); auf Limonitbrekzie	+ 16,6
MaP42 (3): Pyrit, 2. Generation	— 3,8
MaP46 (1): Gips (grobkrist.); in Höhlenton	— 3,2
MaP50 (4): Pyrit, 3. Generation	+ 4,5
MaP50 (5): Pyrit, 1. Generation	— 22,1
MaP50 (6): Pyrit, 2. Generation (aus MaP50 (3))	— 6,4
MaP53 (3): Gips (grobkrist.); in Höhlenton	— 0,4
DaP1 (2): Markasit, 1. Generation	— 18,1
DaP11 (1): Pyrit, 1. + 3. Generation	— 15,6

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Vergleichsproben aus den Salzlagerstätten Hallstatt, Bad Ischl, Alt Aussee, Grundlsee und Hallein bilden 2 Maxima. Das eine liegt zwischen +9.5 und +13‰, das andere zwischen 25 und 28‰. Die niedrigeren Werte sind den Evaporiten des Perms (Zechstein), die höheren Werte denen der unteren bis mittleren Trias (Skyth, Anis) zuzuordnen (NIELSEN 1965; KLAUS 1974). Da der Übergang zwischen den zeitlich eng benachbarten geologischen Epochen des Perms und des Skyths offensichtlich sprunghaft erfolgte (HOLSER 1977), sind Zwischenwerte sehr selten.

Aus den Salzlagerstätten im Nahbereich des Dachsteins, speziell Hallstatt, sind zum überwiegenden Teil permische Werte bekannt, zum geringeren Teil aber auch einige triadische (PAK 1978). In Abb. 47 sind die 13 Pyrit-, die eine Markasit- und die 5 Gipsproben zusammen mit den genannten permischen und triadischen Vergleichsproben eingetragen. Bei den Karstproben ergibt sich ohne Berücksichtigung des Materials eine nahezu kontinuierliche Streuung über ein $\delta^{34}\text{S}$ -Spektrum von -23 bis +20‰.

Unter Rücksichtnahme auf die 3 Pyrit- (bzw. Markasit-) Generationen (nach II (1) 3) und auf den Gips, ergeben sich für Pyrit (Markasit), 1. Generation (feinkörnig), Werte zwischen -23 und -18‰, für Pyrit, 2. Generation, Werte zwischen -7 und ± 0 ‰ und für Pyrit, 3. Generation (grobkristallin), Werte

zwischen -2 und $+5\text{‰}$. Die Gipswerte überstreichen einen größeren Bereich, der sich von -14 bis $+17\text{‰}$ erstreckt.

Auf Grund der Ergebnisse ist unter Annahme, daß marines Sulfat Ausgangsmaterial war, sicher anzunehmen, daß sich Pyrit, bzw. das H_2S durch bakterielle Reduktion aus vorgegebenen ^{34}S -reicheren Sulfaten gebildet hat.

Da bei der bakteriellen Reduktion das leichtere ^{32}S -Isotop bevorzugt wird, ist der Sulfidschwefel des so entstandenen Pyrits wesentlich leichter als der des Ausgangssulfates (NAKAI & JENSEN 1964). Besonders deutlich ist dieser Trend bei den Pyriten erster Generation festzustellen. Diese, primär gelartige 1. Generation ist als unmittelbare Folge der bakteriellen Sulfatreduktion anzusehen (s. a. III (7)) und zeigt auch die niedrigsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Die 2. und 3. Generation, als die grobkristallineren, sind die Folgeprodukte, die die jeweils vorhergehende Generation als Kristallisationskeimbasis verwenden. Unter Annahme einer Reduktion im „geschlossenen System“, d. h. mit begrenztem Sulfatvorrat, ohne laufende Zufuhr von Ausgangssulfat, müssen die folgenden Sulfidgenerationen den restlichen, nun schwereren Sulfidschwefel einbauen, was aus den Ergebnissen auch tatsächlich hervorgeht. So liegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der einzelnen Sulfidgenerationen gruppenweise gestaffelt vom negativen bis ins positive Feld (Abb. 47). Die rezenten Karst-Gipse sind der Herkunft nach sicher in 2 Gruppen einzuteilen. Erstens in die primären Gipse, die in Beziehung zu den permischen und/oder triadischen marinen Evaporitvorkommen stehen und als Restsulfat der ehemaligen bakteriellen Reduktion zu betrachten sind. Zweitens in die sekundären Gipse, die durch Oxydation aus den Karstsulfiden entstehen. Im Karstmilieu des Dachsteins überwiegen die sekundären Gipse bei weitem gegenüber den primären. Da bei der Oxydation von Sulfiden zu Sulfaten keine Veränderung in der Isotopenzusammensetzung stattfindet (NAKAI & JENSEN 1964), liegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sekundären Gipse auch im Pyritfeld (der Durchschnittswert aller sek. Gipse fällt mit dem Durchschnittswert der Pyrite und Markasite zusammen). Schwefelisotopenmischwerte sekundärer Sulfate entstehen entweder dadurch, daß meist Pyrite aller 3 Generationen gleichzeitig verwittern oder durch rezente und subrezente zirkulierende Karst-Wässer.

Primäre Karstgipsproben zeigen relativ hohe Werte, die am ehesten mit solchen von permischen Sulfaten zu vergleichen sind. Nur die Gipsprobe MaP32(3) liegt mit einem $\delta^{34}\text{S}$ von $16,6\text{‰}$ deutlich höher. Es könnte sich trotzdem um Permsulfat handeln, das als Rest bei der Sulfatreduktion übriggeblieben ist und durch den Verlust des leichteren Schwefelisotops „schwerer“ als das Ausgangssulfat geworden ist. Es ist aber auch die Möglichkeit eines Triasgipses gegeben, dessen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert durch Mischung mit sekundärem Gips erniedrigt wurde. Die Schwefelisotopenverteilung der skythischen Sulfate aus Hallstatt und Bad Ischl schwankt zwischen $+25$ und $+28\text{‰}$. Trotzdem ist auf Grund des überwiegend permischen Alters genannter Salzlagerstätten (speziell Hallstatt) der Möglichkeit, daß derartige Sulfate das Ausgangsmaterial für die Karstsulfidbildung war, mehr Wahrscheinlichkeit einzuräumen.

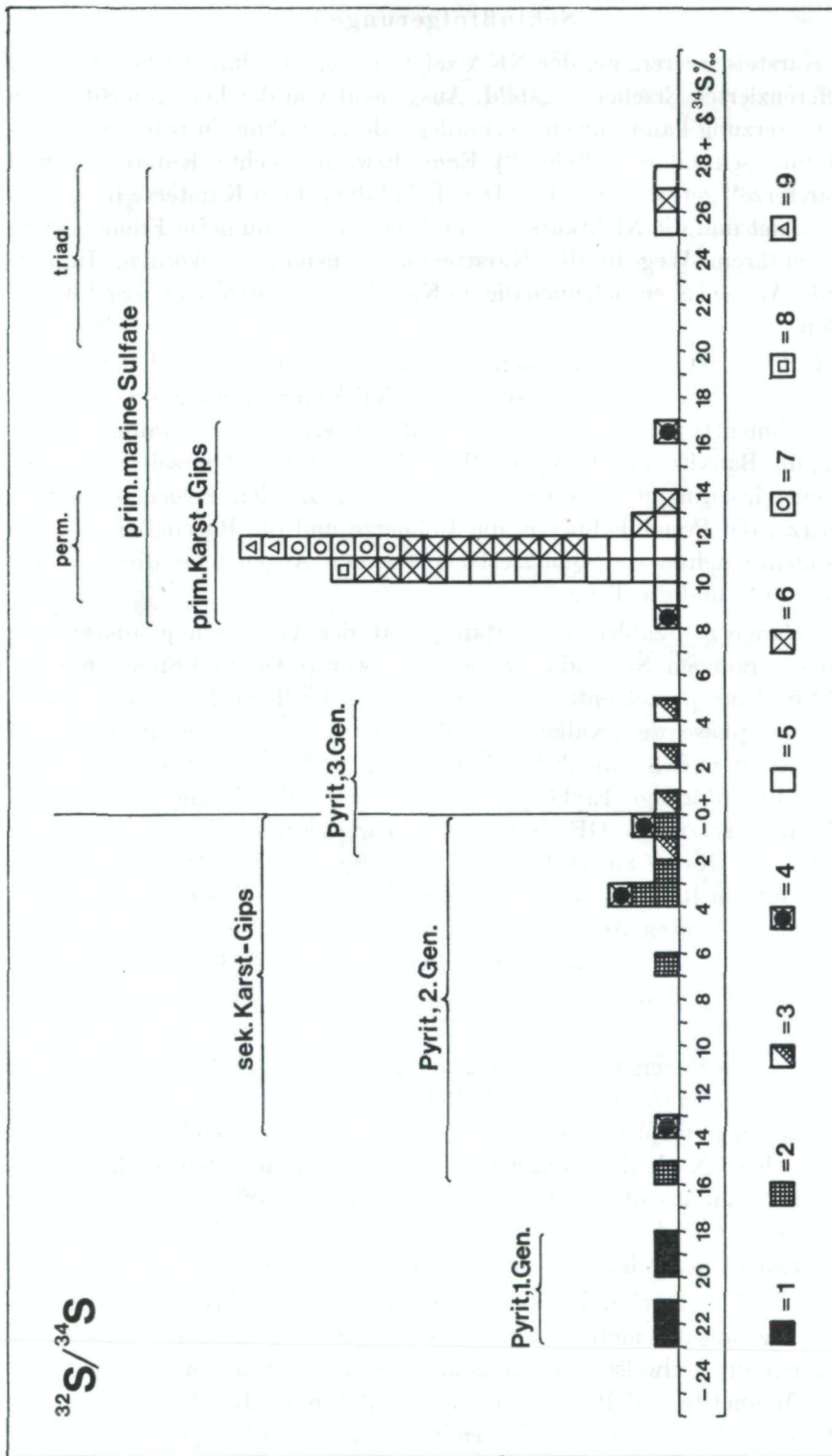


Abb. 47. Schwefelisotopenverteilung in den Karstpyriten und Karstgipsen in Vergleich zu den permischen-skythischen Sulfaten benachbarter Evaporitlagerstätten (Erl.: 1 = Karstpyrit (+ Markasit) (1. Generation), 2 = Karstpyrit (2. Generation), 3 = Karstpyrit (3. Generation), 4 = Karstgips (prim. + sek.), 5 = Anhydrit, Polyhalit, etc. (Hallstatt), 6 = Polyhalit, Langbeinit, etc. (Bad Ischl), 7 = Gips, Anhydrit (Aussee), 8 = Gips, Anhydrit (Grundlsee), 9 = Gips, Anhydrit (Hallein)).

IV. Schlußfolgerungen

Die Karsteisenvererzung der NKA zeigt ein sehr uneinheitliches, regional stark differenziertes Erscheinungsbild. Ausgehend von der heutigen Situation der Karstvererzung kann nur eine grundlegende Einteilung in primäre („Ausgangs-“) und sekundäre („Folge-“) Erze, bzw. in „echte Karsterze“ und „Nichtkarsterze“ getroffen werden. Dabei sind die echten Karsterze im Karstprozeß gebildet und die Nichtkarsterze erst nach Entstehung im Fremdgestein auf sedimentärem Weg in die Karstregion transportiert worden. In entsprechender Weise lassen sich auch die im Karstbereich auftretenden Sedimente unterteilen.

In Hinblick auf den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Karsterzen und Karstsedimenten lassen sich in den NKA vier Ausgangserz- und zwei Ausgangssedimenttypen annehmen. Es sind einerseits die Kristallinerze, die Gangerze, die Bauxite und die Pyrite (bzw. Markasite), andererseits die Kalke und Augensteinsedimente (als Kristallinmaterial). Zu den Folgeerzen zählen die Derberze, die Pseudobohnerze, die Bohnerze und die Raseneisenerze. Als Folgesedimente gelten die Quarzrestschotter der Augensteinsedimente, die Bodensedimente und die Tone.

Die „Gangerze“ zählen vom Standpunkt der Verkarstung aus zu den primären Vererzungen. Sie sind als Sonderfall zwar an Ort und Stelle im Kalk, aber nicht im Karstprozeß entstanden. Sie stammen z. T. noch aus der marinen Sedimentationsphase der Kalke und bildeten durch spätere diagenetische Rekristallisation und Sammelkristallisation, entweder diskret verteilte oder gang- oder linsenförmige Erzkörper. Diese wurden durch die Verwitterung der Kalke freigesetzt. Die GE sind damit im weiteren Sinn zu den Lösungsrückständen der Kalke zu zählen. Nach den Spurenelementuntersuchungen sind in den GE, in Relation zu den anderen Erzen, besonders hohe Gehalte an chalkophilen Elementen Ag, Cu, Pb, Zn und an Mn als lithophiles Element festzustellen. Nach der Spurenelementverteilung haben die GE vor der Karstverwitterung und vollständigen Limonitisierung neben oxydischen auch sulfidischen Charakter besessen.

Die an sich seltenen Bauxite der Karstgebiete der NKA, die vorwiegend im Dachsteingebiet auftreten, sind als Relikt einer alten, spätkreidezeitlichen bis frühpaläogenen, tropischen Oberflächenverwitterung im Gebiet der heutigen NKA anzusehen. Nach der Spurenelementverteilung und den Verhältnissen Ti/Cr und B/Ni entspricht der Dachsteinbauxit Karstbauxiten, z. T. aber auch Lateritbauxiten mit Tongesteinen als Ausgangsmaterial. Mineralogisch bestehen die relativ eisenreichen Bauxite aus Gibbsit und Böhmit.

Die Kristallinerze sind Rückstandserze der Augensteinverwitterung. Sie sind somit Erze aus den metamorphen Serien der Zentralalpen. Es handelt sich hauptsächlich um teilweise oder vollständig limonitisierte, bzw. verwitterte Hämatite, Magnetite und Pyrite, seltener um Chromite, Rutil u. a. Nach der KE-Verteilung, aber auch nach Schwermineralgehalt und Restgesteinsgeröllen,

kommen hauptsächlich Glimmerschiefer, Phyllite, Quarzite, in geringeren Mengen auch basische und ultrabasische Metamorphite als Ausgangsgestein in Frage.

Der Verschiedenartigkeit der Ausgangsgesteine, bzw. KE entsprechend, ist auch das Spektrum der, gegenüber dem Durchschnitt, besonders angereicherten Spurenelemente sehr variationsfreudig (Ni; Sn; Cr, Ti, V, Y).

Pyrit und Markasit sind die auffälligsten Karsterzneubildungen. Als Muttersediment treten vorwiegend die grünen „Pyrittone“ und „Pyritmergel“ auf. Sie sind als Reliktsedimente einer alten Karstverwitterung zu charakterisieren, die noch vor der Augensteinüberstreuerung der NKA entstanden sind. Die z. T. vollständige Auffüllung alter Höhlensysteme mit diesen Sedimenten muß ebenfalls schon vor der Schotterüberdeckung der NKA erfolgt sein. Das Alter dieser oftmals aufgearbeiteten Sedimente zeigt sich vor allem in der Verteilung der Schwermineralien. Sie weisen gegenüber den jüngeren Augensteinsedimenten und hellen Höhlentonen deutlich höhere Zirkongehalte auf. Dem Chemismus nach entsprechen die Tongesteine einer Verwitterung im humiden und tropischen Klimabereich.

Die für die Sulfidbildung notwendigen reduzierenden Bedingungen werden durch die im Höhlensediment mitabgelagerten organischen Substanzen in Zusammenhang mit Bakterienaktivität hervorgerufen. Die Sulfidbildung wird speziell durch Schwefelbakterien, die unter anaeroben Bedingungen vorhandenes Sulfat zum Sulfid reduzieren, ermöglicht. Je nach vorgegebenem pH-Wert entsteht entweder Pyrit oder Markasit. In schwach saurem bis neutralem Milieu, das direktere Verbindung zur Oberfläche besitzt und einen entsprechend höheren Anteil an Humussubstanzen aufweist, bildet sich vorwiegend Markasit. In neutralem bis schwach basischem Milieu bildet sich bevorzugt Pyrit. Die häufiger auftretende Markasitphase scheint bevorzugt in engen Klüften und Karstschläuchen auf, die mit Resistatsedimenten gefüllt sind und direktere Lösungsmittelzufuhr von der Oberfläche her besitzen. Durch das größere und kontinuierlichere Materialangebot bilden die Markasite dort meist große zusammenhängende, derbe, primär gelförmige Erzkörper.

Die Pyritphase entsteht in tieferen Bereichen, in denen sich noch die reduzierenden Bedingungen erhalten haben, nicht aber der saure Charakter. Das Materialangebot ist wesentlich geringer als im Bildungsbereich des Markasits. Entsprechend tritt der Pyrit auch in geringeren Mengen auf. Im Sediment entsteht der Pyrit entweder an der Phasengrenze zwischen anstehendem Kalk und Matrix oder „freischwebend“ in dieser. Die Pyrite treten in drei Generationen auf, wobei die erste, die primär gelartige, vorwiegend auf bakterielle Reduktion von Gipslösungen zurückzuführen ist. Im Erzanschluß konnten entsprechende vererzte Schwefelbakterienkolonien, bzw. „Framboidal-Pyrite“ festgestellt werden. Die grobkörnigen Generationen weisen nur mehr selten derartige Bakterienreste auf.

Die durchschnittliche Größe der einzelnen Sulfidaggregate liegt im cm-Bereich. Auffallend groß werden nur die Markasit-Erzkörper, die eine Länge

von mehreren Metern erreichen können und z. T. Karsthohlräume vollständig ausfüllen.

Der für die Pyrit- und Markasitbildung notwendige Schwefel wird in Form von zirkulierenden Sulfatwässern aus dem Untergrund zugeführt. Nach Schwefelisotopenuntersuchungen kommen vorwiegend permische, in geringem Maße auch triadische Evaporitlagerstätten als Herkunft in Frage. Im Bereich des Dachsteins können speziell Beziehungen zu der naheliegenden Salzlagerstätte von Hallstatt angenommen werden.

Als Zeitpunkt für die Zirkulation von Sulfatlösungen müssen jene Perioden von oder während der Augensteinüberstreuung angenommen werden, als die Höhlensysteme weitgehend mit Sedimenten gefüllt und der Grundwasserspiegel entsprechend hoch war; gleichzeitig mußte, zumindest im genannten Bereich, die Einheitlichkeit der Kalkdecke und die Verbindungen zu den Evaporitlagerstätten noch gewahrt gewesen sein. Der Prozeß der zirkulierenden Lösungen mußte also noch vor der Hochhebung und Zergliederung der NKA im Pliozän beendet gewesen sein. Entsprechend mußte auch die Hauptsulfidbildungsphase noch vor dieser Periode, die stark abtragenden und oxydischen Charakter aufwies, stattgefunden haben.

Gemäß der bakteriellen Reduktion weisen die Karstsulfide im Vergleich zum Ausgangssulfat eine deutliche Anreicherung des ^{32}S auf. Die durch spätere Oxydation entstandenen sekundären Sulfate besitzen eine ähnliche S-Isotopenverteilung. Das ebenfalls für die Pyrit- und Markasitbildung notwendige Eisen hat verschiedene Quellen. Es stammt einerseits aus dem sedimentären Bereich aus Lösungsrückständen der Kalke, aus limonitreichen, tonig-mergeligen Zwischenlagen im Kalk und aus den, durch Verwitterung freigesetzten, primären Erzen (GE) im Kalk; andererseits kommen die Fe-reichen Verwitterungslösungen der kristallinen Augensteine, bzw. die KE in Frage. In geringem Maße sind auch noch eisenreiche im Oberflächenbereich und in Kluftsystemen befindliche Reliktböden und Bauxite aus Paläokarstperioden, sowie Raseneisenerz- und Limonitoidbildungen im Boden beteiligt.

Die Lösung und Mobilisierung des Fe kann auf verschiedene Weise erfolgen: in oxydierender Lösung unter pH 3 als Fe^{3+} . Dieser Fall tritt bei rezentem Klima in den NKA-Karstgebieten relativ selten auf. Bei pH-Werten über 3 kann ein Transport nur in kolloidaler Lösung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erfolgen, wobei Humussubstanzen als Schutzkolloide wirken. Die Ausfällung ist erst in den tieferen, schwach alkalischen Bodenbereichen (Raseneisenerz, Limonitooide) oder in den ebenfalls schwach alkalischen Höhlensedimenten und Höhlenwässern möglich. Rezente Höhlenwässer und Karstsedimente zeigen pH-Werte zwischen 6,5 und 7,5, nur seltene Extremwerte liegen zwischen 3 und 9, wobei die stark sauren Werte einzig im Oberflächenbereich festzustellen sind. Entsprechend sind heute — von Vegetation und Klima her — nicht mehr die für große Eisenmobilisationen notwendigen Bedingungen gegeben.

Da ein Großteil des Eisentransportes über die sehr oberflächenaktiven Fe-Hydroxid-Kolloidlösungen erfolgt, wird der Spurenelementaustausch haupt-

sächlich über dieses Stadium abgewickelt. Im Sedimentbereich übernehmen die Tone diese Funktion.

Trotz der hohen Spurenelementgehalte des Muttersediments und der Ausgangserze nehmen die Pyrite entsprechend der niedrigen Bildungstemperatur (unter $+10^{\circ}\text{C}$) nur wenig Spurenelemente auf. Das Ni/Co-Verhältnis weist auf Grund der negativen Eh-Entstehungsbedingungen, im Gegensatz zu dem der Limoniterze, Werte unter 1 auf.

Im allgemeinen ist mit zunehmender Limonitisierung der Pyrite auch eine Steigerung des Gehaltes der meisten Spurenelemente festzustellen.

In den bearbeiteten Karstgebieten treten durch Verwitterung der primären Erze, bzw. der sulfidischen Erze, Derberz bzw. Pseudomorphosen als erstes Übergangsstadium und die Pseudobohnnerze als zweites auf. Als Endphase bilden sich die Bohnnerze in Form von Limonitoiden. Im Gegensatz zu den im Abbau begriffenen PBE sind die BE wieder als Neubildung anzusprechen, da sie aus einer kolloidalen oder echten Fe-Lösung entstehen. Da sich DE hauptsächlich aus den GE bilden, zeigen sie in der Spurenelementverteilung ein ähnliches Verhalten wie die Ausgangserze. Auch die PM zeigen eine entsprechende Abhängigkeit von den spurenarmen Sulfiden. Erst die PBE als gemeinsames Abbauprodukt der PM, DE und KE weisen im Vergleich zu den umgebenden Sedimenten wieder höhere, die BE als Endstadium aller limonitischen Folgeerze die höchsten Spurengehalte auf.

Die mehr oder minder abgerollten limonitischen Folgeerze treten vorwiegend in aktiven Höhlengerinnen, aber selten und dann nur in rezent umgelagerten Augensteinsedimenten auf. In den darüberlagernden jüngsten Höhlensedimenten, den hellen Höhlentonen, finden sich weder nennenswerte Vererzungen noch Anreicherungen von sekundären Erzen oder Augensteinen.

Im derzeitigen Stadium der hochalpinen Karstgebiete der NKA finden auf Grund fehlender geologischer und klimatischer Gegebenheiten keine vergleichbaren Pyritneubildungen und nur in geringem Ausmaß limonitische Eisenerzneubildungen statt. Letztere sind vorwiegend auf Raseneisenerz und Limonitkonkretionen in den vegetationsmäßig begünstigten Grünkarsstgebieten beschränkt.

F) Danksagung

Ein Großteil der Untersuchungen wurde im Rahmen meiner Dissertation im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Wien durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dipl.-Ing. DDr. H. WIESENER für die Unterstützung und für die wertvollen Ratschläge, die er mir und meiner Arbeit entgegenbrachte, besonders danken. Die am petrographischen Institut durchgeführten Röntgendiffraktometrischen und Röntgenfluoreszenzuntersuchungen wurden an Geräten gemacht, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt wurden. Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN vom Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Wien und seinen Mitarbeitern möchte ich ebenso für Anregungen und Hilfestellungen danken. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal durchgeführt. In diesem Zusammenhang möchte

ich Herrn HR Prof. Dr. E. SCHROLL und seinen Mitarbeitern danken, daß sie meine Tätigkeit dort ermöglichten und unterstützten.

Die Fortsetzung der Untersuchungen wurde am Naturhistorischen Museum in der Mineralogisch-Petrographischen Abteilung durchgeführt. Hier möchte ich besonders Herrn Doz. Dr. G. KURAT, Dr. G. NIEDERMAYR und Dr. A. KRACHER sowie meinen weiteren Mitarbeitern für ihre Mithilfe danken.

Weiters gilt mein Dank folgenden Institutionen, die meine Arbeiten bereitwillig förderten und unterstützten:

dem Landesamt für Bodenforschung in Hannover (Herrn Prof. Dr. M. GEY) für die Durchführung von ^{14}C -Bestimmungen,

dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Universität Wien (Frau Prof. Dr. B. KARLIK, Herrn Dr. H. FELBER und Herrn Dr. E. PAK) für die Durchführung von ^{14}C - und Schwefelisotopenbestimmungen,

dem Geochemischen Institut der Universität Göttingen (Herrn Prof. Dr. D. Th. ERNST, Herrn Prof. Dr. K. H. WEDEPOHL und Herrn Dr. H. NIELSEN) für die Durchführung von Schwefelisotopenbestimmungen,

der Gesellschaft für Erdölwissenschaften in Wien für die finanzielle Unterstützung von Geländearbeiten,

dem Bundesdenkmalamt in Wien (Herrn Dr. H. TRIMMEL) für die Bewilligung der Begehung von naturgeschützten Höhlen und der Bewilligung der Entnahme von Sediment- und Gesteinsproben, sowie für die Subvention der Höhlenexpeditionen,

dem Forstamt Bad Goisern, der österreichischen Bundesforste (Herrn Dipl.-Ing. G. PRAXMARER), sowie der Dachstein-Höhlenverwaltung (Herrn R. PILZ und Herrn S. GAMSJÄGER) für die Genehmigung und Unterstützung der Begehung des Dachstein-Höhlenparks und aller angrenzenden Forstbereiche,

dem Landesverein für Höhlenkunde in Wien und Niederösterreich für die materielle und ideelle Unterstützung meiner Karst- und Höhlenbefahrungen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank den Höhlen- und Bergkameraden, im speziellen den Herren Dr. H. W. FRANKE, W. HOLLENDER, H. THALER und Dr. K. TORTSCHANOFF, ohne deren Hilfe beim Geländeeinsatz diese Arbeit nie in so großem Umfang hätte durchgeführt werden können.

G) Literatur

- AGER, H., W. KLAPPACHER & A. WIMMER (1973): 25 Jahre Tantalhöhle (Hagengebirge, Salzburg). — Die Höhle, **24**: 58–78.
- BAUER, F. (1954): Zur Bedeutung der Augensteine, Bohnerze und pseudomorphisierten Pyrite in den Kalkalpen. — Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., **91**: 102–108.
- (1955): Pseudomorphosen nach Pyrit aus der Dachstein-Mammuthöhle bei Obertraun. — Jb. OÖ. Musealvereins, **100**: 351–358.
- (1959): Bohnerz: Funde aus der westlichen Almbergeishöhle bei Obertraun. — Die Höhle, **10**: 57–58.
- BERNER, R. A. (1969): The Synthesis of Framboidal Pyrit. — Econ. Geol., **64**: 383–384.
- BLUME, H. P. (1968): Stauwasserböden. — Arb. Univ. Hohenheim, **42**: 242 S.
- BOCK, H., G. LAHNER & G. GAUNERSDORFER (1913): Höhlen im Dachstein. — 151 S. Verlag f. Höhlenkunde in Österreich, Graz.
- BROCKAMP, O. (1973): Fixation of boron by authigenic and detrital clays. — Geochim. Cosmochim. Acta, **37**: 1339.
- CADAJ, W. (1972): Petrdata, ein Programmsystem zur Korrektur von Mikrosonden-Silikatanalysen und Berechnung von mineralogischen und petrographischen Daten. — Mikrochim. Acta, Suppl. **5**: 267–272.

- DEL-NEGRO, W. (1977): Abriß der Geologie von Österreich. — Bundesländerserie, Geol. B.-A. Wien, 138 S.
- DÖLL, E. (1886): Die Mitwirkung der Verwitterung der Eisenkiese bei der Höhlenbildung im Kalkgebirge. — Mitt. Section Höhlenkunde des OeTC, 1886: 9—13.
- EHRENBERG, H. (1928): Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS_2 -Gele insbesondere auf metasomatischen Blei-Zinklagerstätten. — N. Jb. Min., Beilg. Bd., Abteilung A, 57: 1303—1321.
- EICHLER, J. (1961): Mineralogische und geologische Untersuchungen von Bohnerzen in Baden-Württemberg, besonders der Vorkommen bei Liptingen, Kreis Stockach. — N.Jb. Miner., Abh. 97: 51—111.
- ERNST, W. (1970): Geochemical Facies Analysis. (Methods in Geochemistry and Geophysics, 11). — 152 S. — Elsevier, Amsterdam.
- FARRAND, M. (1970): Framboidal Sulfides Precipitated Synthetically. — Mineral Deposita, 5: 237—247.
- FINK, M. H. (1973): Der Dürrenstein; ein Karstgebiet in den niederösterreichischen Alpen. — Die Höhle, Wissenschaftl. Beih., 22: 144 S.
- FÜCHTBAUER, H. & G. MÜLLER (1970): Sedimente und Sedimentgesteine. — Sediment-Petrologie, Teil II, 726 S. — Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937): The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. — Chem. Soc. London, Journ. 1937: 655—673.
- GORDON, M. & K. J. MURATA (1952): Minor Elements in Arkansas Bauxites. — Econ. Geol., 47: 169—179.
- GRAF, G. (1972): Augenstein- und Bohnerzorkommen in unserem Arbeitsgebiet (östliches Totes Gebirge, Mitterndorfer Schollenland, östliches Dachsteingebiet). — Mitt. Sekt. Ausseerland d. LVHK Steiermark, 3. Folge, 1972: 21—27.
- HALLBERG, R. O. (1972): Iron and Zink Sulfides Formed in an Continuous Culture of Sulfate-Reducing Bacteria. — N. Jb. Miner., Mh. 1972: 481—500.
- HANOLD, W. (1974): Chemische Untersuchungen an Karsteisenerzen der Schwäbischen Alb. — 54 S. — Schriftl. Hausarbeit, Pädagog. Hochschule, Weingarten.
- HARDER, H. (1958): Beitrag zur Geochemie des Bors. — Fortschr. Miner., 37: 82 S.
- HOLSER, W. T. (1977): Catastrophic chemical events in the history of the ocean. — Nature, 267: 403—408.
- KING, R. A. & J. D. A. MILLER (1971): Corrosion by the Sulfatereducing Bacteria. — Nature, 233: 491—492.
- KLAUS, W. (1974): Neue Beiträge zur Datierung von Evaporiten des Ober-Perm. — Carinthia II, 164/84: 79—85.
- KOLMER, H. & H. GAMERITH (1966): Untersuchungen an hämatitischen und limonitischen Geröllen aus der Langsteinhöhle bei Eisenerz. — Joanneum, Mineral. Mitbl. 1966: 58—63.
- KREJCI-GRAF, K. (1966): Geochemische Faziesdiagnostik. — Freiburger Forsch. H., RC 224.
- KRUMBEIN, W. C. & R. M. GARRELS (1952): Origin and Classification of Chemical Sediments in Term of pH and Oxidation-Reduction Potentials. — J. Geology, 60: 1—33.
- LOUIS, H. (1969): Über Altreiefeste und Augensteinvorkommen im Dachsteingebirge. — Mitt. Geogr. Ges. München, 54: 27—61.
- LOVE, L. G. (1962): Biogenic Primary Sulfide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate. — Econ. Geol., 57: 350—366.
- (1971): Early Diagenetic Polyframboidal Pyrite, Primary and Redeposited from the Wenlockian Denbigh Grit Group, Conway, North Wales, U.K. — Journ. Sed. Petrol., 41: 1038—1044.
- & D. O. ZIMMERMAN (1961): Bedded Pyrite and Micro-Organisms from the Mount Isa Shale. — Econ. Geol., 56: 873—896.

- MAGOLIË, M. et al. (1966): Eisenerze aus dem Triglav-Massiv. — *Železar Tehnična Priloga*, 8: 1–80.
- NAKAI, N. & J. T. HUTTON (1969): An accurate X-ray Spectrographic Method for the Analysis of a Wide Range of Geological Samples. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 431–453.
- NIELSEN, H. (1965): Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das $\delta^{34}\text{S}$ der früheren Meere. — *Geol. Rundschau*, 55: 160–172.
- PAK, E. (1974): Schwefelisotopenuntersuchungen am Institut für Radiumforschung und Kernphysik I. — *Anzeiger Österr. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl.*, 1974: 166–174.
- (1978): Schwefelisotopenuntersuchungen am Institut für Radiumforschung und Kernphysik II. — *Anzeiger Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl.*, 1978: 1–17.
- PRESANT, E. W. (1971): Geochemistry of iron, manganese, lead, copper, zinc, arsenic, antimony, silver, tin and cadmium in the soils of the Bathurst area, New Brunswick. — *Geol. Surv. Can. Bull.*, 174.
- RECHENBERG, H. (1950): Melnikovit-Markasit. — *N. Jb. Miner., Mh.* 1950: 141–144.
- REES, C. E. (1973): A Steady-State Model for Sulfur Isotope Fractionation in Bacterial Reduction Processes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1141–1162.
- REISSEK, S. (1854): Mikroskopische Analyse der Thone mit Bohnerzen des Dachsteinstockes. — *Jb. Geol. R.-A.*, 5: 198–199.
- RIEDL, H. (1966): Neue Beiträge zum Problem: Raxlandschaft — Augensteinlandschaft. — *Mitt. Österr. Geogr. Ges.*, 108: 98–109.
- RONOV, A. B. & Z. V. KHELEBNIKOVA (1957): Chemical Composition of the Main Genetic Types of Clays. — *Geokhimiya*, 6: 449–469.
- RUTTNER, A. (1948): Querfaltungen im Gebiet des oberen Ybbs- und Erlauftales. — *Jb. Geol. B.-A.*, 93: 99–128.
- SAUER, D. (1965): Ein Beitrag zur Geochemie der Bauxite. — *Diss. Univ. Wien*.
- SCHAEFFER, F. X. (1951): Die Augensteinfelder der Nordalpen. — In: *Geologie von Österreich*. — 2. Auflage, p. 419. — Verlag Franz Deuticke, Wien.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1922): Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten, besonders im auffallenden Licht. — 292 S. — Selbstverlag Ges. Dtsch. Metallhütten- und Bergleute, Berlin.
- SCHROLL, E. & D. SAUER (1964): Ein Beitrag zur Geochemie der seltenen Elemente in Bauxiten. — *Symp. sur les bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium (Zagreb)*, I, 1964: 201.
- SCHUHKNECHT, W. & H. SCHINKEL (1963): Beitrag zur Beseitigung der Anregungsbeeinflussung bei flammenspektralanalytischen Untersuchungen. — *Z. analyt. Chemie*, 194: 161–183.
- SCHWERTMANN, U. (1959): Mineralogische und chemische Untersuchungen an Eisenoxiden in Böden und Sedimenten. — *N. Jb. Miner. Abh.*, 93: 67–68.
- (1969): Die Bildung von Eisenoxidmineralen. — *Fortschr. Miner.*, 46: 274–285.
- SEEMANN, R. (1970a): Pyritfunde in der Dachstein-Mammuthöhle (Oberösterreich). — *Die Höhle*, 21: 83–89.
- (1970b): Dachstein-Mammuthöhle: Winterexpedition Februar 1970. — *Höhlenkundl. Mitt. LVHK Wien, NÖ.*, 1970: 71–76.
- (1970c): Neue Funde von „Bohnerzen“ und Pyriten in der Dachstein-Mammuthöhle. — *Höhlenkundl. Mitt. LVHK Wien, NÖ.*, 1970: 185–189.
- (1971): Dachstein-Mammuthöhle: Winterexpedition in die Unterwelt — Februar 1971. — *Höhlenkd. Mitt. LVHK Wien, NÖ.*, 1971: 65–71 und 80–85.
- (1972): Funde von frischen Pyriten an der Koppenstraße bei Obertraun (Oberösterreich). — *Die Höhle*, 23: 44–47.
- (1973): Die Genese der Pyrite der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen. — 185 S. — *Diss. Univ. Wien*.

- SIMONY, F. (1851): Das Vorkommen der Urgebirgsgeschiebe auf dem Dachsteinplateau. — Jb. Geol. R.-A., 2: 159–160.
- SUNAGAWA, I., Y. ENDO & N. NAKAI (1971): Hydrothermal Synthesis of Framboidal Pyrite. — Soc. Mining Geol. Japan., Spec. Issue: 10–14.
- TARR, W. A. (1927): Alternating Deposition of Pyrite Markasite and Possibly Melnikovite. — Am. Miner., 12: 417–421.
- THALER, H. (1972): Dachstein-Mammuthöhle: Unterweltexpedition 1972. — Höhlenkdl. Mitt. LVHK Wien, NÖ., 1972: 65–70.
- TOLLMANN, A. (1976): Der Bau der Nördlichen Kalkalpen etc. — Monographie der Nördlichen Kalkalpen. — Band 3: 449 S. — Verlag Deuticke Wien.
- VILLWOCK, R. (1961): Über eine Paragenese von Cattierit, Melnikovit-Pyrit und Baryt in der Tonlagerstätte Kärlich (Neuwieder Becken). — N. Jb. Miner., Abh. 95: 325–336.
- WIESENEDER, H. (1952): Die Verteilung der Schwermineralien im nördlichen Inneralpinen Wiener Becken und ihre geologische Deutung. — Verh. Geol. B.-A., 1952: 207–222.
- & I. MAURER (1958): Ursachen der räumlichen und zeitlichen Änderung des Mineralbestandes der Sedimente des Wiener Beckens. — Eclogae Geol. Helv., 51: 1155–1172.
- WILLIAMS, K. T. & R. R. WHETSTONE (1940): Arsenic distribution in soils and its presence in certain plants. — U.S. Dept. Agr., Techn. Bull. 732.
- WOLETZ, G. (1963): Charakteristische Abfolgen der Schwermineralgehalte in Kreide- und Alttertiär-Schichten der nördlichen Ostalpen. — Jb. Geol. B.-A., 106: 89–119.
- (1967): Schwermineralvergesellschaftung aus ostalpinen Sedimentationsbecken der Kreidezeit. — Geol. Rundschau, 56: 308–320.
- ZIRKL, E. J. (1965): Limonit vom Hohen Sarstein, Oberösterreich. — Tschermaks Min.-Petr. Mitt., 3. Folge, 10: 256–264.

H) Anhang

H(1) Bildtafeln:

Tafelerklärungen

Tafel 1

Abb. 3. Bohnerze und Pseudobohnerze aus der Dachstein-Mammuthöhle (MaP1); Bildbreite 6,3 cm.

Abb. 4. Schnittfläche eines oberflächlich verwitterten Pyritoids (MaP3). Konzentrisch-schaliger Aufbau des ursprünglich gelartigen Pyrits mit Schrumpfungsrissen; Bildbreite 11 cm.

Abb. 5. Kantengerundete Pyritpseudomorphose im „Bohnerzkonglomerat“ (MaP5); Bildbreite 3,5 cm.

Tafel 2

Abb. 6. Zungenförmiges, nur oberflächlich in Limonit umgewandeltes Pyritaggregat. 1. Generation mit aufgewachsener 2. und 3. Generation; Bildbreite 16 cm.

Abb. 7. Scharfkantige Pyritpseudomorphosen (MaP50). Zahlreiche miteinander verwachsene Würfel; Bildbreite 3,4 cm.

Abb. 8. Pyritpseudomorphosen mit gekrümmten Würfelkanten (MaP6); Bildbreite 6 cm.

Abb. 9. Pyritpseudomorphosen mit Kuboktaedertracht (MaP13); Bildbreite 6 cm.

Abb. 11. Querschnitt einer Pseudomorphose nach Gel-Markasit (Melnikovit-Markasit) mit noch unverwitterten Markasitrelikten im Zentrum (DaP1(2)); Bildbreite 7 cm.

Tafel 3

Abb. 12. Schwach kantengerundete Markasitpseudomorphosen (MaP6); Bildbreite 1,4 cm.

Abb. 13. Markasitpseudomorphose („Kamm- od. Speerkies“) (MaP6); Bildbreite 2,5 cm.

Abb. 15. Querschnitt einer Sandkonkretion mit Pyrit (hell), bzw. Limonit (dunkel) als Bindemittel (MaP42(2)); Bildbreite 8 cm.

Abb. 16. Anschliff eines verfestigten grünen „Pyritmergels“ (DaP3); idiomorphe Dolomitmikrokristalle (hellgrau) in mergeliger Grundmasse; Bildbreite 1 mm.

Abb. 28. Pyrit, 1. Generation. MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite 2 mm, parallele Polarisatoren (Erl.: weiß = Pyrit, hellgrau = Limonit, dunkelgrau: Quarz).

Tafel 4

Abb. 29. Markasitrelikte in Pyrit. MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite: 0,4 mm, gekreuzte Polarisatoren.

Abb. 30. „Vererztes Mikrofossil“ in Pyrit (1. Generation); MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite 0,2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 31. „Vererztes Mikrofossil“ in Pyrit; MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite 0,2 mm; parallele Polarisatoren.

Abb. 32. „Framboidal Pyrit“. MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite: 0,2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 33. Subparallele Quarzaufspaltung durch Pyritwachstum; MaP3 (Erzanschliff 28); Bildbreite: 0,8 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 34. Nach (100) orientierte subparallele Quarzaufspaltung im würfelförmigen Pyritkristall; MaP3 (Erzanschliff 28); Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Tafel 5

Abb. 35. Glimmeraufspaltung durch Pyritkristallisation; MaP3; Bildbreite: 1 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 36. Pyritgeneration 2 auf Pyritgeneration 1: MaP3 (Erzanschliff 16); Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 37. Querschnitt eines Pyrits (3. Generation) mit limonitischer Verwitterungsrinde (MaP3).

Abb. 38. Pyrit, 3. Generation, MaP3; Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 39. Pyrit, 3. Generation; mit nach (100) ausgerichteter Pyritverwitterung, MaP3; Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 40. Markasitrelikte (mit Zwillingslamellierung) in Limonit; DaP1(2); Bildbreite: 2 mm, gekreuzte Polarisatoren.

Tafel 6

Abb. 41. Pseudomorphose von Limonit nach rekristallisiertem Melnikovit-Markasit; MaP4(1); Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 42. „Quarz-Limonit-Mikrobrekzie“ (dunkelgrau = Quarz, hellgrau = Limonit); MaP1; Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 43. Kalkbrekzie mit Pyrit-Limonit-Matrix. In den Kalkbruchstücken: Radiolarien-ähnliche Mikrofossilreste; DaP7(1); Bildbreite: 1 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 44. Hämatitrelikt in Augensteingeröll (mit Zwillingslamellierung); ToP10; Bildbreite: 0,8 mm, gekreuzte Polarisatoren.

Abb. 45. Magnetit-Martitisierungsspuren in magnetischem Bohnerz; MaP3 (Erzanschliff 15); Bildbreite: 2 mm, parallele Polarisatoren.

Abb. 46. Quarzgeröll in Limonitmatrix (mit „Quarzpfaster“); MaP42; Bildbreite: 3 mm, gekreuzte Polarisatoren (Durchlicht).

Erklärungen zu den Tabellen

H(2) Tabellen

Die in E I aufgestellten und nach Gebietskreisen geordneten Probengruppen werden in den folgenden Tabellen H(2) 1 und H(2) 2, einerseits nach dem Typus und andererseits nach ihrem Mineralbestand aufgegliedert.

Tab. H(2) 1. Die Einteilung nach dem Typus der Karsterze, Karstsedimente und Begleitminerale erfolgt nach E II(1), E II(2) und E II(3).

Da die Proben pro Fundstelle meist einen sehr vielfältigen Charakter aufweisen, mußte eine zusätzliche Unterteilung für die verschiedenen Typen getroffen werden. Die Nummer der Einzelproben ist in Klammer und anschließend an die Haupt-(Fundkomplex-) Nummer gesetzt. Der Charakter dieser Detailprobe ist dann aus der Tabelle zu ersehen. Im linken Teil dieser Tabelle sind die Erze, im rechten die Sedimente und sek. Begleitminerale zusammengefaßt (Tafel 7–11).

Die Zuordnung der Proben wurde größtenteils halbquantitativ durchgeführt.

Die angeführten Symbole bedeuten:

●	100–50%
●	50–20%
●	20–5%
•	<5%

Tab. H(2) 2: Einteilung der Proben nach dem Mineralbestand (Tafel 7–11).

Die größtenteils halbquantitative Zuordnung erfolgte auf Grund der in E III durchgeführten Bestimmungen und Arbeiten. Folgende Methoden standen dafür im Einsatz: Röntgendiffraktometrie, Röntgenfluoreszenz, Differential-Thermoanalysen, naßchemische Analysen, sowie optische und sedimentologische Untersuchungen.

Quantitative Bestimmungen von repräsentativen Proben sind in den jeweiligen Kapiteln von E III zusammengefaßt. Analog der Tab. H(2) 1 sind in der linken Hälfte die Erzminerale, in der rechten Hälfte die Minerale der Sedimente und Nebengesteine zusammengefaßt.

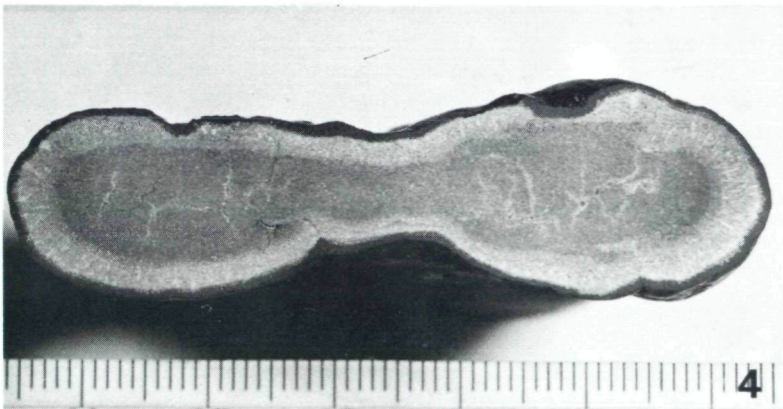
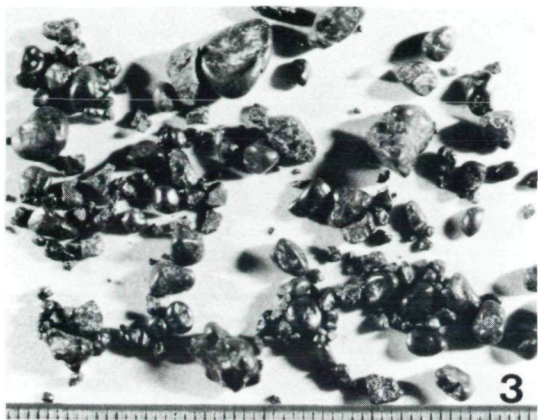
In der Rubrik „div. Tonminerale“ sind — nur diese Tabelle betreffend — neben Kaolinit auch die Bauxitminerale einbezogen. Für H(2) 2 gilt dieselbe Symbolik wie für H(2) 1.

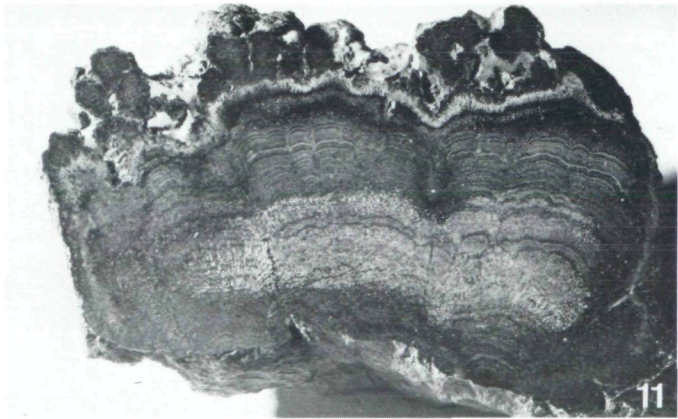
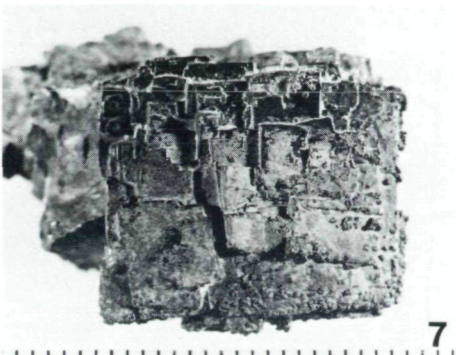
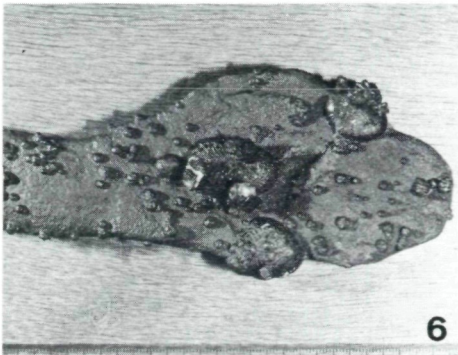
Tab. H(2) 3: Chemismus, Spurenelemente und Schwermineralverteilung.

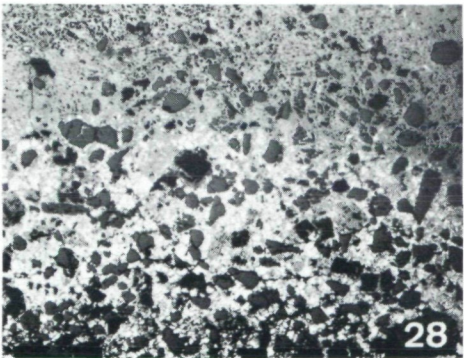
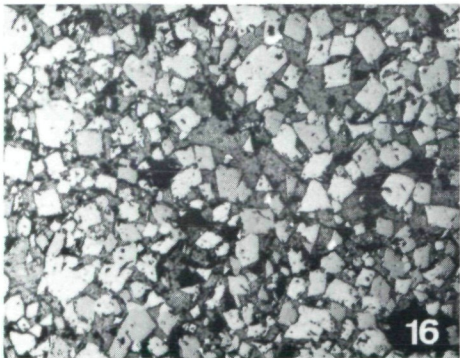
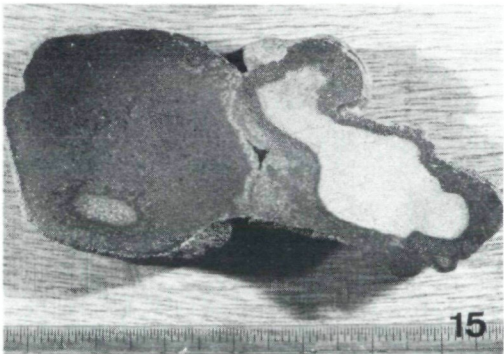
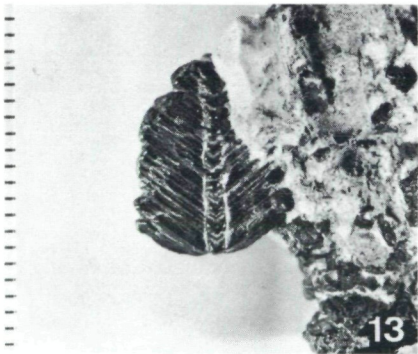
Tab. III(3) 1: Chemische Analysen und Mineralverrechnungen, sowie Werte für die Dreiecksdarstellung (Abb. 17) der Karstsedimente (Tafel 12–13).

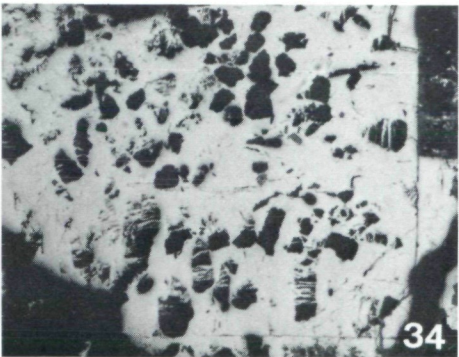
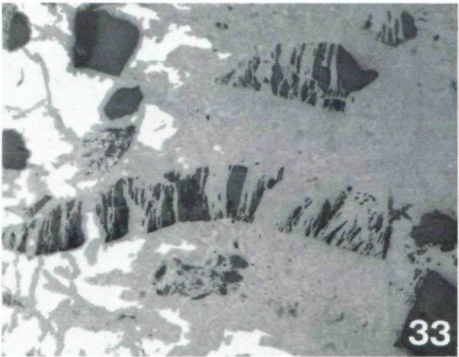
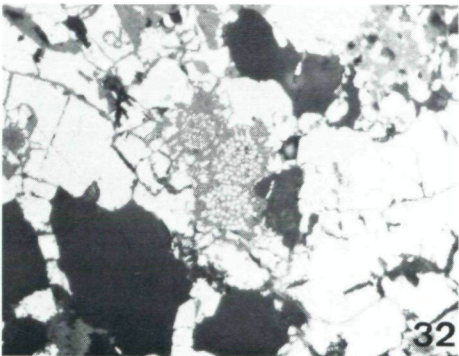
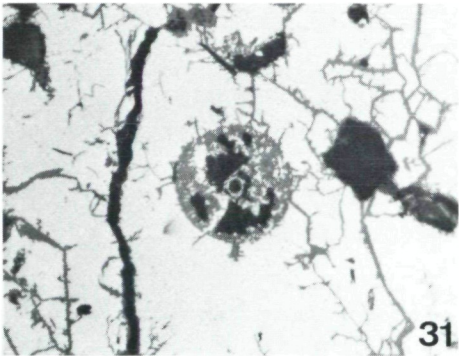
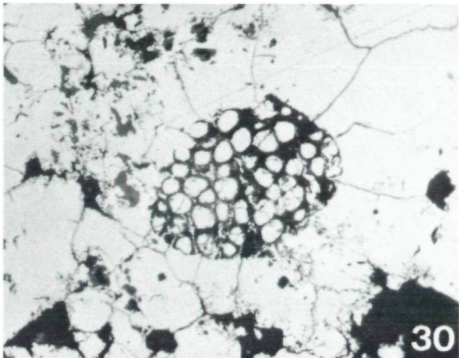
Tab. III(4) 1: Durchschnittswerte der Spurenelementgehalte (Tafel 14). Die Proben-gruppierung erfolgt nach Abb. 18.

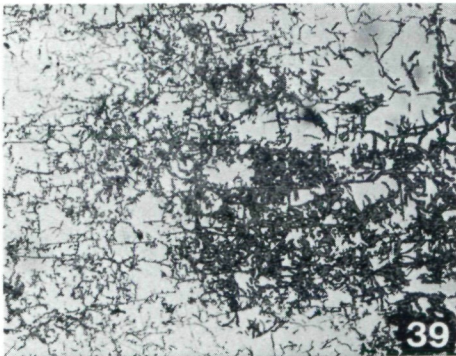
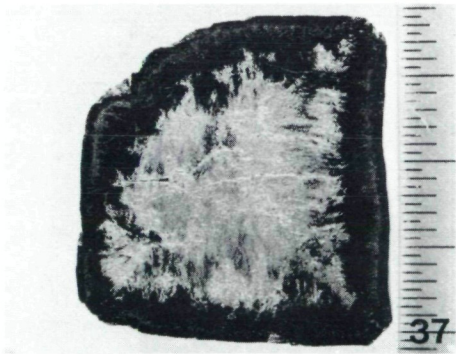
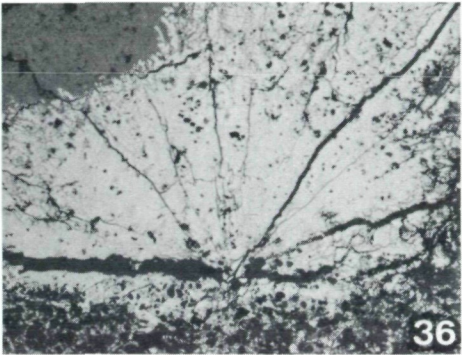
Tab. III(6) 1: Schwermineralverteilung in den Karstsedimenten (Tafel 15).

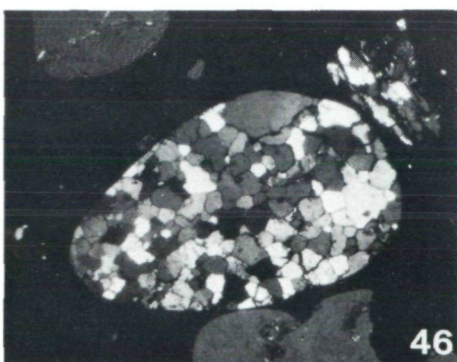
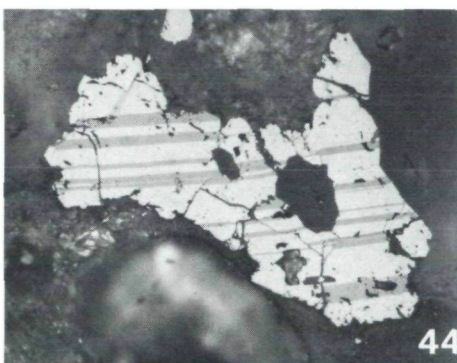
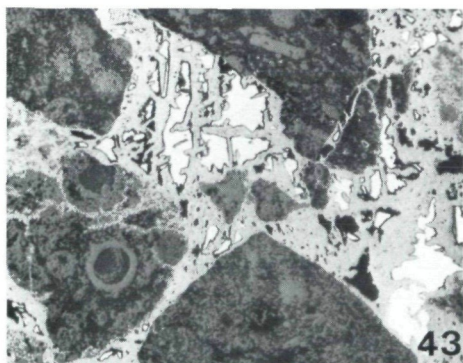
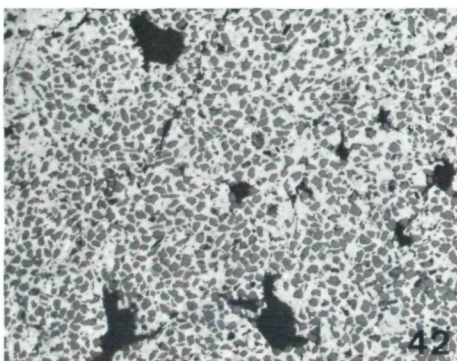
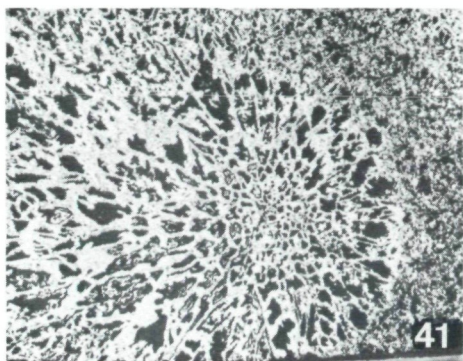












R. SEEMANN: Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete
der Nördlichen Kalkalpen

Tafel 7

H(21)

		Derbers	Bohnerz Pseudobohnerz	Pseudomorph.	Pyrit Markasit	Augensteinmat.	Sande	Tone Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
		1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MaP1	(1)	•	•	•		•	•	•		•	
	(2)	•	•	•		•				•	
	(3)	•	•	•							
	(4)		•								
	(5)	•	•	•							
MaP3	(1)	•	•	•							
	(2)		•	•							
	(3)				•						
	(4)		•	•		•					
	(5)		•			•	•	•		•	
	(6)		•								
	(7)		•								
	(8)			•	•						
	(9)			•	•						
	(10)			•	•						
MaP4	(1)		•								
MaP5	(1)	•	•	•		•		•		•	•
	(2)										
	(3)					•					
	(4)					•					

H(22)

		Goethit	Hämatit	Lepidokrokit	Magnetit	Maghemit	Pyrit	Markasit	Calcit	Dolomit	Quarz	Illit	Chlorit	div. Tonminerale	Gips	Aragonit	Hydromagnesit
	(1)	•	•						•		•	•	•				
	(2)																
	(3)																
	(4)	•	•	•	•	•											
	(5)	•	•	•	•	•					•	•					
	(6)	•	•	•	•	•											
	(7)	•	•	•	•	•											
	(8)	•	•	•	•	•											
	(9)	•	•	•	•	•											
	(10)	•	•	•	•	•											
	(11)	•	•	•	•	•											
	(12)	•	•	•	•	•											
	(13)	•	•	•	•	•											
	(14)	•	•	•	•	•											
	(15)	•	•	•	•	•											
	(16)	•	•	•	•	•											
	(17)	•	•	•	•	•											
	(18)	•	•	•	•	•											
	(19)	•	•	•	•	•											
	(20)	•	•	•	•	•											
	(21)	•	•	•	•	•											
	(22)	•	•	•	•	•											
	(23)	•	•	•	•	•											
	(24)	•	•	•	•	•											
	(25)	•	•	•	•	•											
	(26)	•	•	•	•	•											
	(27)	•	•	•	•	•											
	(28)	•	•	•	•	•											
	(29)	•	•	•	•	•											
	(30)	•	•	•	•	•											
	(31)	•	•	•	•	•											
	(32)	•	•	•	•	•											
	(33)	•	•	•	•	•											
	(34)	•	•	•	•	•											
	(35)	•	•	•	•	•											
	(36)	•	•	•	•	•											
	(37)	•	•	•	•	•											
	(38)	•	•	•	•	•											
	(39)	•	•	•	•	•											
	(40)	•	•	•	•	•											
	(41)	•	•	•	•	•											
	(42)	•	•	•	•	•											
	(43)	•	•	•	•	•											
	(44)	•	•	•	•	•											
	(45)	•	•	•	•	•											
	(46)	•	•	•	•	•											
	(47)	•	•	•	•	•											
	(48)	•	•	•	•	•											
	(49)	•	•	•	•	•											
	(50)	•	•	•	•	•											
	(51)	•	•	•	•	•											
	(52)	•	•	•	•	•											
	(53)	•	•	•	•	•											
	(54)	•	•	•	•	•											
	(55)	•	•	•	•	•											
	(56)	•	•	•	•	•											
	(57)	•	•	•	•	•											
	(58)	•	•	•	•	•											
	(59)	•	•	•	•	•											
	(60)	•	•	•	•	•											
	(61)	•	•	•	•	•											
	(62)	•	•	•	•	•											
	(63)	•	•	•	•	•											
	(64)	•	•	•	•	•											
	(65)	•	•	•	•	•											
	(66)	•	•	•	•	•											
	(67)	•	•	•	•	•											
	(68)	•	•	•	•	•											
	(69)	•	•	•	•	•											
	(70)	•	•	•	•	•											
	(71)	•	•	•	•	•											
	(72)	•	•	•	•	•											
	(73)	•	•	•	•	•											
	(74)	•	•	•	•	•											
	(75)	•	•	•	•	•											
	(76)	•	•	•	•	•											
	(77)	•	•	•	•	•											
	(78)	•	•	•	•	•											
	(79)	•	•	•	•	•											
	(80)	•	•	•	•	•											
	(81)	•	•	•	•	•											
	(82)	•	•	•	•	•											
	(83)	•	•	•	•	•											
	(84)	•	•	•	•	•											
	(85)	•	•	•	•	•											
	(86)	•	•	•	•	•											
	(87)	•	•	•	•	•											
	(88)	•	•	•	•	•											
	(89)	•	•	•	•	•											
	(90)	•	•	•	•	•											
	(91)	•	•	•	•	•											
	(92)	•	•	•	•	•											
	(93)	•	•	•	•	•											
	(94)	•	•	•	•	•											
	(95)	•	•	•	•	•											
	(96)	•	•	•	•	•											
	(97)	•	•	•	•	•											
	(98)	•	•	•	•	•											
	(99)	•	•	•	•	•											
	(100)	•	•	•	•	•											

		Derberz	Bohnerz Pseudobohnerz	Pseudomorph.	Pyrit Markasit	Augensteinmat.	Sande	Tone Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
		1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MaP5	(5)							●			
MaP6	(1)	●	●	●							
	(2)		●								
	(3)			●							
	(4)	●									
MaP7	(1)			●				●			
	(2)										
	(3)										
MaP8	(1)							●			
MaP9	(1)									●	
	(2)										
	(3)										
MaP10	(1)									●	
MaP11	(1)						●	●		●	
MaP12	(1)	●		●							
MaP13	(1)	●		●							
MaP14	(1)	●									
MaP15	(1)	●						●			
MaP16	(1)							●			
MaP17	(1)							●			●

H(2)2

	Derberz	Bohrerz	Pseudoboherz	Pseudomorph.	Pyrit	Marasit	Augensteinmat.	Sande	Tone	Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.			
MaP27 (2)					●				●			●	
MaP28 (1)						●	●				●		
MaP29 (1)												●	●
MaP30 (1)	●	●	●		●		●					●	
MaP31 (1)		●	●										
MaP32 (1)	●					●	●						
(2)						●	●						
(3)												●	●
MaP33 (1)												●	●
(2)							●					●	
(3)													
MaP34 (1)			●										
(2)		●											
MaP35 (1)							●	●					
(2)						●	●	●					
MaP36 (1)	●						●						
(2)							●						
(3)													
(4)													
MaP37 (1)							●						

H(2)2

	Derberz	Rehnersz	Pseudobornersz	Pseudomorph.	Pyrit Markasit	Augensteinmat.	Sande	Tonp Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
	1.	2.	3.	4.		1.	2.	3.	4.	5.	6.
MaP44 (4)			•	●			●				
MaP45 (1)								•			●
MaP46 (1)								•			●
MaP47 (1)								●			
MaP48 (1)											●
(2)											●
MaP49 (1)						●		•		•	
MaP50 (1)			•	●							
(2)			•							●	
(3)			•	•			●	●			
(4)			•	●							
(5)			•	●							
MaP51 (1)								●			
(2)							●	●			
DaP1 (1)			●								
(2)			●	•							
(3)	●							•	•		
(4)	•						•	●	●		
(5)	•						•	●	●		
(6)	•						•	●	●		

[illegible]

[illegible]

H(2)1

	Derbers	Bühner/ Pseudobühnerz	Pseudomorph.	Pyrit Markasit	Augensteinmat.	Sande	Tone Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
LwP3 (1)		●					●			
LwP4 (1)	●									
TaP1 (1)			●							
TaP2 (1)	●									
TaP3 (1)										●
TaP4 (1)										●
TeP1 (1)	●	●								
(2)		●	●							
EwP1 (1)	●	●								
(2)					●					
ToP1		●								
ToP3		●								
ToP4		●								
ToP5		●								
ToP6		●								
ToP7		●								
ToP8		●					●			
ToP9		●								
ToP10					●					
ToP11		●								

H(2)2

	Gothit	Hämatit	Lepidokrokit	Magnetit	Maghemit	Pyrit	Markasit	Calcit	Dolomit	Quarz	Illit	Chlorit	div. T. minerale	Gips	Aragonit	Hydromagnetit
LwP3 (1)	●	●								●						
LwP4 (1)	●	●	●							●						
TaP1 (1)		●														
TaP2 (1)	●	●														
TaP3 (1)										●	●			●		
TaP4 (1)											●			●		
TeP1 (1)	●	●	●													
(2)	●	●	●													
EwP1 (1)	●	●	●													
(2)								●		●	●					
ToP1	●	●	●							●						
ToP3		●														
ToP4	●	●	●													
ToP5																
ToP6																
ToP7																
ToP8	●	●								●	●					
ToP9																
ToP10	●	●								●	●	●				
ToP11																

	Derbers	Bühner/ Pseudobühnerz	Pseudomorph.	Pyrit Markasit	Augensteinmat.	Sande	Tone Mergel	Bodenmaterial	Kalk	sek. Minerale
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ToP12		●								
ToP13		●								
ToP14		●								
ToP15		●								
ToP16				●						
ToP17		●								
BaP1 (1)	●									
(2)	●									
(3)	●									
(4)	●									
FP (1)		●				●	●			
GP1 (1)									●	
(2)			●	●						
(3)							●			
JP1 (1)		●								
JP2 (1)		●								
SpP1 (1)		●			●	●	●		●	
(2)		●								
SpP2 (1)		●			●					
SpP3 (1)	●									

	Gothit	Hämatit	Lepidokrokit	Magnetit	Maghemit	Pyrit	Markasit	Calcit	Dolomit	Quarz	Illit	Chlorit	div. T. minerale	Gips	Aragonit	Hydromagnetit
ToP12		●														
ToP13		●														
ToP14		●														
ToP15		●									●					
ToP16						●										
ToP17	●	●	●	●												
BaP1 (1)	●	●	●	●												
(2)	●	●	●	●												
(3)	●	●	●	●												
(4)	●	●	●	●												
FP (1)																
GP1 (1)	●	●						●								
(2)	●	●				●				●	●					
(3)																
JP1 (1)	●	●														
JP2 (1)		●														
SpP1 (1)	●	●						●		●						
(2)																
SpP2 (1)	●	●								●	●	●				
SpP3 (1)	●	●						●								

R. SEEMANN: Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete
der Nördlichen Kalkalpen

Tafel 12

Tone, Mergel									
	MaP7(1)	MaP36(1)	MaP36(2)	MaP37(1)	MaP47(1)	DaP3(1)	DaP11(2)	DaP11(3)	DaP11(4)
SiO ₂	13.9	17.2	14.0	24.8	9.3	7.2	46.7	53.1	50.0
TiO ₂	0.4	0.8	0.3	0.9	0.2	0.4	2.1	1.7	1.8
Al ₂ O ₃	9.0	19.8	15.2	19.5	5.4	5.1	29.1	24.6	21.6
Fe ₂ O ₃	1.4	2.2	0.8	2.7	1.5	0.3	1.2	2.0	4.3
FeO	2.0	0.5	1.5	1.5	-	0.7	3.4	2.2	0.5
MnO	0.15	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.05	0.15
MgO	1.3	2.1	2.0	3.0	0.4	1.8	4.8	3.7	3.7
CaO	37.0	27.0	32.5	21.2	44.1	44.6	0.5	1.7	5.2
SrO	-	-	-	-	0.01	-	0.1	0.05	0.05
Na ₂ O	0.1	0.04	0.01	0.13	0.1	0.02	0.1	0.1	0.2
K ₂ O	1.5	1.2	0.8	3.1	0.4	0.9	3.5	2.8	2.6
CO ₂	29.3	23.1	27.6	16.7	34.7	36.0	-	1.2	4.0
H ₂ O	3.5	5.9	5.0	6.2	3.7	2.8	8.2	6.7	5.8
Org	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rest	(0.45)	(0.14)	(0.27)	(0.23)	(0.16)	(0.16)	(0.29)	(0.10)	(0.10)
Summe	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Cc	66.5	51.8	62.0	38.0	79.0	77.3	-	2.7	9.0
Dol	-	-	-	-	-	4.2	-	-	-
Qz	9.0	14.3	11.7	15.7	8.0	4.5	33.4	43.5	41.9
Ill	8.0	6.0	4.0	15.5	2.5	4.5	20.0	14.5	12.5
Chl	8.5	2.5	4.0	13.7	1.5	4.8	25.0	18.2	14.5
Gibb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Häm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lim	2.6	4.3	1.5	4.5	2.4	1.0	3.7	4.5	8.0
Al-Gel	5.0	21.0	16.6	12.5	6.5	3.6	17.5	16.5	14.0
Org	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CF	74.3	58.5	68.1	48.3	84.1	86.1	11.3	11.8	19.3
SK	16.0	19.6	15.6	29.9	10.1	8.3	54.7	60.0	55.8
A	9.7	21.9	16.3	21.8	5.8	5.6	34.0	28.2	24.9
CF'	17.4	7.8	8.2	13.1	12.1	12.7	11.3	9.2	10.7
SK'	51.3	43.5	44.8	50.2	55.7	52.3	54.7	61.8	61.8
A'	31.3	48.7	47.0	36.7	32.2	35.0	34.0	29.0	27.5

- III(3)1a -

R. SEEMANN: Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete
der Nördlichen Kalkalpen

Tafel 13

	To. Merg.	Organ. Sed.	Konglom., Augenst., Sandst.			Bauxite	Erz		
	EiP3(1)	MaP18(1)	MaP40(2)	MaP5(1)	MaP23(1)	MaP38(1)	DaP5(1)	DaP5(2)	MaP25(1)
SiO ₂	14.5	22.8	24.3	31.0	80.8	38.0	2.3	2.3	18.6
TiO ₂	0.6	0.6	0.9	0.8	0.2	0.3	3.3	2.5	0.7
Al ₂ O ₃	14.8	14.2	14.3	3.6	6.6	5.8	48.7	39.6	11.8
Fe ₂ O ₃	2.9	5.7	3.4	16.0	2.3	0.4	18.8	34.1	45.4
FeO	-	0.6	0.2	0.4	1.1	0.6	-	-	-
MnO	0.01	0.1	0.2	0.25	0.1	0.03	0.25	0.2	0.2
MgO	1.4	1.2	1.4	1.3	0.9	1.1	0.1	0.2	0.7
CaO	32.8	16.4	18.7	23.2	3.0	27.8	0.2	0.3	5.7
SrO	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-
Na ₂ O	0.06	0.03	0.1	0.05	0.3	0.03	0.1	0.02	0.1
K ₂ O	1.0	1.2	1.5	0.4	0.8	1.0	0.05	0.05	1.5
CO ₂	26.6	12.9	14.9	18.5	1.9	21.8	-	-	4.0
H ₂ O	5.2	6.2	7.2	4.2	1.5	3.0	26.0	20.6	11.0
Org	-	18.0	12.5	-	-	-	-	-	-
Rest	(0.13)	(0.07)	(0.40)	(0.30)	(0.50)	(0.14)	(0.15)	(0.13)	(0.30)
Summe	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Cc	60.2	29.4	33.8	42.0	4.3	49.6	-	-	9.0
Dol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Qz	12.0	19.4	20.0	29.3	75.5	34.8	1.5	1.1	13.0
Ill	4.7	5.7	8.0	2.0	10.0	5.5	1.7	2.4	12.3
Chl	2.5	5.4	4.8	4.5	6.0	5.5	0.6	0.8	2.5
Gibb	-	-	-	-	-	-	73.3	58.8	-
Häm	-	-	-	-	-	-	22.9	36.8	-
Lim	4.5	8.2	5.6	19.7	2.5	1.0	-	-	53.0
Al-Gel	16.0	13.8	14.5	2.3	1.5	3.5	-	-	10.0
Org	-	18.0	13.0	-	-	-	-	-	-
CF	67.4	48.8	49.2	62.6	9.9	53.5	27.1	44.3	63.4
SK	16.4	31.7	32.1	32.7	82.9	40.2	3.2	2.9	22.6
A	16.2	19.5	18.7	4.7	7.2	6.3	69.7	52.8	14.0
CF'	10.7	16.4	12.2	33.5	5.2	4.8	27.1	44.3	59.2
SK'	44.8	51.7	55.5	58.3	87.2	82.3	3.2	2.9	25.2
A'	44.5	31.9	32.3	8.2	7.6	12.9	69.7	52.8	15.6

R. SEEMANN: Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen

Tafel 14

Gruppe	K A R S T - E R Z E										K A R S T - S E D I M E N T E									
	Py	Pm	DE	GE	Bx	KE	PBE	mPBE	BE	Summe der Erze	Aug	Ton	Bod	Kk	G1	Summe der Sed.				
Typ	10	11	11	4	3	3	26	6	7	81	10	24	5	4	2	45				
(Probenzahl)																				
Ag	0.6	0.2	0.3	315.	-	0.5	0.3	0.1	5.7	16.3	0.03	0.04	0.2	-	-	0.05				
As	560.	1780.	2390.	2370.	74.	10.	2400.	900.	850.	1670.	240.	160.	990.	-	-	250.				
B	12.	8.6	34.	53.	74.	-	70.	37.	5.3	38.	9.3	374.	140.	-	-	217.				
Co	24.	2.6	12.5	150.	0.2	95.	58.	23.	35.	39.	8.4	12.3	2.1	7.	-	9.3				
Cr	8.4	78.	99.	46.	530.	5870.	144.	3520.	125.	580.	185.	176.	118.	46.	2.5	153.				
Cu	1.4	0.6	3.0	500.	0.8	30.	20.	19.	-	34.	11.4	62.	13.6	-	-	37.				
Mn	19.	526.	817.	27600.	1570.	880.	1050.	1000.	2760.	2290.	690.	535.	1650.	156.	8.	635.				
Mo	2.4	28.	180.	72.	21.7	5.3	52.	3.7	19.	51.	0.8	0.3	0.5	-	-	0.4				
Ni	14.6	15.	23.	25.	14.	690.	130.	50.	76.	86.	7.4	21.	7.8	0.2	-	13.2				
Pb	20.	2.9	148.	7560.	8.6	15.	54.	93.	77.	428.	33.	34.	2.4	-	-	26.				
Sb	22.	183.	300.	2360.	1070.	1330.	420.	360.	1100.	530.	108.	200.	166.	74.	-	156.				
Sn	-	2.4	4.7	159.	-	185.	0.8	138.	8.7	27.	7.6	2.2	-	-	-	2.8				
Ti	590.	253.	1430.	393.	12900.	10600.	250.	3860.	1480.	1680.	1670.	4200.	2650.	28.	120.	2900.				
V	6.2	96.	105.	42.	156.	1870.	284.	248.	709.	276.	40.	190.	42.	330.	35.	146.				
Y	202.	200.	13.6	68.	367.	2100.	154.	470.	185.	254.	140.	690.	-	6.3	5.	400.				
Zn	7.	47.	451.	18800.	48.	500.	277.	130.	45.	1120.	11.8	2.2	0.7	-	-	3.9				

- III(4)1 -

	Op	BC	dM	Gr	Zi	Ep	Zoi	Tu	Ru	Sta	Hbg	Hbf	Ti	Ap	Br	An	Sil	Dt	Crs
MaP 1	91	+	9	40	16	14	5	5	5	4	4	5	2						
MaP 3	72	+	28	19	66	7	1	2	2	+	1	1	1			+			
MaP 6	90	+	10	28	12	23	5	15	6	4	3	1	2	1					
MaP20	51	4	45	90	1	3	3	+		+	1			2					
MaP22	58	+	42	88	5	3	1	1			+		1	1					
MaP23	59	9	32	60	1	14	3	2			16	2	+	2		+			
MaP38	75	+	25	15	45	6	+	10	12	+	1	1	1	6	1	2			
MaP39	73	+	27	53	11	10	5	6	2	3	2	4	1		1	+	1	1	
MaP40	69	3	28	30	2	22	11	6	2		12	11	1	3	+				+
MaP44	97	+	3	16	30	7		24	8		4		9		+	2			
MaP47	31	65	4	20	2	23	23	2	+		20		6	2	2	+			
MaP50	96	1	3	13	29	2	1	29	12	3	1		4	1	2	3			
DaP11(2)	94	4	2	3	21	+		19	3	+			2	44	+	8			
DaP11(3)	71	8	21	1	12	3		27	6	+			1	35	9	6			+
DaP11(4)	94	1	5	+	16	1		14	10				+	41	11	17			+
EiP 1	70	4	27	79	2	5	5	2		+	4	3	+			+			