

# **MASTERARBEIT/MASTER'S THESIS**

# Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis "Schwarze Sedimente in Karsthöhlen der Ostalpen"

verfasst von / submitted by

## Barbara Gruber

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

#### Master of Science (MSc)

Wien, 2022 / Vienna, 2022

Studienkennzahl It. Studienblatt /UA 066 815degree programme code as it appears on<br/>the student record sheet:UA 066 815Studienrichtung It. Studienblatt /Masterstudium Erdwissenschaften UG2002degree programme as it appears on<br/>the student record sheet:Masterstudium Erdwissenschaften UG2002Betreut von / Supervisor:Mag. Dr. Lukas Plan

# Abstract

Nationally, as well as internationally, black sediments in caves aroused the interest of researchers. Analyses from the 1950s interpreted a thin black coating on cave clay in the Hirlatz Cave (Dachstein, Upper Austria) as carbon. Thus, it was concluded that the origin was soot from forest fires. Studies in the 1990s examined black sandy layers in an active stream cave in the Sensengebirge and identified them as iron- manganese deposits with a microbial formation.

The aim of this study is to give an overview of black sediments in karst caves. For this purpose, black sediments from twelve karst caves in Austria and one in Germany were investigated. The 42 samples were characterised mineralogically and chemically and the connection with microorganisms was examined.

The mineralogy was determined with X-ray diffraction. The TC technique was used for the analysis of organic and inorganic carbon. Total chemistry and pedogenic oxides were determined using ICP-OES. The type of microorganisms was determined using biomarker analysis. Thin sections were also analysed.

The following types of black sediments were identified: (1) soot-like deposits; (2) deposits near active waters; (3) iron-manganese deposits; (4) phosphate-rich deposits and (5) deposits of unknown origin.

The present work concluded that (1) the soot-like layers are not soot from wildfires. The layers were formed after the deposition of the Bright Cave Clay and are maximally 20 ka old. Biomarker analysis revealed hydrocarbons (hopanoids) produced by bacteria in the layers. Overall, it was noticeable that the majority of the black sediments are tightly bound to moisture. This was especially noted in (2) the overlays near active waters, suggesting that they are precipitated from the waters. These are presumably washed-in soils. Using XRD analysis, (3) iron oxides such as goethite and lepidocrocite, and manganese oxides such as todorokite, were found in black crusts. Thin sections show three dimensional dendritic structures of iron manganese oxides at the surface of the host rock. Likewise, lenses and layers in the sediment were associated with iron and manganese. Furthermore, it has been shown that the black, (4) phosphate-rich crusts found in paleo-phreatic caves are partly rich in manganese and iron. They are probably associated with guano deposits. Regarding the (5) black layers on speleothems and host rocks, no results were obtained, as they are very thin and only the host material could be analysed.

# Kurzfassung

National, sowie international, erweckten schwarze Sedimente in Höhlen das Interesse der Forscher. Analysen aus den 1950er Jahren interpretierten Überzuge auf Höhlenton in der Hirlatzhöhle im Dachstein (Oberösterreich) als Kohlenstoff, woraus geschlossen wurde, dass der Ursprung auf Ruß von Waldbränden zurückzuführen sei. Studien der 1990er Jahre untersuchten schwarze sandige Lagen in einer aktiven Wasserhöhle im Sensengebirge und identifizierten diese als Eisen- Manganablagerungen mit mikrobieller Bildung.

Ziel dieser Studie ist einen Überblick über schwarze Sedimente in Karsthöhlen zu geben. Dazu wurden schwarze Sedimente aus zwölf Karsthöhlen in Österreich, sowie einer in Deutschland, untersucht. Die dabei entnommenen 42 Proben wurden mineralogisch und chemisch charakterisiert und der Zusammenhang mit Mikroorganismen geprüft.

Die Mineralogie wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Für die Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs wurde der gesamte Kohlenstoffgehalt analysiert. Die Gesamtchemie und pedogene Oxide wurden mithilfe der ICP-OES ermittelt. Die Art der Mikroorganismen wurde anhand der Biomarker Analyse ermittelt. Zudem wurden Dünnschliffe analysiert.

Es wurden folgende Typen von schwarzen Sedimenten herausgearbeitet: (1) rußähnliche Ablagerungen; (2) Ablagerungen an aktiven Wässern; (3) Eisen-Manganablagerungen; (4) phosphatreiche Ablagerungen und (5) Ablagerungen unbekannten Ursprungs.

Die vorliegende Arbeit kam zu dem Ergebnis, dass die (1) rußähnlichen Schichten nicht auf Ruß von Waldbränden zurückzuführen sind. Die Schichten sind nach der Ablagerung des Hellen Höhlentones entstanden und maximal 20 ka alt. Die Biomarker Analyse zeigte von Bakterien erzeugte Kohlenwasserstoffe (Hopanoide) in den Schichten. Insgesamt fiel auf, dass der Großteil der schwarzen Sedimente eng an Feuchtigkeit gebunden ist. Dies wurde vor allem bei den (2) Überzügen nahe aktiven Wässern festgestellt, was nahelegt, dass diese aus den Wässern abgelagert werden. Hier handelt es sich vermutlich um eingeschwemmte Böden. Mithilfe der XRD-Analyse wurden (3) Eisenoxide wie Goethit und Lepidokrokit, sowie Manganoxide wie Todorokit, in schwarzen Krusten gefunden. Dünnschliffe zeigen anhand einer Gesteinskruste dreidimensionale dendritische Strukturen, es handelt sich um Eisen-Manganoxide. Ebenso wurden Linsen und Lagen im Sediment mit Eisen und Mangan in Verbindung gebracht. Darüber hinaus konnte belegt werden, dass die in paleophreatischen Höhlen gefundenen schwarzen, (4) phosphathaltigen Krusten teilweise mangan- und eisenreich sind. Sie stehen wahrscheinlich mit Guaoablagerungen in Verbindung. Bezüglich der (5) schwarzen Schichten auf Speläothemen und Muttergestein wurden keine neuen Erkenntnisse gewonnen, da die Lagen zu dünn sind lediglich der Untergrund analysiert werden konnte.

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	<u>1</u>
Grundlagen	3
Mineralbeschreibung	5
Karbonate	5
Silikate	5
Sulfate	6
Oxide und Hydroxide	6
Phosphate	7
Nitrate	7
Bisherige Arbeiten	8
Rußartige Ablagerungen	8
Eisen-Manganablagerungen	8
Humus-Substanzen	11
Pigmente von Bakterien	12
Methoden	13
Methoden im Feld	13
Total Carbon (TC)	13
Röntgendiffraktometrie (XRD)	14
Biomarker Analyse (BM)	15
Gesamtchemie (GC)	15
Untersuchung pedogener Oxide mittels Oxalat- und Dithionit-Extraktes (PO)	16
Dünnschliffe (DS)	16
Untersuchte Höhlen und Probenpunkte	17
Geographisch-tektonischer Überblick	17
Generelle Geologie und Tektonik	19
Bearbeitete Höhlen	20
Eisriesenwelt	20
Hirlatzhöhle	20
Dachstein-Mammuthöhle	20
Dachstein-Rieseneishöhle	21
Günter-Stummer-Höhle	21

Ozonloch	21
Schönberg-Höhlensystem	22
Klarahöhle	22
Totes Weib	22
Ötscher-Höhlensystem	23
Lurgrotte	23
Perlmooser-Seeportal	23
Laichinger Tiefenhöhle	24
Ergebnisse	25
Probenbeschreibungen	25
Eisriesenwelt (ERW)	25
Hirlatzhöhle (HIH)	27
Dachstein-Mammuthöhle (DMH)	31
Dachstein-Rieseneishöhle (DRE)	
Günter-Stummer-Höhle (GSH)	
Ozonloch (OZL)	40
Schönberg-Höhlensystem (SBH)	40
Klarahöhle (KLH)	41
Totes Weib (TOW)	41
Ötscher-Höhlensystem (ÖTH)	42
Lurgrotte (LUG)	42
Perlmooser-Seeportal (PSP)	43
Laichinger Tiefenhöhle (LAT)	45
Übersicht der angewandten Methoden	46
Kohlenstoffgehalte	47
Röntgendiffraktometrische Untersuchung	50
Biomarker Analyse	52
Gesamtchemie	53
Pedogene Oxide	53
Dünnschliffe	54
Interpretation	55
Kohlenstoffreiche Proben	55

Eisen-manganreiche Proben	57
Phosphatreiche Proben	60
Diskussion	61
Ruß-ähnliche Ablagerungen	62
Ablagerungen an aktiven Wässern	63
Eisen-Manganablagerungen	64
Phosphatreiche Ablagerungen	68
Ablagerungen unbekannten Ursprungs	70
Conclusio	71
Dank	73
Literatur	74
Illustrationsverzeichnis	<u>79</u>
Tabellenverzeichnis	85
Appendix	86

# Einleitung

Seit Urzeiten sind Menschen fasziniert von Höhlen. Diese wurden als Zufluchtsort, für religiöse Zwecke, für die Munitionsherstellung, als Lageräume, Festräume, als Leinwände und Ruhestätte für die Toten genutzt. In Österreich wurden Ritzzeichen, welche religiös-rituell gedeutet wurden, an Höhleneingängen gefunden (White & Culver, 2012; Mattes, 2016). Österreich ist besonders durch die weitläufigen Karstgebiete, die über 21 % des österreichischen Staatsgebiets ausmachen, reich an Höhlen (Pavuza, 2005). Die ausgedehnten Höhlen in Österreich sind allesamt Karsthöhlen. Es sind über 18.100 Höhlen erfasst und pro Jahr werden etwa 300 Höhlen dokumentiert und neu aufgenommen (Spötl et al., 2016). Die Erforschung von Höhlen benötigt spezielles Equipment und entsprechende Erfahrung (Oedl & Spötl, 2016). Das durch die Dunkelheit bedingte Fehlen der Vegetation, die kargen Wände und die damit assoziierte Enge und Leere, aber auch die schützende Funktion, lassen viele Menschen gemischte Gefühle über Höhlen entwickeln. Nicht zuletzt deshalb ranken sich um Höhlen Mythen und Legenden (White & Culver, 2012; Wirth, 2016).

Das wissenschaftliche Interesse an Höhlen ist in vielen Disziplinen vertreten. Physiker faszinieren Höhlen aufgrund ihrer Statik (Jordá-Bordehore et al., 2016). DNA-Forscher und Anthropologen profitieren von den präservierenden Eigenschaften von Höhlen, die vermehrt Knochen und DNA-Funde ermöglichen (Stern & Crandall, 2018). Biologen erforschen die Adaptionen von Tieren, welche den Bedingungen in Höhlen geschuldet sind (Stahlschmidt et al., 2019). Höhlen ermöglichen Sedimentologen frühere Klimabedingungen zu rekonstruieren (Sasowsky & Mylroie, 2004). Darüber hinaus sind Sedimente von zentralem Interesse für die Höhlenforschung, da sich mit ihnen Aussagen über Fließbedingungen und die Höhlenentstehung treffen lassen (Bethke, 2020; Holzer, 2022). Das Einschwemmen der Sedimente in Karsthöhlen erfolgt bereits während der phreatischen Phase, als auch später, wenn die Höhlen teilweise trockenfallen und mit Sedimenten ganz oder teilweise verfüllt werden (Sasowsky & Mylroie, 2004). Nicht nur vom Erscheinungsbild, auch chemisch, stellen schwarze Sedimente eine Abweichung zu den herkömmlichen Verfüllungen dar. Schwarze Sedimente findet man weltweit in Höhlen (Hill, 1982; Menne, 1996a; Hill & Forti, 1997).

Das Phänomen schwarzer Sedimente wurde bereits 1913 von Bock et al. in der Dachstein-Mammuthöhle bewusst wahrgenommen und beschrieben: "... benannten wir nach der düsteren Farbe des Gesteines und des massenhaft angehäuften Lehms das "schwarze Labyrinth"...". Später (1957) analysierte Schauberger gleichartige dünne schwarze Überzüge in der Hirlatzhöhle am Dachstein. Durch den hohen Kohlenstoffgehalt der Überzüge folgerte er, dass es sich um Ruß von Waldbränden handelt. Der Ruß habe nach Schauberger (1957) durch Luftströme seinen Weg auf den Höhlenton gefunden.

Die Ursachen dieser schwarzen Sedimente sind vielfältig. Einen Überblick über schwarze Ablagerungen und mögliche Geneseprozesse, gab Hill (1982). Sie untersuchte Karsthöhlen in den USA und fand Manganoxide, Ruß, Guano, Teer, Pflanzenmaterial und humusreiche Schichten. Dabei teilte Hill die Ruß-Ablagerungen in mehrere Kategorien: Ruß von Waldbränden, Ruß von Laternen sowie Fackeln und Ruß von Guano-Feuern. Dass die Ablagerung von Ruß eng mit menschlichen Handlungen in Höhlen verknüpft ist, wurde schon recht früh postuliert. Eine Studie beschäftigte sich explizit mit dem Einfluss des Menschen auf die Genese schwarzer Sedimente. Šebela et al. (2015) untersuchten slowenische Höhlen, mit unterschiedlichen menschlichen Impakt, auf die Bildung schwarzer Ablagerungen. Dies sollte dazu dienen, die möglichen anthropogenen Ursachen der schwarzen Verfärbungen aufzuzeigen. Dazu wurde die heutige Postojnska-Jama, die jährlich rund 700.000 Besucher zählt, mit der in prähistorischen Zeiten genutzten Črna-Jama verglichen. Die Studie ergab, dass in beiden Höhlen sowohl natürliche als auch anthropogene Ursachen zu den schwarzen Überzügen führen. Luftverschmutzung, Fackeln, Feuer innerhalb und außerhalb der Höhle, frühere Kochstellen und die Feinstaubproduktion, der in der Postojnska-Jama fahrenden Züge, sind Gründe für die Entstehung der schwarzen Ablagerungen.

Auch in Österreich wurde die Genese schwarzer Sedimente untersucht. Menne (1996a,b) forschte in der Rettenbachhöhle; einer aktiven Wasserhöhle im Sengsengebirge. Es wurden Myxobakterien in sandigen Lagen von schwarzen Eisen-Manganoxiden nachgewiesen, die in Zusammenhang mit deren Bildung stehen.

Die vorliegende Arbeit setzt die Untersuchung der Genese schwarzer Sedimente in Österreich fort. Ziel ist es, einen Überblick über verschiedenste schwarze Sedimente in Karsthöhlen der Ostalpen zu geben. Dazu wurden schwarze Sedimente in Form von Überzügen, Krusten, Spaltenfüllungen, Sedimentlagen und -linsen sowie Geröll untersucht. Diese wurden mineralogisch und chemisch charakterisiert. Die Ablagerungsbedingungen wurden rekonstruiert und die mögliche Beteiligung von Mikroorganismen an deren Bildung ermittelt. Die zur Färbung führende Komponente der Sedimente wurde bestimmt und ihre Herkunft analysiert. Um die Ziele dieser Arbeit zu erreichen, wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Proben wurden aus den Höhlen entnommen, die Umgebung wurde beschrieben und fotografiert. Für die Untersuchungen der Proben wurden Röntgendiffraktometrie (XRD), Gesamtkohlenstoff (TC) und Biomarker Analysen (BM), angewandt. Die in den Proben vorhandenen pedogenen Oxide (PO) und die Gesamtchemie (GC) wurden mittels der Induktivgekoppelte-Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) untersucht. Zudem wurden mikroskopische und makroskopische Bestimmungsmethoden, wie die Untersuchung von Dünnschliffen (DS) angewandt, um Überzüge und Spaltverfüllungen zu identifizieren.

# Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Karsthöhlen der Ostalpen. Karst ist eine Landschaftsform, welche sich durch leicht lösliche Gesteine, die dadurch bedingte unterirdische Entwässerung und charakteristische Oberflächenformen, wie Karren und Dolinen, auszeichnet (Spötl & Plan, 2016). Als Höhlen werden unterirdische Hohlräume klassifiziert, die durch natürliche Prozesse gebildet wurden und mehr als menschengroß sind. Sie können mit Luft, Wasser oder Sediment gefüllt sein (Gunn, 2004). Karsthöhlen entstehen durch Lösung von Gesteinen. Meist handelt es sich um Karbonate wie Kalk, Dolomit und Marmor. Um das Gestein zu lösen ist ein Eintrag von Kohlendioxid in Sickerwässer erforderlich, da sich Kalk und Dolomit nur in kohlensäurehaltigem Wasser lösen. Dabei stammt das erforderliche Kohlendioxid vor allem aus der Bodenbedeckung über den Höhlen. Nur ein Bruchteil des Kohlendioxids stammt aus der Luft (Spötl & Plan, 2016). Es gibt zwei verschiedene Arten von Karsthöhlen: epigene und hypogene. Sie unterscheiden sich durch die Art der Wässer, welche den Kalk lösen. Epigene Karsthöhlen entstehen durch chemische Lösung von Wasser, welches von oben z.B.: durch Schwinden, Klüfte etc. in das Gestein eintritt (Plan & Spötl, 2016a). Hypogene Karsthöhlen entstehen durch aufsteigende Tiefenwässer (Plan & Spötl, 2016b). In Höhlen werden verschiedene Niveaus, nach der Wassersättigung unterschieden. Die



Abb. 1: Zonen im Karst (Bauer et al., 2003).

phreatische Zone liegt unterhalb des Grund- bzw. Karstwasserspiegels. Diese Zone ist vollständig mit Wasser gesättigt. Die epihreatische Zone befindet sich über der phreatischen und wird zeitweise überflutet. Darüber liegt die vadose Zone, dieser Bereich liegt über dem Grundwasserspiegel (Abb. 1).

Wie in der Geologie üblich, werden auch in Höhlen drei Arten von Sedimenten unterschieden: chemische, biogene und klastische. Klastische Sedimente sind Ablagerungen, die keiner chemischen Änderung unterworfen sind. Werden sie an Ort und Stelle abgelagert, nennt man diese "autochthone Sedimente". Sind sie durch Transportvorgänge in die Höhle gelangt, nennt man sie "allochthone Sedimente" (Häuselmann, 2007). Zu autochthonen Sedimenten zählen Versturzblöcke und Schutt, die auf Frostbruch oder Deckensturz zurückzuführen sind. Zu allochthonen Sedimenten zählen Sand, Gerölle und Tone. Der Transport erfolgt Großteils durch in die Höhle eindringendes Fließwasser, kann aber auch durch Luftströme oder schwerkraftbedingt erfolgen.

In den Nördlichen Kalkalpen (im Folgenden als NKA bezeichnet) sind vor allem die Höhlen im Dachstein sedimentologisch gut untersucht. Hier wurden zwei Typen von Feinsediment unterschieden: der Helle und der Dunkle Höhlenton (Seemann, 1973; Holzer, 2022). Der Helle Höhlenton besteht aus Kalzit, Illit, Smectit, Chlorit und Kaolinit, wohingegen der Dunkle Höhlenton vor allem Quarz, Muskovit, Chlorit, Illit, Kaolinit, Goethit oder Hämatit und Kalifeldspäte beinhaltet (Holzer, 2022). Der Helle Höhlenton weist eine Schichtung zwischen hellerem Gefüge und dunklerem auf, welche sich in Wechsellagerung befindet. Hierbei ist die hellere Lage karbonatreicher und die dunklere Lage enthält mehr Schichtsilikate (Bethke, 2020). Im Gegensatz dazu weist der Dunkle Höhlenton in der Regel keine Schichtung auf. Biogene Sedimente umfassen Tierexkremente, Schalen und Knochen, sowie Pflanzenreste (Häuselmann, 2007). In Höhlen kommt es zur Entstehung von Mineralen. Diese werden "chemische Sedimente genannt". Diese Höhlenminerale oder auch Speläotheme zählen zu den sekundären Mineralen, welche durch chemische und physikalische Prozesse in der Höhle entstanden sind. Beispiele für Speläotheme sind Sinterröhrchen, Sinterfahnen, Perlsinter, Stalagmiten & Stalaktiten, Excentriques und diverse Kristallbildungen (Hill & Forti, 1997; Bieniok & Knobloch, 2016).

Mikroorganismen dringen auf verschiedenste Wege in Höhlen ein. Sie können durch Luftströme, Fließwasser, Klüfte, Gesteinsporosität, die Schwerkraft und an Menschen bzw. Tieren geheftet in Höhlen gelangen (Gunn, 2004). Das Mikroklima in Höhlen zeichnet sich durch sehr geringe Temperaturschwankungen und eine hohe relative Luftfeuchtigkeit aus. Durch die Feuchtigkeit in Höhlen wird das Wachstum von Mikroorganismen ermöglicht. Diese sind mikroskopisch kleine einzellige oder wenigzellige Lebewesen. Sie spielen eine wesentliche Rolle im Kohlenstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Metallzyklus. Unter dem Sauerstoff-, Begriff Mikroorganismen werden Bakterien, Archaea, Pilze, Algen, Protozoen und Viren zusammengefasst (Cypionka, 2010). Diese Organismen benötigen Kohlenstoff und Feuchtigkeit für die Zelle. Die Energiegewinnung der Mikroorganismen unterscheidet sich grundlegend. Sie werden in autotrophe und heterotrophe Organismen unterteilt. Autotrophe Organismen können ihren Anabolismus mithilfe von anorganischen Stoffen bedienen (Cypionka, 2010). Heterotrophe oder Organotrophe Organismen hingegen benötigen organische Verbindungen für den Anabolismus. Dies ist in einer oligotrophen Umwelt, wie tieferen Höhlenteilen, oft nur durch äußeren Eintrag von Kohlenstoff oder einer Vergesellschaftung mit autotrophen Organismen möglich. Energie für die Reaktionen des Stoffwechsels und Feuchtigkeit sind für Mikroorganismen lebensnotwendig (Northup et al., 2000).

Zur Unterscheidung der Mikroorganismen werden die von ihnen erzeugten Stoffe untersucht, sogenannte Biomarker. Diese sind über geologische Zeiträume beständige Anzeiger bestimmter Arten von Mikroorganismen. Zu den Biomarkern zählen beispielsweise Lipide, Fettsäuren, Hopanoide oder andere Kohlenwasserstoffe. Hopanoide sind membranverstärkende Moleküle. Ein besonderer Kohlenwasserstoff ist Diplopten. Diplopten ist ein Hopanoid, welches beispielsweise von Bakterien hergestellt wird (pers. Mitt. Daniel Birgel, Univ. Hamburg). Andere Kohlenwasserstoffe, n-Alkane werden in Blattwachsen höherer Pflanzen synthetisiert und beinhalten mehr als 25 Kohlestoffatome (pers. Mitt. Daniel Birgel, Univ. Hamburg).

# Mineralbeschreibung

Um die Bedeutung der in der Studie gefundenen Minerale besser zu verstehen, werden diese im Folgenden charakterisiert.

#### Karbonate

Dolomit, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, baut das gleichnamige Gestein auf. Dieses ist verkarstungsfähig und Muttergestein einiger untersuchter Höhlenteile. Bedingt durch seine Chemie ist Dolomit langsamer löslich und härter als Kalk, zudem bricht das Gestein spröder.

Kalzit, CaCO<sub>3</sub>, ist trigonal und das häufigste Höhlenmineral. Zudem ist es auch Hauptbestandteil des Kalks bzw. Kalkmarmors, der den Großteil der Muttergesteine der untersuchten Höhlen ausmacht (Hill & Forti, 1997).

Aragonit, CaCO<sub>3</sub>, ist orthorhombisch und das zweithäufigste Mineral in Höhlen. Es ist ein metastabiles Hochtemperatur-Polymorph von Kalzit und koexistiert mit Kalzit in den meisten Speläothemen (Hill & Forti, 1997).

Natron, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*10H<sub>2</sub>O, wurde bisher in Österreichs Höhlen nur im Salzburgerschacht gefunden (Seemann, 1979). Das Natrium und die Sulfat-Minerale sind aus einem Gips-Mirabilit-Natron ausgefallen. Es wurde als eine weiße, Schnee ähnelnde, körnige Kruste beschrieben (Seemann, 1979). Aus bulgarischen Höhlen wurde Natron als eine weiße bis graue, ton-ähnliche Masse beschrieben. Laut Shopov (1988) wurde es durch Guano auf einem Vulkangestein, bei pH 13, gebildet.

#### Silikate

Albit, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, gehört zu den Feldspäten, welche eine häufige Mineralgruppe sind. Albit tritt gehäuft mit Biotit, Muskovit, Quarz und Fluorit auf.

Chlorit,  $(Mg, Fe^{2+})_5 Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ , ist ein Schichtsilikat das in Tonen vorkommt und zumeist in die Höhle transportiert wird. Es ist ein Verwitterungsprodukt von Silikatmineralen in Tonen und kommt bevorzugt mit Evaporiten (z.B.: Gips) vor (Hill & Forti, 1997).

Glimmer, wie Biotit, Illit und Muskovit,  $(K,H_2O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$ , sind Schichtsilikate welche in Tonen vorkommen und durch Transport in die Höhle gelangen können. Illit entsteht durch chemische Verwitterung von Muskovit. Illit wird auch Hydromuskovit genannt, da eine Substitution von K<sup>+</sup> durch H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ionen erfolgt. Eine Möglichkeit zur Entstehung von Illit ist die Verwitterung von Silikatmineralen. Die Verwitterung ist durch Änderungen der Humidität begünstigt (Hill & Forti, 1997).

Quarz, SiO<sub>2</sub>, ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste. In Karsthöhlen ist Quarz sowohl den Sedimenten beigemengt als auch in Spuren im Gestein vorhanden.

### Sulfate

Gips, CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, ist das dritthäufigste Höhlenmineral. Zumeist ist es farblos oder weiß, kann aber auch andere Farben annehmen, wie Schwarz oder Braun. Gips kommt auch in Form von Boxwork, Überzügen, Ausblühungen oder Puder vor (Hill & Forti, 1997).

Pyrit, FeS<sub>2</sub>, welchen man mitunter in Höhlen findet, wurde von Seemann (1970) in der Dachstein-Mammuthöhle (im Folgenden als Mammuthöhle bezeichnet) untersucht. Er schlägt vier mögliche Bildungsszenarien vor. (1) Schwefel oder Pyrit bildet sich schon während der Sedimentation der marinen Dachsteinkalke und wird konserviert, bis die unterirdischen Karstgerinne entstehen. Große Pyrite sind jedoch in Kalken unbekannt. (2) Schwefel kann aus anorganischen Bereichen des Karstsystems stammen, wie Salz oder Gipslagerstätten. Die Gipslagerstätten sind in diesem Bereich jedoch zu unbedeutend. (3) Das Sulfat könnte durch zirkulierende Wässer an die Pyrit-Horizonte herangetragen werden, dies wäre bei naheliegenden Sulfatquellen wahrscheinlicher. (4) Durch bakterielle Zersetzung wird Sulfid aus Eiweißstoffen ausgefällt. Schwefel, welcher aus diesen fossilen organischen Resten entsteht, könnte durch das Höhlenumfeld konserviert werden. Weiters könnten auch organische Abfälle in die Höhle gelangen. In Staubereichen können sich Faulschlämme bilden, welche sich zersetzen und zur Entstehung von Pyrit beitragen können (Seemann, 1970).

## Oxide und Hydroxide

Goethit, Fe<sup>3+</sup>O(OH), kommt häufig in Höhlen vor. Ein Polymorph von Goethit ist Lepidokrokit. Es besteht aus einer Gamma Modifikation x FeO(OH) von Goethit. Lepidokrokit kommt in der Mammuthöhle als dünne, glänzende Krusten in klastischen Sedimenten vor (Hill & Forti, 1997). Diese bilden sich üblicherweise weit entfernt von Tropfwässern. Sie entstehen durch aerobe Oxidation von Eisensulfiden in einer Umgebung, die wenig CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> enthält. Die übliche Erscheinungsform von Goethit ist feines Pulver in Sedimenten (Hill & Forti, 1997).

Todorokit, (Mn<sup>2+</sup>, Ca, Mg) Mn<sub>3</sub><sup>4+</sup>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O, wurde weltweit in Höhlen gefunden (Hill & Forti, 1997). Die Vorkommen waren häufig mit Bakterien-Funden verknüpft, wie beispielsweise mit den heterotrophen Gattungen *Leptothrix* und *Clonothrix* (Peck, 1986). Das Ausfallen von Todorokit wurde mit Apatit in Verbindung gebracht. Durch die Erhöhung des pH-Wertes fällt zunächst Apatit und anschließend die Manganoxide aus (Martini & Kavalieris, 1978). Auch weiche, mikrokristalline Überzüge von Todorokit auf Kalzit wurden beobachtet (Onac & Lauritzen, 1995). Erdähnliche Ablagerungen mit einer Mischung von Birnessit, Na4Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub>\*9H<sub>2</sub>O, und Todorokit mit

amorphem Manganoxid, MnO<sub>2</sub>, wurden ebenfalls dokumentiert (Hill & Forti, 1997). Da die Manganoxide einander im XRD-Diagramm überlagern, kann keine exakte Zuordnung erfolgen. Todorokit steht in dieser Studie stellvertretend für Manganoxide. Ein mögliches anderes Manganoxid wäre Birnessit, welches eines der häufigsten Manganoxiden in Höhlen darstellt (Moore, 1981).

#### **Phosphate**

Hydroxylapatit, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH), ist das häufigste Phosphatmineral in Höhlen, da es ein Reaktionsprodukt von Fledermausguano und Kalk darstellt (Hill & Forti, 1997). Hydroxylapatit wurde als Kruste und an Stalagmiten gefunden, die als konzentrisch laminiert mit einem Farbwechsel von Braun zu Grau und beinahe Schwarz beschrieben wurden (Shepard, 1882). In einer Studie zu phosphatreichen Mineralen in europäischen Höhlen wurden schwarze Hydroxylapatite gefunden. Sie kommen als Kruste auf den Höhlendecken und Blöcken vor, sowie als dunkle Lagen im Sediment und als puderförmige Überdeckung von Sand. Auf Hydroxylapatit wurden 22 Höhlen in Frankreich, Italien, Mazedonien, Ungarn und der Slowakei untersucht (Audra et al., 2019).

#### Nitrate

Nitronatrit, NaNO<sub>3</sub>, wurde in Höhlen als Pulver, Kruste oder in Form von kleinen Kristallen gefunden. In der Las Manos Cave in Argentinien, wurden Krusten in Spalten gefunden. Diese Höhle hat ein trockenes und kaltes Klima (Hill & Forti, 1997).

# **Bisherige Arbeiten**

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen zu schwarzen Höhlensedimenten lassen sich diese in vier verschiedene Gruppen gliedern.

# Rußartige Ablagerungen

Bereits 1957 führte Schauberger chemische Analysen von schwarzen Überzügen aus der Hirlatzhöhle durch, die genaue Methodik ist in der Publikation nicht beschrieben. Die dünnen Schichten auf dem Höhlenton wurden als Kohlenstoff ausgewiesen. Schauberger (1957) stellte die Theorie auf, dass durch das Abbrennen der Bewaldung des überliegenden Gebietes Rauch in die Höhle eingedrungen ist, der sich am Boden abgesetzt hat. Zudem stellte er fest, dass die hauchdünnen Überzüge sowohl im *Schwarzen Gang* und der *Schwarzen Halle* der Hirlatzhöhle, als auch in den gleichnamigen Bereichen der Mammuthöhle zu finden sind. Aufgrund gehäufter Vorkommen und der umfangreichen geographischen Verbreitung dieser rußartigen Sedimente entstanden Zweifel an Schaubergers Waldbrand-Hypothese. Audra et al. (2002) vermuten, dass es sich bei den schwarzen Vorkommen um eine oberflächliche Oxidationsreaktion handelt.

Abseits der Hirlatzhöhle und der Mammuthöhle wurden rußartige Ablagerungen folgendermaßen anhand ihrer Geneseprozesse unterschieden: Hill (1982) identifizierte Geneseprozesse von Ruß, als Ruß von Waldbränden, Ruß von Laternen oder Fackeln und Ruß von Guano-Feuern. Šebela et al. (2015) beschrieben Gründe für Rußablagerungen in slowenischen Höhlen. Sie führten die Vorkommen zurück auf frühere Kochstellen, die Luftverschmutzung oder spezifischere Gründe, wie die Feinstaubproduktion von Zügen in der Schauhöhle von Postojna. Auch in der im Tennengebirge (Salzburg) liegenden Felsbrückenhöhle wurden rußartige schwarze Sedimente dokumentiert (Heiland, 2017). Es handelt sich dabei um Überzüge, welche auf einer weichen, einige cm dicken Sedimentschicht aufliegen.

# Eisen-Manganablagerungen

Erzmineralbruchstücke verursachen im Ton eine graue, braune bis schwarze Verfärbung. Dies wurde in mit Ton verfüllten Spalten in Blei-Zink-Minen in Illinois (USA) festgestellt. In den dunklen Lagen des Tones ist auch Limonit enthalten (Brandbury, 1959). Ein Zusammenhang von Manganoxiden, wie Pyrolusit, Todorokit und Manganomelan mit Apatit wurde von Martini & Kavalieris (1978) in Südafrika entdeckt. Die Manganoxide und der Apatit fallen bei einer pH-Erhöhung gemeinsam aus. Pyrolusit wurde dabei als Überzug an Wänden, Todorokit als Kruste an Wänden und Manganomelan als Kruste auf Stalaktiten und Stalagmiten gefunden (Martini & Kavalieris, 1978). Schwarze Sedimentlinsen an den Höhlenwänden in der Rettenbachhöhle im Sengsengebirge auf 663 m Seehöhe wurden von Menne (1996a) beprobt. Die Höhle ist eine aktive Wasserhöhle im Wettersteinkalk und -dolomit. Die Linsen wiesen eine Anreicherung von Mangan und Eisen auf, welche zu der schwarzen Färbung führt. Des Weiteren wurde die Beteiligung von Mikroorganismen untersucht (Menne, 1996a). Myxobakterien, wie *Myxococcus fulvus*, welche die dominierende Art ist, wurden gefunden. Mittel- und Grobsande haben dabei die höchste Dichte an Myxobakterien (Menne, 1996b).

Spilde et al. (2009) prägten den Begriff des "Speleosols", welches ein erdiges Material bezeichnet, das in Höhlen entstanden ist. Den Begriff führten die Forscher ein, da die Genese des Materials der Bodenbildung ähnelt, jedoch in Höhlen erfolgt. Zudem besteht Speleosol, wie die meisten Böden, aus chemisch und mineralogisch getrennten Lagen. In den untersuchten Höhlen Lechuguilla- und Spider-Cave, welche sich in den USA befinden, setzt sich das Speleosol aus zwei Lagen zusammen. Die äußerste Lage besteht aus einer auffällig schwarz gefärbten äußeren Schicht, welche stark mit Eisen und Mangan angereichert ist und nur wenige mm bis cm mächtig wird. Die darunterliegende Lage enthält ein poröses, weiches, umgewandeltes Gestein, welches einige cm mächtig ist. Dieses durch Säure teilweise gelöste Gestein wird aufgrund seiner Veränderung als "Punk Rock" bezeichnet. Darunter liegt der unveränderte Kalkstein oder Dolomit. Die signifikante Rolle bei der Karbonatlösung spielen hierbei Mikroorganismen, die eine organische Säure produzieren um Fe<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup> freizusetzen. Die Oxidation dieser Elemente dient den Mikroben zur Energiegewinnung. Dieser Prozess wird durch Kondenswasser-Korrosion unterstützt. Durch Rayleigh-Bernhard-Konvektion gelangt die Luftfeuchtigkeit an die Decke und kondensiert dort, da dieser Bereich kühler ist (Sarbu & Lascu, 1997). Dieses Wasser absorbiert CO<sub>2</sub> aus der Luft und bildet Kohlensäure, welche die Karbonate löst. Dies unterstützt den Lösungsprozess der Mikroorganismen, welche die Metalle Eisen und Mangan aus dem korrodierten Gestein durch Chelatkomplexe oder Exopolysaccharid-Netzwerke transportieren. Dies hat zur Folge, dass eine Oxidschicht aus Fe<sup>3+</sup> und Mn<sup>4+</sup> entsteht (Abb. 2).



Abb. 2: Speleosol (Northup et al., 2000, in Spilde et al., 2009) (1) Mikroorganismen, (2) Produktion von organischer Säure, (3) Lösung von Karbonat, (4) Transport der Metalle und (5) Oxidschicht.

Mangan-Stromatolithen aus tagfernen Teilen der spanischen Höhle, El Soplao, wurden erstmals von Rossi et al. (2010) beschrieben. Stromatolithe sind laminierte Sedimentablagerungen, die durch Mikroben hervorgerufen werden. Durch den Metabolismus der Mikroben fallen Minerale aus, welche sich mit klastischen Sedimenten der Höhlenumgebung verbinden und laminierte Strukturen bilden. Für gewöhnlich sind an diesen Bildungen Photosynthese betreibende Bakterien beteiligt, deshalb ist die Entdeckung in tieferen Höhlenteilen eine Besonderheit. Die von Rossi et al. (2010) erhobenen Daten weisen auf eine Bildung der Stromatolithe im Schwankungsbereich des Wasserspiegels hin. Das Bildungsalter der Stromatolithe liegt ungefähr 1 Ma zurück. Die Genese erfolgte mit einer hohen Dichte an fossilen Mikroben, welche dazu fähig sind, Mangan zu oxidieren. Das Mangan wird unter anderem aus dem Umgebungsgestein gelöst. Die geringen Mangangehalte im Dolomit können jedoch nicht den Gesamtanteil von Mangan und Eisen in den Stromatolithen erklären. In Höhlen können nicht nur Bakterien eine Manganoxidschicht bilden, sondern auch Pilze. Die von Pilzen erzeugten Todorokit- und Birnessitminerale könnten sogar strukturell von den durch Bakterien gebildeten Oxidschichten unterscheidbar sein. Zudem könnte die Mineralausbildung speziesabhängig sein (Engel, 2015). Ein Pilzbefall wurde in der für ihre Höhlenmalereien bekannten Lascaux Höhle in Frankreich dokumentiert, wobei die Gattung Fusarium solani nachgewiesen wurde. Diese hat schwarze Flecken auf den Wänden verursacht (Bastian et al., 2009). Der Pilzbefall wurde, durch den das Höhlenklima beeinflussenden Besucherstrom begünstigt bzw. verursacht. Die Art des Organismus, welcher die Lagen bildet, kann auf die Art der anthropogenen Verschmutzung hinweisen. Bei festen Abfällen, wie Müll aber auch Kot und Blättern, dominieren manganoxidierende Pilze (

Abb. 3). Bei flüssigen Schadstoffen, wie Abwässern, Dünger und kontaminiertem Wasser, welche in Höhlen eindringen, dominieren manganoxidierende Bakterien (Engel, 2015).



Abb. 3: Externer Kohlenstoffeintrag und Organismen (Engel, 2015).

Manganablagerungen in Höhlen können feinkörnig, kaum kristallin und von der Farbgebung schwarz oder braun sein. Die Ablagerungen können in Krusten, Überzügen, Biofilmen oder als Spalten bzw. Hohlraumfüllungen vorkommen (Engel, 2015). Die Minerale, die bei den Ausbildungen von Mikroorganismen vorherrschen sind zumeist Birnessit oder Todorokit, wobei in manchen Höhlen auch Ranciete und Pyrolusit gefunden wurden. Engel (2015) erwähnte außerdem, dass die Genese von Höhlen einen großen Einfluss auf die darin vorkommenden Mikroorganismen hat. So enthalten hypogene Karsthöhlen laut Engel viele chemolithoautotrophe Mikroorganismen und je nach Umfeld auch z.B. schwefeloxidierende Bakterien. Von epigenen Höhlen aus den Süd-Appalachen ist bekannt, dass die Bildung von Manganablagerungen oft an externen Kohlenstoffeintrag gekoppelt ist. In der Carter-Saltpeter-Höhle in Tennessee (USA) haben verdünnte Abwässer dazu geführt, dass ein massiver manganoxidierender Biofilm entstanden ist (Engel, 2015). Das Modell der durch externen Eintrag entstandenen Manganoxidschicht ist dem Modell des Speleosols von Spilde et al., 2005 gegenübergestellt (Abb. 4).



Abb. 4: Entstehung von Manganoxiden (nach Spilde et al., 2005, in Engel, 2015).

#### Humus-Substanzen

Der Begriff Humus-Substanzen bezeichnet sowohl Humus- als auch Fulvosäuren, die durch den Zerfall von Pflanzenmaterial im Bodenhorizont gebildet werden. Humus-Substanzen absorbieren blaues Licht stärker als rotes, wodurch starke Färbungen im rötlich bis bräunlichem Farbspektrum verursacht werden. Die Säuren enthalten ähnliche organische Moleküle mit unterschiedlichem Molekulargewicht. Humus-Substanzen mit höherem Molekulargewicht produzieren dunklere Farben, während leichtere Substanzen hellere Farben hervorbringen. Durch die höhere biologische Aktivität und höhere Temperaturen in wärmeren Klimazonen wird dort das Pflanzenmaterial stärker zersetzt und es entstehen hellere Verfärbungen der Speläotheme. In nördlicheren Klimaten kommt es zu dunkleren Speläothemen. Der Prozess hängt zudem mit der Zusammensetzung der Bodenbedeckung und dem Wasserfluss zusammen. Im Gegensatz zu Aragonit nimmt Kalzit eine braune bis schwarze Färbung an, wenn Humus-Substanzen aufgenommen werden (White, 1997). In den NKA entstehen schwarze Sedimente Seemann (1979) zufolge durch Karstböden, die durch Oberflächenwasser abgetragen wurden. Diese würden sich durch Gewichtsfraktionierung in anorganische und organische Substanzen trennen, welche durch Wasser in die Höhle gelangen. Rückstaubereiche von Siphonen, wie der *Schwarze Saal* in der Mammuthöhle, eignen sich nach Seemann besonders für die Akkretion von Humus-Substanzen und pflanzlichen Komponenten. Inkohlte organische Substanzen beschreibt er als eine andere mögliche Ausgangsquelle für die schwarzen Sedimente. Diese würden sich beim Abtauen von Gletschern an den Rändern sammeln und schließlich durch Schmelzwässer in die Höhle transportiert werden. Dünnschliffe, welche als Hauptmaterial Kohlenstoff mit verteilten opaken schwarzen Körnern zeigten, wurden von Zupančič et al. (2011) untersucht. Es handelt sich um Überzüge auf Wänden, Böden, Speläothemen, Decken und Versturzblöcken. Die potenzielle Ursache des organischen Kohlenstoffes in den Proben sind biologische Verwitterungsprodukte wie Huminsäuren, Fulvosäuren oder Feinstaub.

#### **Pigmente von Bakterien**

Speläotheme können ihre schwarze Färbung durch Melanin von Bakterien erhalten. Melanin ist ein Pigment, welches bei Menschen, Tieren und Mikroorganismen weit verbreitet ist. Es weist eine rötlichbraune bis schwarze Färbung auf (Zupančič et al., 2011). Cyanobakterien können auf Dolomit und Kalk eine graublaue bis schwarze Verwitterungsrinde verursachen. Eine solche Rinde befindet sich zum Beispiel im Eingangsbereich der Einödhöhle bei Pfaffstätten in Niederösterreich (Cech, 2016). Mithilfe von Phycocyanin, das ein zusätzliches Photosynthese-Pigment darstellt, können Cyanobakterien in lichtschwachen bis aphotischen Bedingungen leben. Die Bakterien wurden auch in lichtlosen Abschnitten gefunden. Die bläuliche Farbe rühre von Pigmenten her, die Wellenlängen absorbieren können, welche von Chlorophyll nicht absorbiert werden können (Cech, 2016).

# Methoden

Im Zuge dieser Arbeit wurden Proben aus Höhlen entnommen und mit verschiedensten Methoden charakterisiert. Eindeutig anthropogene Ablagerungen wie Ruß von Fackeln, Lampen oder Feuerstellen wurden nicht berücksichtigt. Einen Überblick über die Methoden gibt Tab. 2 im Kapitel Ergebnisse.

# Methoden im Feld

Die Probennahme in den Karsthöhlen wurde protokolliert und die Positionen im Höhlenplan vermerkt, welcher im Appendix angeführt ist. Die Umgebung der Probenpunkte wurde erfasst, um Schlüsse zu den Bildungsbedingungen zu ziehen. Die Separation der dünnen rußartigen Überzüge von Hellem- und Dunklem Höhlenton, erfolgte mit einem Taschenmesser. Anschließend wurden die Proben in Apothekerdöschen aus Plastik transferiert. Weiters wurden auch Vollproben mit Höhlentonuntergrund entnommen, um sie im Labor voneinander zu lösen. Das Material der schwarzen Linsen wurde mit einer Kelle aus der Wand entnommen und mit Plastikhandschuhen in Frischhaltebeutel gefüllt. Die dickeren Krusten wurden mithilfe eines Spatels in Plastik-Döschen überführt. Die dünnen schwarzen Krusten auf Festgestein und auf Speläothemen wurden mit Meisel und Geologenhammer abgeschlagen. Anschließend wurden die Krusten mit Plastikhandschuhen in Frischhaltebeutel gefüllt. Im Labor wurden sie mithilfe eines Handbohrers mit Diamantbohrkopf vom Festgestein getrennt.

Für die Untersuchungen der Biomarker ist es wichtig, dass die Probe nicht mit Kunststoff in Berührung kommt. Deshalb wurden die Proben mit einem Spatel in Glasgefäße transferiert. Der Spatel wurde zuvor gereinigt und mit gereinigter Alufolie verpackt, um beim Transport eine Kontamination zu verhindern. Dabei sind die Proben nicht mit der Hand berührt oder mit Plastik in Kontakt gekommen. Zur Reinigung wurde ausschließlich in Glas abgefülltes, hochreines Aceton verwendet.

# **Total Carbon (TC)**

Kohlenstoff tritt als organischer (Total Organic Carbon; TOC) und als anorganischer Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon; TIC) auf. Hierbei kann der anorganische Kohlenstoff vom angrenzenden Festgestein, meist Karbonaten, stammen. Organischer Kohlenstoff hat viele Ouellen. Kohlenstoffquellen sind beispielsweise Mikroorganismen, Pflanzen, Tiere, Verschmutzungen von außen; wie Abwässer, Dünger, Müll, Kot oder Ruß. Der enthaltene Kohlenstoff, sowohl der TOC als auch TIC, wurde mit dem multiphasen Analysator LECO RC612 ermittelt, welcher sowohl den enthaltenen Kohlenstoff als auch die Feuchtigkeit misst. Für die Kalibrierung wurden "Synthetic Carbon LCRM"- Standards von LECO verwendet (502-905). Die Messungen wurden im Geologie Department an der Universität Wien durchgeführt. Um

den organischen und anorganischen Kohlenstoff in einer Probe zu bestimmen, wiegt man das Pulverpräparat (0,1 g) ein. Die Analyse erfolgte mit zwei Durchgängen derselben Probe, um eventuelle Fehler auszuschließen. Da bei einigen Proben zu wenig Material verfügbar war, wurde nur ein Durchgang mit weniger Material durchgeführt. Die Proben wurden in Probenschiffchen aus Nickel eingewogen. Um Verunreinigungen auszuschließen wurden die Schiffchen zuvor im Exsikkator aufbewahrt. Der in der Probe vorhandene Kohlenstoff wurde im Analysegerät mithilfe von Sauerstoff zu  $CO_2$ verbrannt. Bis zu einer Temperatur von 550 °C verbrennt der organische Kohlenstoff. Anschließend verbrennt, bei 700-1200 °C, der anorganische Kohlenstoff. Das entstandene CO<sub>2</sub> wurde durch Infrarot-Zellen gemessen.

### Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die mineralogische Zusammensetzung wurde mithilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelt. Das Trocknen der Proben erfolgte im Trockenschrank bei 40 °C. In einer Achatschale wurden die getrockneten Proben anschließend zu Pulver gemahlen. Das Material wurde in Probenbehälter gepresst, um eine plane Oberfläche für die Untersuchung zu gewährleisten (Abb. 5).



Abb. 5: Gepulverte Proben in Probenhaltern (Foto Barbara Gruber).

Die Analysen wurden mit einem Panalytical X'Pert PRO Diffraktometer mit Kupfer K  $\alpha$  Strahlung, bei 40 kV und 40 mA im Geologie Department an der Universität Wien durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte in Winkeln von 2° bis 70° 2 $\Theta$ . Ein Detektor misst die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung bei den spezifischen Winkeln (2 $\Theta$ ). Daraus entstenht ein Diagramm, welches Intensität gegen Winkel 2 $\Theta$  aufträgt. Das Prinzip beruht auf der Gleichung von Bragg  $n\Lambda = 2d * \sin(\Theta)$ . Diese Gleichung beschreibt wann es zu konstruktiver Interferenz von Wellen bei einer Streuung an dreidimensionalen Gittern kommt. Sie verknüpft d, den Abstand zwischen parallelen Gitterebenen, mit der Wellenlänge  $\Lambda$ , dem Winkel zwischen Gitterebene und Röntgenstahl  $\Theta$  und n, einer natürliche Zahl, welche die Beugungsordnung angibt. Wenn der Abstand der Gitter ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist und dabei eine konstruktive Interferenz auftritt, erhält man ein Signal. Die Interpretation dieses Signals erfolgte mit der Panalytical Software X'Pert High score plus. Die Vergleichsgraphen mit den Beschriftungen wurden mithilfe des Programmes X'Pert Data Viewer erstellt.

# **Biomarker Analyse (BM)**

Biomarker sind besonders langlebige Bestandteile von Organismen. Dazu zählen zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Sterole und Hopanoide. Durch die Art dieser komplexen organischen Substanzen können Aussagen über den Organismus getroffen werden. Beispielsweise ist Diplopterol ein Hopanoid, welches von Bakterien produziert wird. Die Lipide wurden mithilfe von einem Gaschromatographen (Agilent 6890) gekoppelt mit Thermo Finnigan Combustion III interface zu einem Finnigan Delta Plus XL isotope ratio monitoring-mass spectrometer (GC–IRM–MS) untersucht. Die Untersuchungen wurden am Department für Mikropaläontologie an der Universität Hamburg durchgeführt. Für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden Glasgefäße, die mit Aceton von hohem Reinheitsgrad gereinigt wurden, verwendet, um die Proben zu lagern. Die Plastikdeckel wurden mit gereinigter Alufolie (abermals Aceton) ausgelegt, um die Proben nicht mit anderen Kohlenwasserstoffen aus Kunststoff zu verunreinigen.

## **Gesamtchemie (GC)**

Um die Elementzusammensetzung einer Probe mithilfe der ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300 zu bestimmen, mussten die Proben zunächst eingewogen werden. Die Einwaage betrug ca. 0,25 g. Anschließend wurden die Karbonate mithilfe einer sechsmolaren Salzsäure aufgelöst. Den Proben wurden 1 bzw. 1,5 ml Salzsäure zugeführt, bis sich das Karbonat gelöst hat. Nach dem Abrauchen der Proben auf einer Wärmeplatte, welche eine Temperatur unter dem Siedepunkt der Lösung haben muss, wurden die Silikate gelöst. Die Silikate werden in 2,5 ml einer 40 % igen Flusssäure gelöst. Zusätzlich zu der Flusssäure wurde 0,5 ml einer 68 %ige Salpetersäure hinzugegeben, um die Säuremixtur, bei eventuellem Austreten, auf der Haut zu spüren. Da die Lösung langsam erfolgt, musste ein paar Tage gewartet werden, um weiter mit den Proben zu verfahren. Um die Fluoride, die beim Aufschließen entstehen, in lösliche Chloride umzuwandeln, wurde ein Königswasseraufschluss bereitet. Dieser besteht aus 2 ml einer 68 %igen Salpetersäure und 1 ml einer 36 %igen Salzsäure. Dies dient dazu die Fluoride zu lösen, welche bei der Flusssäureabrauchung entstehen. Der Königswasseraufschluss ist korrosiv, da Chlorgas entsteht. Dieser Prozess wurde zweimal durchgeführt. Zuletzt wurde die Probe mit 5 %iger Salpetersäure auf 10 ml verdünnt und anschließend gemessen. Die Probenaufbereitung für die Gesamtelementverteilung wurden ohne Qualitätssicherungsproben (im Folgenden als QA bezeichnet) durchgeführt. Die Gesamtchemie wurde mithilfe von ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300 an der Universität für Bodenkultur bestimmt. In der ICP-OES werden Atome der Probe in ein Plasma angeregt, was zu einer Aussendung von elementspezifischen Spektrallinien führt. Diese Methode wurde angewandt, um Elemente und deren Konzentration zu bestimmen.

## Untersuchung pedogener Oxide mittels Oxalat- und Dithionit-Extraktes (PO)

Als pedogene Oxide werden amorphe, sowie kristalline Aluminium-, Eisen-, Manganund Siliziumoxide bezeichnet. Diese Elemente werden mithilfe einer Säure, durch Komplexbildung oder Reduktion gelöst.

In einem ersten Schritt wurden die Proben eingewogen, bei Oxalat-Extrakten 1 g Probe. Die schlecht kristallisierten und damit am leichtesten löslichen Kationen der Probe wurden mit Oxalat komplexiert. Dazu wurden die trockenen Proben mit 50 ml Extraktionslösung versetzt. Das Oxalat-Extrakt besteht zu vier Teilen aus Ammoniumoxalat-monohydrat, [(COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O], und drei Teilen Oxalsäuredihydrat, [(COOH)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O]. Das Extrakt ist lichtempfindlich. Daher wurden die Behältnisse mit Alufolie umwickelt und in Dunkelheit vier Stunden geschüttelt, um die Homogenität der Lösung zu gewährleisten. Nach diesem Vorgang wurde zentrifugiert. Die Extraktion soll bei einer Raumtemperatur von ca. 22 °C stattfinden. Die Suspension wurde im Dunkeln filtriert und bis zur Messung in einem Kühlraum gelagert.

Für die besser auskristallisierten und damit schwer löslichen Anteile benötigt man ein Reduktionsmittel, in diesem Fall Dithionit. Bei den Dithionit-Extrakten wurden 0,5 g Probe mit 25 ml Extraktionslösung versetzt. Anschließend wurden die Proben 16 Stunden geschüttelt und so homogenisiert. Die Extraktionslösung besteht aus Trinatriumcitratdihydrat,  $(C_6H_5Na_3O_7*2H_2O),$ und Natriumhydrogencarbonat, (NaHCO<sub>3</sub>), welche dann mit Natriumdithionit, (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), versetzt wird. Die Proben wurden ebenfalls in einem Kühlraum gelagert. Die Elemente Al, Si, Fe, Mo, S, Cr, Ca, K, Mg, Na, P, S, Sr und Mn wurden mit einer ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300 analysiert. Um die, in den Extraktionsmitteln Oxalat und Dithionit enthaltenen Elemente abziehen zu können, wurden zwei Blindproben angefertigt. Bei den pedogenen Oxiden wurden zwei QAs (185/051 186) mitprozessiert. Die Werte für die QAs für die pedogenen Oxide passen für Mn, Fe und Al bei den Oxalat-Proben, weichen bei den Dithionit-Proben allerdings ab. Für die anderen Elemente gibt es keine Analysenergebnisse der QAs, deshalb können diese nicht überprüft werden.

Die Atome in der Lösung werden durch ein Plasma angeregt, dabei entstehen für Elemente charakteristische Spektrallinien. Durch die verschiedenen oben genannten Extrakte konnte die Löslichkeit der Elemente bestimmt werden. Die Untersuchungen wurden an der Universität für Bodenkultur, am Institut für Waldökologie, durchgeführt.

## Dünnschliffe (DS)

Um die Zusammensetzung der Kruste (*DMH-S12*) und der Spaltverfüllung (*HIH-S14*) besser zu beurteilen, wurden Dünnschliffe an der Universität Wien angefertigt. Die Dünnschliffe wurden an einem Durchlichtmikroskop des Typs ZEISS SteREO Discovery V20 am Naturhistorischen Museum in Wien, betrachtet und fotografiert.

# **Untersuchte Höhlen und Probenpunkte**

# Geographisch-tektonischer Überblick

Die untersuchten Höhlen (Tab. 1) befinden sich vorwiegend in den NKA, die Lurgrotte befindet sich im Mittelsteirischen Karst, das Perlmooser-Seeportal am Rand des Wiener Beckens und die Laichinger Tiefenhöhle im Schichtstufenland in Deutschland (Abb. 6). Trotz der weitläufigen geographischen Verteilung sind die Hauptgesteine der Höhlen Kalk und Dolomit (Tab. 1). Bei allen Höhlen handelt es sich um Karsthöhlen, welche zumeist epigen entstanden sind; das Perlmooser-Seeportal könnte jedoch hypogen entstanden sein.



Abb. 6: Lage der untersuchten Höhlen: ERW – Eisriesenwelt, HIH – Hirlatzhöhle, DMH – Dachstein-Mammuthöhle, DRE – Dachstein-Rieseneishöhle, GSH – Günter-Stummer-Höhle, OZL – Ozonloch, SBH – Schönberg-Höhlensystem, KLH – Klarahöhle, TOW – Totes Weib, ÖTH – Ötscher-Höhlensystem, LUG – Lurgrotte, PSP – Perlmooser-Seeportal und LAT – Laichinger Tiefenhöhle (DE).

Gesteine	Kalk, (Dolomit)	Kalk, (Dolomit)	Kalk	Kalk	Kalk	Kalk	Kalk, (Dolomit)	Kalk	Kalk	Kalk	Kalk- (Dolomit)- marmor, Schiefer	Kalk	Kalk, (Dolomit)
Decke / Einheit	Staufen-Höllengebirgs- Decke (TI)	Dachsteindecke (JU)	Dachsteindecke (JU)	Dachsteindecke (JU)	Dachsteindecke (JU)	Totengebirgs-Decke (TI)	Totengebirgs-Decke (TI)	Staufen-Höllengebirgs- Decke (TI)	Proles-Decke (JU)	Ötscher-Decke (TI)	Schöckl-Decke (GP)	Beckenrandsedimente	Weißer Jura
Region	NKA	NKA	NKA	NKA	NKA	NKA	NKA	NKA	NKA	AKA	Mittelsteirischer Karst	Wiener Becken	Schichtstufenland
Koordinaten (UTM, 33N)	363.955 / 5.263.545	396.966 / 5.266.505	402.829 / 5.265.422	403.564 / 5.265.391	402.089 / 5.263.927	427.779 / 5.274.271	407.722 / 5.283.895	Wird geheim gehalten	516.247 / 5.301.059	536.479 / 5.286.465	528.746 / 5.230.471	620.221 / 5.313.982	107.787 / 5.383.119
Seehöhe [m]	1.641	870	1.321	1.455	1.968	1.887	1.535	1.314	1.446	880	636	230	780
Region	Tennengebirge	Dachstein	Dachstein	Dachstein	Dachstein	Totes Gebirge	Totes Gebirge	Sengsengebirge	Ötscher	Schneealpe	Tanneben	Leithagebirge	Schwäbische Alb
Kataster Nr.	1511/24	1546/7	1547/9	1547/17	1547/260	1625/379	1626/300	1651/72	1816/6	1851/10	2836/1	2911/73	7524/1
Name	Eisriesenwelt	Hirlatzhöhle	Dachstein- Mammuthöhle	Dachstein- Rieseneishöhle	Günter-Stummer- Höhle	Ozonloch	Schönberg- Höhlensystem	Klarahöhle	Ötscher- Höhlensystem	Totes Weib	Lurgrotte	Perlmooser-Seeportal	Laichinger Tiefenhöhle

Tab. 1: Lage und Geologie der untersuchten Höhlen. Seehöhe und Koordinaten beziehen sich auf den Haupteingang. NKA = Nördliche Kalkalpen, TI = Tirolikum, JU = Juvavikum, GP = Grazer Paläozoikum, Seehöhen in m ü. Adria, ausgenommen LAT.

## Generelle Geologie und Tektonik

Die meisten untersuchten Höhlen befinden sich in den Ostalpen, in der höchsten Deckeneinheit, dem Ostalpin. Das Ostalpin wurde im Zuge des eoalpidischen Ereignisses in der Kreidezeit von der Unterkruste und vom Mantel abgetrennt. Anschließend wurde das Ostalpin auf die Penninische Decke geschoben. Das Ostalpin lässt sich in Ober- und Unterostalpin gliedern (Schuster, 2015). Das Silvretta-Seckau-Deckensystem stellt den tiefsten Deckenstapel des Oberostalpins dar. Dieser wird im Norden vom Veitsch-Silbersberg-Deckensystem überlagert, welches wiederum vom Bajuvarischen, Tirolisch-Norischen und Juvavischen Deckensystem überlagert wird. Die drei letzteren bauen die NKA auf, in welchen die meisten hier beschriebenen Höhlen liegen. Die NKA bestehen aus unmetamorphen bzw. sub-grünschieferfaziell geprägten permo-mesozoischen Sedimenten (Schuster, 2015). Die untersuchten Höhlen der NKA befinden sich in diesen Deckensystemen, zumeist im Tirolikum oder Juvavikum.

Die Lurgrotte liegt im Grazer Paläozoikum, welches Teil des oberostalpinen Deckenstapels ist. Das Grazer Paläozoikum umfasst ein 1250 km<sup>2</sup> großes Gebiet. Tektonisch gesehen befindet sich die Lurgrotte in der Schöckl-Decke. Diese besteht aus schwach metamorphem Kalk des Devons, der von Dolomit, Siliziklastika und Vulkanoklastika unterlagert wird (Ebner et al., 2001).

Das Perlmooser-Seeportal hat sich am Rande des Wiener Beckens ausgebildet. Das Wiener Becken ist ungefähr 200 km lang, maximal 50 km breit und trennt die Alpen von den Karpaten. Das Wiener Becken ist ein Pull-Apart-Becken. Typische Ablagerungen des Wiener Beckens sind feine, tonige Sedimente. An den Rändern des Wiener Beckens lagerte sich der Leithakalk im Miozän, (Badenium) im seichten Wasser ab (Hofmann et al., 2011).

Die Laichinger Tiefenhöhle liegt auf der Schwäbischen Alb, welche ein Teil des Südwestdeutschen Schichtstufenlandes ist. Der Name beruht auf den deutlich erkennbaren lithologischen Stufen, welche durch die unterschiedliche Erosionsbeständigkeit verschieden schnell abgetragen wurden. Die Schwäbische Alb, welche auch als Albtrauf bezeichnet wird, ist durch zwei tektonische Prozesse, Hebung des Oberrheingrabens und die Faltung der Alpen, entstanden. Der Albtrauf besteht größtenteils aus Kalzit, Mergeln und Riffkalken des Weißen Juras (Meschede, 2017).

# Bearbeitete Höhlen

Die Längen und Tiefen der Höhlen sind aus der Höhlendatenbank Spelix entnommen. Die Beschreibung der Höhlen gibt die wichtigsten Eckdaten über die Höhlen, die Geologie und das Karstgebiet. Es handelt sich um zwölf österreichische Höhlen und eine in Deutschland. Die Höhlen sind aufsteigend nach ihrer Katasternummer sortiert.

#### Eisriesenwelt

Die Eisriesenwelt befindet sich im Karstplateau des Tennengebirges, das vorwiegend aus Dachsteinkalk mit einem Sockel aus Ramsaudolomit besteht. Mit 42 km wurde die Eisriesenwelt bis 1985 für die längste Höhle Österreichs gehalten. Ihre horizontale Erstreckung beträgt 2,23 km. Die Gänge verlaufen vorwiegend horizontal und befinden sich zwischen 1.700 und 1.800 m Seehöhe. Der Höhenunterschied beträgt 442 m. Die teils großräumigen Gänge mit Querschnitten von über 100 m<sup>2</sup>, werden von Labyrinthen flankiert. Die größtenteils störungsgebundenen Gangabschnitte sind im gebankten Dachsteinkalk entwickelt, wobei im Norden und Osten auch Dachsteindolomit auftritt. Die Bildung wird im Miozän bis Pliozän angenommen und erfolgte vorwiegend unter (epi)phreatischen Bedingungen (Plan et al., 2021). Die Eisriesenwelt wird oft als größte Eishöhle der Welt bezeichnet. Das Eis kann etliche Meter mächtig werden und nimmt eine Fläche von 11.100 m<sup>2</sup> ein (Buchroither & Gaisecker, 2020). Die Eisriesenwelt ist eine für Besucher zugängliche Schauhöhle.

## Hirlatzhöhle

Die Hirlatzhöhle liegt am Nordrand des Dachsteinmassivs, das mit seinen Ausläufern das zweitgrößte Karstmassiv Österreichs (580 km<sup>2</sup>) darstellt. Die Gesteine des Dachsteinmassivs bestehen vorwiegend aus triassischen Kalken und Dolomiten. Die dominierenden Dachsteinkalke kommen vorwiegend in lagunärer Fazies vor und können eine Mächtigkeit bis über 1 km erreichen. Darunter tritt Wettersteindolomit auf, der aber nur im Süden aufgeschlossen ist. Die Basis des Gebirges bilden das Haselgebirge und die Werfener Schichten. Stellenweise liegt jurassischer Hierlatzkalk auf dem Dachsteinkalk auf oder bildet Spaltenfüllungen. Das in mehreren Etagen angelegte System der Hirlatzhöhle ist weit verzweigt und von großräumigen, phreatischen Tunnels geprägt. Sie ist die drittlängste Höhle Österreichs und hat eine vermessene Länge von 113 km. Der Höhenunterschied beträgt 1.560 m. Der tiefste Punkt liegt 63 m unter dem Spiegel des Hallstätter Sees. Es dominieren nach Norden einfallende Schichtfugen und Störungen. Eine Besonderheit der Höhle sind zwei bedeutende, unabhängige, rezente Entwässerungssysteme (Behm et al., 2016).

## Dachstein-Mammuthöhle

Die Mammuthöhle liegt ebenfalls am Nordrand des Dachsteins. Sie ist ein komplexes System von in phreatischen oder epiphreatischen Bedingungen entstandenen Gängen, jüngeren vadosen Canyons und Schachtsystemen. Der Westeingang der Mammuthöhle wurde bereits 1910 von der Angeralpe aus erforscht. Durch die Entdeckung von Verbindungen konnten einige nahegelegene Höhlen mit der Mammuthöhle zusammengeschlossen werden, wie beispielsweise das Teufelsloch oder der Wasserschacht (Behm et al., 2016). Die bisher erforschten Teile der Mammuthöhle erstrecken sich auf 67 km Länge und haben 1.207 m Höhenunterschied (Behm & Plan, 2005). Die Mammuthöhle ist eine Schauhöhle.

#### Dachstein-Rieseneishöhle

Die Dachstein-Rieseneishöhle (im Folgenden Rieseneishöhle) befindet sich etwas östlich der Mammuthöhle. Trotz der, verglichen mit Hirlatzhöhle und Mammuthöhle, geringen Ganglänge von 2,7 km ist die Rieseneishöhle aufgrund ihrer Vereisung ein Objekt von Bedeutung. Der Höhenunterschied der Gänge beträgt 90 m. Das Gesamteisvolumen von 13.000 m<sup>3</sup> wird durch die starke und auch im Sommer kühlende Bewetterung verursacht. Durch die Bewetterung, die durch einen Versturz kommt, nehmen Forscher ausgedehnte noch unerforschte Gangstrecken an. Radonmessungen bekräftigen die Vermutungen der Forscher es gäbe großräumige Höhlenteile (Behm et al., 2016). Wie die Mammuthöhle ist die Rieseneishöhle eine Schauhöhle, beide sind mit einer Seilbahn erreichbar.

#### Günter-Stummer-Höhle

Die Günter-Stummer-Höhle befindet sich im Bereich des **Krippensteins** (Dachsteinmassiv) und ist zu Ehren des Höhlenforschers Günter Stummer benannt worden, der 2016 verstarb. Die Höhle liegt auf einer Seehöhe von 1.968 m, hat eine vermessene Länge von 993 m und eine Horizontalerstreckung von 131 m. Die erforschten Teile erstrecken sich bis zu 90 m in die Tiefe. Es handelt sich um eine vorwiegend horizontale Höhle, die über einen Einstiegsschacht erreicht wird. Die Sedimente bestehen vorwiegend aus Dunklem Höhlenton und Schutt (Holzer, 2022). Auffällig viele Eisenausfällungen in den verschiedensten Morphologien und Pseudomorphosen sind im Gang mit den roten Punkten vorhanden. Im Mammutlabyrinth nimmt die Verfüllung mit Dunklem Höhlenton zu. Der Helle Höhlenton ist in dieser Höhle jedoch nicht vorhanden (Holzer, 2022).

#### Ozonloch

Das Ozonloch liegt im Toten Gebirge, welches das größte zusammenhängende Karstgebiet Österreichs ist und eine Fläche von 1.057 km<sup>2</sup> einnimmt. Das Ozonloch ist Teil des DÖF-Sonnleiter-Höhlensystems, welches weiters aus Geisterjäger-, DÖF- und Sonnleiterschacht besteht. Es befindet sich im Südostmassiv des Toten Gebirges und ist im Dachsteinkalk entstanden. Die Zugänge zu diesen Höhlen sind mehrere 100 m tiefe Schächte, die durch horizontale Höhlenteile verbunden sind. Der höchst Einstieg liegt auf 1.996 m und der tiefste Punkt des DÖF-Schachtes liegt auf 904 m, was eine Niveaudifferenz von 1.092 m ergibt. Die vermessenen Teile der Höhle haben eine Länge

von 24 km. Die Höhle enthält mächtige Sedimente, bestehend aus Schotter, Sand, Lehm und Blockwerk. In kleinen Horizontalteilen des Ozonlochs sind stark korrodierte Reste früherer Sinterbildungen vorhanden. Gipskristalle, sowie reinweiße Stalaktiten und Excentriques sind in der gesamten Höhle zu finden (Geyer et al., 2016).

#### Schönberg-Höhlensystem

Das Schönberg-Höhlensystem liegt im westlichen Toten Gebirge. Die Höhle ist vorwiegend im Dachsteinkalk der Totengebirgsdecke entstanden. Das Höhlensystem erstreckt sich parallel zur Deckengrenze. Die Höhlengänge sind versturzgeprägt, jedoch auch geradlinig und zumeist großräumig. Das System besteht aus zwei verbundenen Höhlen; der Raucherkarhöhle und dem Feuertal-Höhlensystem. Die Proben stammen aus dem Teil der Raucherkarhöhle. Das nach dem Gipfel, Schönberg 2.091 m, benannte Höhlensystem ist mit 153 km die längste Höhle Österreichs (Zeitlhofer & Knobloch, 2008). Der Höhenunterschied beträgt 1.061 m.

#### Klarahöhle

Die Klarahöhle befindet sich im Sengsengebirge, welches vorwiegend aus Wettersteinkalk besteht, der von Hauptdolomit überlagert wird. Das Höhlensystem gliedert sich in fünf Bereiche. Der tunnelartige *Alte Hauptgang*, welcher Igelsinter beherbergt. Die Bereiche *Schwarzer Riesencanyon* und *Blinddarm* bestehen aus verschachtelten Hallen und Gängen. *Klara-Delta* und *Nordreich* sind großräumige Bereiche und beinhalten Lehmbällchen. Der *Korallencanyon* und der *Urcanyon* zeichnen sich durch viele Querverbindungen aus. Sie beherbergen fein verästelten Sinterschmuck und sintergefüllte Wasserbecken. Im gesamten Höhlensystem befinden sich um die 30 Schächte, welche Durchmesser von bis zu 35 m aufweisen, diese werden als "*Schachtbereich"* bezeichnet (Steinmassl, 2005). Es wurden bisher 31 km der Höhle vermessen. Der Höhenunterschied beträgt 482 m. Aufgrund ihrer paläontologischen und geologischen Bedeutung wurde die Höhle unter Schutz gestellt und die Lage wird geheim gehalten.

#### Totes Weib

Das Tote Weib ist eine Karstquelle bzw. aktive Wasserhöhle, die auf 880 m Seehöhe am nordwestlichen Ende des Schneealpenmassivs liegt. Die Gesteine des Schneealpengebietes wurden in der Trias abgelagert. Das Schneealpenmassiv besteht aus Wettersteindolomit überlagert von den Raibler Schichten, welche aus Kalk, Dolomit und Mergel bestehen. Weiters sind der Waxeneckkalk, der Hallstätter Kalk, Wettersteinriffkalk und gebankter Grafensteigkalk vorhanden. Die Höhle ist im Pötschenkalk entwickelt. Der Höhenunterschied beträgt 35 m bei 541 m Länge. Der gleichnamige Wasserfall, entwässert in die Mürz (Nagl, 2018).

#### Ötscher-Höhlensystem

Das Ötscher-Höhlensystem besteht aus dem Geldloch und dem Taubenloch. Das vermutlich im Pleistozän abgetrennte Pfannloch zeigt ähnliche Charakteristika und gehörte genetisch zu dem Höhlensystem. Die Höhle befindet sich im Ötscher, welcher im südwestlichen Niederösterreich liegt und zu den Nördlichen Kalkalpen gehört. Das Hauptgestein ist gebankter Dachsteinkalk, in tieferen, östlichen Regionen Dachsteindolomit. Die vermessene Länge beträgt 28 km und der Höhenunterschied beträgt 662 m. Somit ist dies die längste und tiefste Höhle Niederösterreichs. Die Gänge sind versturzgeprägt, es gibt jedoch auch störungsgebundene Strecken und wasseraktive Canyons (Plan et al., 2016).

#### Lurgrotte

Die Lurgrotte befindet sich im Mittelsteirischen Karst, welcher aus leicht metamorphen Plattformkarbonaten des Grazer Paläozoikums besteht, beispielsweise dem Schöcklkalk. Die, in die Zeit von Mittel- bis Oberdevon eingestuften, Schöcklkalke sind oft als graublaue bis dunkelblaue Marmore vorzufinden (Christian & Spötl, 2010). Die Gänge der Lurgrotte bestanden früher aus einer Folge von Siphonen. Erst der *Mayerstollen* ermöglichte die Trockenlegung der Gänge und somit die durchgehende Befahrung der Höhle. Höhlenforscher haben 1935 erstmals die unterirdische Strecke von Semriach nach Peggau in 18 Stunden komplett durchquert. Daraufhin wurde ein Weg errichtet, um geführte Touren durch die gesamte Höhle anzubieten. Dieser Weg wurde 1975 durch ein Hochwasser zerstört und nur provisorisch wiederhergestellt. Die Lurgrotte ist eine Schauhöhle. Es gibt Führungen von Peggau und von Semriach aus; jedoch keine durchgängigen Touren mehr. Die Lurgrotte ist eine teilaktive Wasserhöhle und durchquert die Tanneben von Semriach (641 m Seehöhe) nach Peggau mit 273 m Höhendifferenz. Die Höhle hat eine Länge von 6 km. Die Tanneben besteht aus einer Gesteinsabfolge von Kalkschiefern, Schöcklkalk und Dolomit (Benischke et al., 2016).

#### **Perlmooser-Seeportal**

Das Perlmooser-Seeportal ist eine Höhle, welche im Perlmooser-Steinbruch (Firma Lafarge) bei Mannersdorf am Leithagebirge gelegen ist. Die Höhle wurde im Laufe von Bergbauarbeiten angeschnitten. Lafarge betreibt an diesem Standort das größte Zementwerk Österreichs, wobei fast ausschließlich Leithakalk abgebaut wird. Das Leithagebirge wird dem Unterostalpin zugeordnet und ist aus Gneis, Glimmerschiefer, Quarziten und mesozoischen Dolomitmarmoren aufgebaut. Im Miozän (Badenium) lagerte sich darüber der Leithakalk ab. Über dem Leithakalk liegt eine Bedeckung aus Sanden und Kiesen. Es handelt sich um eine 14 m hohe Abbauwand, welche einen 1,5 – 2 m breiten und zumindest 10 m hohen Gang anschneidet. Dieser Gang war bis auf einige Kolke im Deckenbereich vollständig mit geschichtetem Sediment (Silt bis Kies) verfüllt. Die Länge beträgt 14 m und der Höhenunterschied 10 m. Die Höhle befindet sich auf 230 m Seehöhe (Plan, 2012).

#### Laichinger Tiefenhöhle

Die Laichinger Tiefenhöhle befindet sich in der Mittleren Schwäbischen Alb in Deutschland. Die Schwäbische Alb setzt sich aus Kalken des Jura zusammen. Sie ist eine der größten zusammenhängenden Karstregionen Deutschlands. Die erforschten Teile der Laichinger Tiefenhöhle sind 80 m tief und 1 km lang. Morphologisch kann die Tiefenhöhle in zwei horizontal und zwei vertikal orientierte Teilbereiche gegliedert werden. Die Höhle liegt in den massigen Schwammkalken des weißen Jura und in dolomitischen Lagen. In 40 m Tiefe befindet sich eine Glaukonitbank. Der Dolomitgehalt nimmt mit der Tiefe ab. Die Tiefenhöhle wurde auf das Altpleistozän datiert (Glökler & Ufrecht, 1983).

# Ergebnisse

# Probenbeschreibungen

Planausschnitte der Positionen in den Höhlen und Fotos der Umgebung befinden sich im Anhang.

Eisriesenwelt (ERW)



Abb. 7: Nach abschlagen eines Sinterknubbels (ERW-LG1) ist zu sehen, dass die schwarze Schicht nur die oberste Lage des Sinters bildet (Lehmgang; Foto Lukas Plan).

*ERW-LG1*: Die dünne (< 1 mm), schwarze Kruste wurde im *Lehmgang* entnommen. Die schwarze Kruste kommt an einer feuchten, geneigten mit Sinter überzogenen Gangsohle vor. Darüber befinden sich Stalaktiten (Abb. 7).



Abb. 8: Das freigelegte Profil zeigt schwarze Lagen (ERW-LG2) an der Basis von Feinsedimenten (Lehmgang; Foto Lukas Plan).

*ERW-LG2*: Die wenige cm dicke, schwarze Sedimentlage wurde im *Lehmgang* beprobt. Sie befindet sich über dem stark verwitterten Festgestein und ist die Basis eines Profils klastischer Feinsedimente. Seitlich läuft die schwarze Sedimentlage in bräunliche Sedimente oder hellere Sandschichten aus (Abb. 8). Die schwarzen Lagen sind pastösspeckig.



Abb. 9: Wenige dm breiter undulierter Streifen einer schwarzen Kruste (ERW-IG) auf einer 4 m hohen Höhlenwand (Irrgarten; Foto Lukas Plan).

*ERW-IG*: Die schwarze dünne Schicht wurde im *Irrgarten* entnommen. Die Schicht hat sich an einer undulierenden ca. 2 dm breiten ehemaligen Sedimentlage an der Wand abgelagert (Abb. 9). Sie befindet sich auf Festgestein neben bräunlichen und jüngeren weißen Überzügen. Der Boden besteht aus autochthonen Blöcken und sandigen Augenstein-Sedimenten. Eine völlige Sedimentverfüllung einige 10-Meter weiter legt nahe, dass auch der beprobte Teil einst mit mächtigeren Sedimenten verfüllt war.



Abb. 10: Die schwarze Kruste (ERW-DLS) befindet sich auf den verwitterten Höhlenwänden und überlagert eine karamellfarbene Schicht (Steiler Gang, Bildbreite ca. 3 cm; Foto Lukas Plan).

*ERW-DLS*: Reste von dunkelbrauner bis schwarzer Kruste finden sich an den Wänden eines steil ansteigenden Ganges des *Dämonenlabyrinths*. Beprobt wurde eine unter 1 mm mächtige, schwarze Schicht auf einem ockerfarbenen Überzug. Sie hat einen schwarzen Glanz und ist durchlöchert. Die Ocker-Schicht befindet sich auf dem hellen, porösen Dachsteinkalk (Abb. 10). Die Wand ist zerklüftet und weist Rillen auf.

## Hirlatzhöhle (HIH)



Abb. 11: Die Kalzitader (HIH-S1) befindet sich an einem Vorsprung der Höhlenwand und ist komplett ummantelt (Lehmbachschwinde, Bildbreite ca. 5 cm; Foto Barbara Gruber).

*HIH-S1*: Die schwarze Kruste wurde in der *Lehmklamm*, nahe dem Vermessungspunkt (im Folgenden als VP bezeichnet) 2.1.67 entnommen. Die Probe wurde aus einem Vorsprung der Wand herausgeschlagen. Es handelt sich um eine, mit einer schwarzen Schicht ummantelten, Kalzitader. Die Wand weist eine boxworkartige Struktur auf, die mit einer dünnen Tonschicht überdeckt ist (Abb. 11). Die beprobte Stelle war feucht bzw. von einem dünnen Wasserfilm bedeckt. Unter dem Festgestein befindet sich ein Aufschluss mit Konglomerat. Gegenüber der Probenposition befinden sich Tonablagerungen.

Die unter 1 mm dünnen Überzüge (*HIH-S2 & HIH-S3*) wurden in der *Schwarzen Halle*, nahe dem VP 2.1.40 beprobt. An dieser Stelle wurden Proben von Schauberger 1957 als Kohlenstoff (Ruß) deklariert. Auf den Höhlenwänden und der Decke befinden sich ebenfalls schwarze Überzüge.



Abb. 12: Rußartiger Überzug auf Hellem Höhlenton (HIH-S2) wurde am Boden beprobt (Schwarze Halle; Foto Lukas Plan).

*HIH-S2*: Der Überzug befindet sich auf einer Bodenbedeckung von Hellem Höhlenton. Von oben betrachtet ist der Überzug schwarz, krümelig und feinkörnig (Abb. 12). Von der Seite betrachtet wirkt der Überzug grau.



Abb. 13: Der dünne Überzug (HIH-S3) ist rußartig und befindet sich am Höhlenboden (Schwarze Halle; Foto Lukas Plan).

*HIH-S3*: Es handelt sich um einen dünnen schwarzen Überzug auf Hellem Höhlenton am Boden. Der Helle Höhlenton weist Trockenrisse auf (Abb. 13). Das schwarze, pulvrige Material (*HIH-S4 & HIH-S5*) wurde am Beginn des *Aufsteigenden Tunnels*, nahe dem VP 2.1.24 beprobt. In der Nähe befindet sich eine ausgetrocknete Rinne. Der verbleibende Rest des schwarzen Materials befindet sich in einem Bachbett mit kleinen Gerinnen. Der Gang der Probennahme ist von einigen Metern Höhe und weist Röhrenkarren auf.



Abb. 14: Auf dem dünnen schwarzen Überzug (HIH-S4) liegen schwarze Häufchen auf (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber).

*HIH-S4*: Das Material liegt auf Hellem Höhlenton auf (Abb. 14). Auffällig ist, dass es sich akkumuliert oder in Häufchen vorkommt. Die Stelle war feucht und rundherum scheint das schwarze Material wegespült worden zu sein.



Abb. 15: Die dünne, schwarze Schicht (HIH-S5) liegt auf Höhlenton auf und zeigt ein vermutlich durch Sickerwässer entstandenes Muster (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber).

*HIH-S5*: Dünnes, schwarzes Material, im Untergrund befindet sich Heller Höhlenton, es wurde eine Gesamtprobe entnommen (Abb. 15). Die Stelle war feucht, der Ton enthielt viel Wasser. Westlich der beprobten Stelle sind Muster in der schwarzen Schicht.



Abb. 16: Die dünne, schwarze Kruste (HIH-S6) befindet sich an der Decke in der Nähe von Perlsinter (Plattenschrägaufstieg; Foto Lukas Plan).

*HIH-S6*: Der dünne, schwarze Überzug wurde beim *Plattenschrägaufstieg*, nahe dem VP 1.4.71 beprobt. Das flächig auftretende Material befindet sich an der überhängenden Decke (Abb. 16). Die Oberfläche an der Decke ist strukturiert und weist partiell Perlsinter auf. Es wurde eine Festgesteinsprobe genommen. In den Rissen an der Decke war kein schwarzes Material ersichtlich.



Abb. 17: Die Kruste (HIH-S7) befindet sich auf Perlsinter, das Material ist feucht und cremig (Sahara; Foto Lukas Plan).

*HIH-S7*: Der dünne, schwarze Überzug (Abb. 17) wurde auf Perlsintern unter einem Block in der *Sahara* entnommen, nahe dem VP 214.1.94. Diese Höhlenteile werden noch rezent geflutet. Die Position bot möglicherweise Schutz vor dem Abtrag des Materials durch das fließende Wasser.



Abb. 18: Die schwarze Spaltenfüllung (HIH-S14) ist mit Höhlenton bedeckt und hat eine halbkugelartige Form (unterhalb Brustmuskelschlurf; Foto Lukas Plan).

*HIH-S14*: Zwischen *Zwölferkogelgang* und *Brustmuskelschlurf*, nahe dem VP 40.1.5 finden sich immer wieder mehrere cm dicke schwarze Sedimentlagen in ehemals strömungsgeschützten Positionen. Teilweise zeigen sie durch Strömung modellierte Oberflächen. Die schwarzen Sedimente werden von unterschiedlich dicken Lagen Hellen Höhlentons überlagert. Eine 3–4 cm mächtige Spaltenfüllung wurde an der Höhlenwand entnommen. Die Oberfläche des schwarzen Sediments ist buckelig bis halbkugelartig (Abb. 18). Das beprobte Material ist pastös bis bröselig.
## Dachstein-Mammuthöhle (DMH)



Abb. 19: Schwarze Lage (DHM-S1) in einer sandigen Umgebung, in der Nähe befinden sich Lehmbäumchen (Schwarzer Gang; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S1*: Die schwarze Lage wurde im *Edelweißlabyrinth* zwischen der *Südhalle* und dem *Schwarzen Gang*, nahe dem VP CA-111 entnommen. Auf sandigen Lagen liegen einige cm dicke, schwarze Lagen lose auf. Die Lagen sind einige cm breit. In der Nähe befinden sich außerdem gräuliche Lagen, die dunkler oder heller auslaufen. In der Umgebung ist es zur Entstehung von Lehmbäumchen gekommen (Abb. 19). Die umgebenden Sedimentlagen wirken sandig und leicht verfestigt.



Abb. 20: Die dünne, schwarze Schicht (DMH-S2) liegt auf Höhlenton auf (Schwarzer Gang; Foto Eva Kaminsky).

*DMH-S2*: Der rußartige, dünne, schwarze Überzug mit einer Mächtigkeit unter 1 mm, wurde im *Schwarzen Gang*, nahe dem höchsten Punkt, bei VP CA-125 beprobt. Er lagert auf Hellem Höhlenton. Der Höhlenton weist Trockenrisse auf und ließ sich an einer grünlichen Tonschicht gut ablösen (Abb. 20). Es wurde versucht nur schwarzes Sediment zu entnehmen, Verunreinigungen durch Ton sind jedoch unvermeidbar. Die Probe wurde aus einem Seitengang entnommen. Auf dem Hauptweg war ebenfalls ein schwarzer Überzug zu finden, jedoch ist hier die schwarze Schicht mit Staub verunreinigt.



Abb. 21: Dünner schwarzer Überzug (DHM-S3) auf Höhlenton, in der Nähe haben sich Haufen akkumuliert (Sklavengang; Foto Eva Kaminsky).

*DMH-S3*: Die schwarze Lage wurde im *Sklavengang* nahe dem Gerinne bei, VP KA-59 entnommen. In der Umgebung des Bachbettes sind überall schwarze Lagen zu finden (Abb. 21). Bei einer durchgeführten Bohrung erschien die Lage einige cm dick. Darunter befindet sich zuerst cremiger Heller Höhlenton bis hin zu Dunklem Höhlenton und körnigen Lagen, welche Grobsand oder Geröll beinhalten. An einige Stellen hat sich der Helle Höhlenton mit der schwarzen Schicht vermengt.



Abb. 22: Dünner Überzug (DMH-S4) an der Oberfläche eines Trockenrisses des Dunklen Höhlentones (Krippensteingang; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S4*: Der dünne, schwarze Überzug wurde im *Krippensteingang*, nicht weit vor dem Gor Biwak, nahe VP PB-23, beprobt. An dieser Stelle befinden sich dünne, schwarze Lagen auf Trockenrissen von mehreren dm mächtigem Dunklem Höhlenton. Die Oberfläche des Dunklen Höhlentones ist mit einer schwarzen Schicht überzogen, die wiederum von wenigen mm Hellem Höhlenton überdeckt werden (Abb. 22).

Die schwarzen Ablagerungen (*DMH-S5 & DMH-S6*) wurden im *Krippensteingang* auf der *Hutziwand*, nahe dem VP PD-5, entnommen. Die Umgebung besteht aus verschiedenen Sedimenten: Sandstein, Sand, Tonstein, Ton und Konglomerat. Der Untergrund ist von Karren modelliertes Festgestein.



Abb. 23: Schwarze Linse (DMH-S5) in sandigem Sediment neben durch Wasser modellierten Blöcken (Hutziwand; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S5*: Die Linse ist einige cm lang, wenige cm breit und befindet sich auf einer Steilwand. Das schwarze Material war leicht zu zerbröseln (Abb. 23). Die schwarze Linse ist von braunem bröseligem Material umgeben, welches in Sand ausläuft.



Abb. 24: Schwarze Lage (DMH-S6) zwischen verfestigtem, sandigem Material und braunen Lagen (Hutziwand; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S6*: Die etwa 2 cm dicke, schwarze Lage ist umgeben von braunen Lagen. Stellenweise sind die Lagen vermischt, es befinden sich Linsen der braunen Lage in der schwarzen. Die schwarzen und braunen Lagen laufen gelblich aus (Abb. 24). Es handelt sich um ein leicht verfestigtes Sediment auf einer Steilwand, welches aus Sand und Ton besteht. Die schwarzen Ablagerungen (*DMH-S7 & DMH-S8*) wurden in der Nähe der *Lehmbäumchenhalle* in einer kurzen Seitenstrecke des *Krippensteinganges*, nahe VP PA-92, entnommen.



Abb. 25: Schwarze Venen (DMH-S7) im Festgestein, wittern teilweise heraus (Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas Plan).

*DMH-S7*: Die mehrere mm dicken, schwarzen Venen befinden sich im Festgestein. Sie sind leicht vom Umgebungsgestein abzulösen. Das Umgebungsgestein zeigt eine lösungsbedingte Struktur (Abb. 25). Die Venen gehen im Festgestein weiter, es bildet sich ein dichtes Netz aus Venen im Gestein.



*Abb. 26: Schwarze Kruste (DMH-S8) auf zerklüftetem Festgestein mit roten und gelben Lagen (Lehmbäumchenhalle, Bildbreite ca. 8 cm; Foto Lukas Plan).* 

*DMH-S8*: Der Fundort dieser Probe ist eine geschützte Mulde im Festgestein. Die bis zu 1 cm dicken Überzüge befinden sich auf einer verwitterten, boxworkartigen Lage auf dem Festgestein. Das Gestein in der Nähe der Probe ist rötlich, gelblich oder weiß (Abb. 26). Die dünnen, rußartigen Überzüge (*DMH-S9 & DMH-S10*) stammen aus dem *Kannibalengang*, nahe dem VP OD-77.



Abb. 27: Schwarzer Überzug (DMH-S9) auf Höhlenton mit Trockenrissen (Kannibalengang; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S9*: Von dem dünnen, rußartigen, Überzug (unter 1 mm) wurde eine Vollprobe mit Untergrundton am Rande des begangenen Weges entnommen. Der Helle Höhlenton war feucht und cremig und wies Trockenrisse auf. Die beprobte Stelle liegt am Boden (Abb. 27). Auch an den Wänden finden sich schwarze Überzüge.



Abb. 28: Der dünne, schwarze Überzug (DMH-S10) befindet sich in einem mit Hellem Höhlenton verfüllten Becken (Kannibalengang; Foto Lukas Plan).

*DMH-S10*: Der dünne, rußartige, Überzug (unter 1 mm) war auffällig schwarz. Es handelt sich um eine dünne Schicht von Hellem Höhlenton, die sich in einem Festgesteinsbecken abgelagert hat und mit dem Überzug versehen ist (Abb. 28). Der schwarze Überzug hat sich ebenfalls auf dem Festgestein festgesetzt, welches Löcher und Lösungserscheinungen aufwies. In dem Becken befinden sich kleinere Gesteinsbrocken.

Die schwarzen Überzüge (*DMH-S11 & DMH-S12*) stammen aus dem *Minotaurusgang*, nahe dem VP LA-70. Der schwarze Überzug an der Decke ist etwa 1,5 m lang und 1 m breit. An der beprobten Stelle ist der Gang 2 m hoch und 3 m breit, der Boden besteht aus Hellem Höhlenton.



Abb. 29: Schwarzer Überzug (DMH-S11) an der Höhlendecke, wird von Hydromagnesit überwachsen (Minotaurusgang; Foto Lukas Plan).

*DMH-S11*: Mehrere mm dicker, schwarzer Überzug, welcher markante rundliche Strukturen aufweist und sich auf Festgestein befindet (Abb. 29). In näherer Umgebung ist Perlsinter zu finden und der Überzug selbst wurde von Hydromagnesit überwachsen. Es befinden sich Löcher im schwarzen Überzug und Flecken von schwarzem Material am Festgestein.



Abb. 30: Die Festgesteinsprobe (DMH-S12) entstammt der Höhlendecke (Minotaurusgang; Bildbreite ca. 1,8 m, Foto Lukas Plan).

*DMH-S12*: Dünne Lagen von rotbräunlichem und schwarzem Überzug auf Dachsteinkalk (Abb. 30). Die Probe wurde von der Decke mithilfe eines Geologenhammers herausgeschlagen. Sie besteht aus 5 cm Dachsteinkalk und 2 mm Überzug.

Die dünnen, schwarzen Krusten wurden bei der Quelle im *Dom ohne Namen*, nahe dem VP TH-55, beprobt.



Abb. 31:Schwarze Kruste (DMH-S13) auf einer Kalzit-Vene mit Perlsinter (Dom ohne Namen; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S13*: Die Probe wurde von einer Kalzit-Vene auf der überhängenden Decke genommen. Auf der Vene befindet sich Perlsinter und neben der beprobten Stelle befinden sich Sinterröhrchen. Unter der Sinterkruste hat sich ein flächiger, schwarzer Überzug ausgebildet (Abb. 31). Teils befindet sich der Überzug auch auf dem Perlsinter, teils ist dieser nicht überzogen.



Abb. 32: Schwarze Überzug (DMH-S14) unter einer Sinterkruste mit Perlsintern (Dom ohne Namen; Foto Barbara Gruber).

*DMH-S14*: Auf einem versinterten Überhang, unter einer Schicht Perlsinter, ist ein Stück freigelegt. Hier befindet sich eine flächige Schicht von schwarz-braunem Material (Abb. 32). Der schwarze Überzug befindet sich unter der Sinterbildung. In der Umgebung war oberflächlich keine schwarze Schicht zu erkennen.

Der dünne, rußartige Überzug (unter 1 mm, *DMH-S15*) und der Tonuntergrund (*DMH-S16*) wurden am höchsten Punkt des *Schwarzen Gangs*, bei dem VP CA-125, entnommen, an der gleichen Stelle wie *DMH-S2*. Dieser Nebengang, sowie die angrenzenden Hauptgänge sind am Boden und an den Wänden mit schwarzen Sedimenten bedeckt.



Abb. 33: Schwarzer Überzug (DMH-S15) auf Hellem Höhlenton mit Trockenrissen (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan).

*DMH-S15*: In einem abzweigenden Gang wurden Proben für die Biomarker Analyse entnommen. Die Probenmenge betrug ungefähr 2 g. Der Überzug ist in kleineren Mengen an der Wand und als durchgehender Überzug des Bodens zu finden. Ausgenommen sind die von Höhlenforschern betretenen Wege. Auffällig sind die Trockenrisse des Hellen Höhlentons in denen das Probenbehältnis von *DMH-S15* liegt (Abb. 33).



Abb. 34: Die Schicht des Hellen Höhlentones (DMH-S16) ist von Trockenrissen durchzogen (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan).

*DMH-S16*: Es handelt sich um eine Untergrund Beprobung der Lage von Hellem Höhlenton um die vorhandenen Mikroorganismen für die Biomarker Analyse abzugleichen. Die Lage des Hellen Höhlentons ist ungefähr 10 cm mächtig. Sie trägt einen schwarzen Überzug an der Oberfläche und weist Trockenrissen auf (Abb. 34).

# Dachstein-Rieseneishöhle (DRE)



Abb. 35: Der dünne, schwarze Überzug (DRE-S1) befindet sich auf Gesteinsblöcken mit Versinterung (Iwanhalle; Foto Lukas Plan).

*DRE-S1*: Der schwarze Überzug wurde in der *Iwanhalle* zwischen dem VP 98/97 entnommen. In der großen Halle liegen einige herabgestürzten Blöcke. An diesen Blöcken wurde schwarzer Überzug auf Festgestein beprobt (Abb. 35). In der Nähe tritt aktive Sinterbildung auf den Blöcken auf. Die entstehenden Stalagmiten bilden sich über den schwarzen Überzügen.

## Günter-Stummer-Höhle (GSH)



Abb. 36: Die schwarze Lage (GSH-S1) befindet sich auf Festgestein und wird von verfestigtem Höhlenton überdeckt (Jausengang; Foto Lukas Plan).

*GSH-S1*: Die schwarze Lage wurde im *Jausengang*, nahe VP 118/119 herausgeschlagen. Es handelt sich um eine mehrere mm dicke Lage, die sich zwischen der verfestigten Sedimentüberdeckung und dem Festgestein befindet (Abb. 36). Diese liegt auf einem Vorsprung, der in die Höhlenwand übergeht. Die Mächtigkeit der Lage schwankte zwischen 1 mm und mehreren cm. Der Gang ist 5 m hoch, 2 m breit und der Boden besteht aus Feinsediment und Gesteinsbruchstücken. Ozonloch (OZL)



Abb. 37: Die dünne, schwarze Kruste (OZL-S1) befindet sich an der Höhlenwand und ist überwachsen (Traglgang; Foto Lukas Plan).

*OZL-S1*: Die schwarze Kruste befindet sich im *Traglgang* an einer Höhlenwand (Abb. 37). Sie wirkt an manchen Stellen dünner, wie abgetragen oder überwachsen von einem weißlich-beigen Material. Das Festgestein weist Rillen auf.

# Schönberg-Höhlensystem (SBH)



Abb. 38: Die schwarze Kruste (SBH-S1) befindet sich auf Festgestein und enthält Kies-Komponenten (Eisstangensaal; Foto Lukas Plan).

*SBH-S1*: Die schwarz-braune Kruste (Abb. 38) wurde vom Festgestein der Höhlenwand im *Eisstangensaal* entnommen. Sie ist bis zu 0,5 cm dick und innerhalb der Kruste befinden sich bis zu 1 cm lange, gerundete Kies-Komponenten.

# Klarahöhle (KLH)



Abb. 39: Die dünne, schwarze Kruste (KLH-S1) ist löchrig und mit Sediment bedeckt (zwischen Treibsandhalle und Korallencanyon; Foto Lukas Plan).

*KLH-S1*: Die unter 1 mm mächtige, schwarze Kruste, befindet sich auf bräunlichem, verwittertem Festgestein zwischen *Treibsandhalle* und *Korallencanyon*. Der Überzug wird teilweise von der bräunlichen Schicht überdeckt (Abb. 39). Die Kruste ist löchrig, verwittert und an manchen Stellen ausgebrochen. Sie bedeckt die Wand über etliche Meter.

# Totes Weib (TOW)

Die schwarze Kruste (*TOW-S3*) und die Festgesteinsprobe (*TOW-S5*) befinden sich nahe dem VP 50 beim *Zweiten Siphon*. Es handelt sich um eine permanent feuchte Stelle in einem 3 m hohen und 1 m breiten ovalen Gang, der bei Hochwasser überflutet wird. Darunter fließt dauerhaft Wasser.



Abb. 40:Die schwarze Kruste (TOW-S3) und das Festgestein (TOW-S5) stammen aus einer aktiven Wasserhöhle (Zweiter Siphon; Foto Lukas Plan).

*TOW-S3*: Der Überzug ist zwischen 1 und 3 mm mächtig und lässt sich leicht ablösen (Abb. 40). Die Kruste ist an etlichen Stellen der Wand ausgebildet, jedoch nicht durchgängig.

*TOW-S5*: Festgesteinsprobe mit schwarzem Überzug. Es handelt sich um einen 5 cm breiten und 10 cm langen Block (Abb. 40).

Ötscher-Höhlensystem (ÖTH)



Abb. 41: Der grauschwarze Überzug (ÖTH-S1) befindet sich auf Festgestein in einem Schutthaufen (Melker Dom; Foto Barbara Gruber).

*ÖTH-S1*: Der dünne, schwarze Überzug (Abb. 41) wurde im *Melker Dom* beprobt. Der grauschwarze Überzug, welcher 1-2 mm mächtig ist, befindet sich auf Bodenschutt. Unter dem schwarzen Überzug befinden sich teilweise Perlsinter.

Lurgrotte (LUG)



Abb. 42: Die schwarze Kruste (LUG-S1) befindet sich auf der Außenseite von Sintern und kommt in Knubbeln vor (Zierhutsee; Foto Lukas Plan).

*LUG-S1*: Die schwarze Kruste befindet sich nahe dem *Zierhutsee*. Eine bis zu 1 cm dicke, schwarze Kruste hat sich auf Sinter abgelagert. Der Überzug auf den Sintern ist sehr porös. Die Probe ist 5 cm lang, 2 cm breit und befindet sich auf Festgestein (Abb. 42). Es handelt sich um einzelne Knubbel, welche stellenweise an der Höhlenwand zu finden sind.

# Perlmooser-Seeportal (PSP)

Das Perlmooser-Seeportal ist eine während Steinbrucharbeiten angeschnittene Höhle. Diese ist mit einer geschichteten Abfolge quarzreichen Silten, Sandes und Kieses verfüllt (Abb. 46). Der Aufschluss über 10 m hoch und 1,5 m breit.



Abb. 43: Die Komponenten des Kieses (PSP-S1) sind Großteils mit einer schwarzen Schicht überzogen (Perlmooser-Seeportal; Foto Barbara Gruber).

*PSP-S1*: Beprobt wurden Kieskomponenten, die mit einer schwarzen Schicht überzogen sind. Die gerundeten Kies-Komponenten sind einige mm bis 3 cm groß (Abb. 43).



Abb. 44: Die schwarze Lage (PSP-S2) enthält feinkörnige und grobkörnige Komponenten (Perlmooser-Seeportal; Foto Barbara Gruber).

*PSP-S2*: Die schwarze Lage befindet sich im Aufschluss des Perlmooser-Seeportals. Es handelt sich um eine Mischung aus grobkörnigen und feinkörnigen Komponenten (Abb. 44). Die Lage ist 4 cm mächtig und 10 cm breit, wobei verschiedene Komponenten mit schwarzen Schichten überzogen sind.



Abb. 45: Schwarze Lage (PSP-S3) aus feinkörnigen Komponenten (Perlmooser-Seeportal; Foto Lukas Plan).

*PSP-S3*: Beprobt wurde eine Lage im Perlmooser-Seeportal mit feinkörnigem, sandigem Material, das eine schmale, schwarze Linse bildet (Abb. 45). Der Großteil der Komponenten gehören zur Silt und Sandfraktion, mit vereinzelten Kieskörnern. Die schwarze Lage ist bis 0,5 cm mächtig und 1 cm breit.



Abb. 46:Das schwarze Geröll (PSP-S4) ist weich und leicht zu zerbröseln (Perlmooser-Seeportal; Foto Barbara Gruber).

*PSP-S4*: Das schwarze Geröll besteht durchgängig aus schwarzem Material und wurde aus verschiedensten Positionen des Aufschlusses im Perlmooser-Seeportal entnommen. Die Geröllkörnchen waren in den verschiedensten Lagen verteilt (Abb. 46).

# Laichinger Tiefenhöhle (LAT)



Abb. 47: Schwarze Lage (LAT-S1) an der Basis eines Feinsediment-Profils (Gedächtnishalle; Foto Lukas Plan).

*LAT-S1*: Die lehmige Lage wurde in der *Gedächtnishalle* beprobt, dort befindet sich am Ansatz eines Ganges ein knapp 0,5 m hoher Sedimentaufschluss. An der Basis, über dem Festgestein, finden sich unterschiedlich gefärbte Lehmlagen. Diese werden an der tiefsten Stelle schwarz (Abb. 47), wo ein wenig Wasser aus dem Sediment rieselt. Es handelt sich um eine etwa 5 cm breite und 3 cm mächtige Lage.

# Übersicht der angewandten Methoden

Tab. 2: Überblick über die angewendeten Analysemethoden. TC = Gesamtkohlenstoff, XRD = Röntgendiffraktometrie, BM = Biomarker, GC = Gesamtchemie, PO = pedogeneOxide, DS = Dünnschliffanalyse.

Proben	Höhlenteil	ТС	XRD	BM	GC	PO	DS
ERW-LG1	Lehmgang	Х	Х				
ERW-LG2	Lehmgang	Х	Х			Х	
ERW-IG	Irrgarten	Х	Х				
ERW-DLS	Dämonenlabyrinth	Х	Х				
HIH-S1	Lehmbachschwinde	Х	Х				
HIH-S2	Schwarze Halle	Х	Х				
HIH-S3	Schwarze Halle	Х	Х		Х		
HIH-S4	Aufsteigender Tunnel	Х	Х		Х		
HIH-S5	Aufsteigender Tunnel	Х	Х				
HIH-S6	Plattenschrägaufstieg	Х	Х				
HIH-S7	Sahara	Х	Х				
HIH-S14	Unterhalb	Х	Х		Х	Х	Х
	Brustmuskelschlurf						
DMH-S1	Schwarzer Gang	Х	Х		Х		
DMH-S2	Schwarzer Gang	Х	Х				
DMH-S3	Sklavengang	Х	Х				
DMH-S4	Krippensteingang	Х	Х				
DMH-S5	Hutziwand	Х	Х		Х	Х	
DMH-S6	Hutziwand	Х	Х				
DMH-S7	Lehmbäumchenhalle	Х	Х				
DMH-S8	Lehmbäumchenhalle	Х	Х		Х	Х	
DMH-S9	Kannibalengang	Х	Х				
DMH-S10	Kannibalengang	Х	Х				
DMH-S11	Minotaurusgang	Х	Х				
DMH-S12	Minotaurusgang	Х	Х		Х		Х
DMH-S13	Dom ohne Namen	Х	Х				
DMH-S14	Dom ohne Namen	Х	Х				
DMH-S15	Schwarzer Gang			Х			
DMH-S16	Schwarzer Gang			Х			
DRE-S1	Iwanhalle	Х	Х				
GSH-S1	Jausengang	Х	Х				
OZL-S1	Traglgang	Х	Х				
SBH-S1	Eisstangensaal	Х	Х		Х		
KLH-S1	Korallencanyon		Х				
TOW-S3	Zweiter Siphon	Х	Х		Х	Х	
TOW-S5	Zweiter Siphon				Х	Х	
ÖTH-S1	Melker Dom	Х	Х				
LUG-S1	Zierhutsee	Х	Х		Х		
PSP-S1	Perlmooser-Seeportal	Х	Х				
PSP-S2	Perlmooser-Seeportal				Х		
PSP-S3	Perlmooser-Seeportal	Х	Х				
PSP-S4	Perlmooser-Seeportal	Х	Х				
LAT-S1	Gedächtnishalle	Х	Х		Х	Х	

# Kohlenstoffgehalte

Tab. 3: Kohlenstoffgehalte der Proben in Prozent; Mittelwert aus zwei Messungen. TIC = Total Inorganic Carbon, TOC = Total Organic Carbon, GK = Gesamtkohlenstoff; \*verringerte Einwaage.

Probe	TIC	тос	GK	Probe	TIC	тос	GK
ERW-LG1*	11,58*	0,11*	11,69*	DMH-S8	0,47	0,39	0,86
ERW-LG2	0,02	0,08	0,10	DMH-S9	6,15*	11,75*	17,90*
ERW-IG1	7,89*	0,34*	8,23*	DMH-S10*	4,03*	10,63*	14,66*
ERW-DLS	1,09	0,08	1,17	DMH-S11	0,03	0,09	0,12
HIH-S1*	10,51*	0,13*	10,64*	DMH-S12	7,88	0,19	8,07
HIH-S2*	9,12*	1,18*	10,30*	DMH-S13*	7,97*	0,87*	8,84*
HIH-S3	9,65	0,18	9,83	DMH-S14	8,62	0,13	8,75
HIH-S4	7,21	4,97	12,18	DRE-S1	10,13	1,05	11,18
HIH-S5	10,18	0,48	10,66	GSH-S1	9,60	0,21	9,81
HIH-S6*	12,47*	0,23*	12,70*	OZL-S1	0,71	0,16	0,87
HIH-S7	8,05	0,00	8,05	SBH-S1	0,16	0,28	0,44
HIH-S14	0,95	0,23	1,18	TOW-S3	1,62	3,93	5,55
DMH-S1	0,43	0,89	1,32	ÖTH-S1	10,58	4,02	14,60
DMH-S2	8,21	5,93	14,14	LUG-S1	0,10	0,18	0,28
DMH-S3	5,17	5,88	11,05	PSP-S1	0,16	0,03	0,19
DMH-S4*	0,72*	0,22*	0,94*	PSP-S3	0,02	0,04	0,06
DMH-S5	0,01	0,04	0,05	PSP-S4	0,05	0,07	0,12
DMH-S6	0,02	0,08	0,10	LAT-S1	0,04	0,12	0,16
DMH-S7	0,14	0,89	1,03				

20 der 37 Proben wiesen einen Kohlenstoffgehalt über 5 % auf (Tab. 4). Die mit einem Stern markierten Proben wurden mit verringerter Einwaage gemessen, da nicht genug Probenmaterial verfügbar war. Dies führt zu unpräzisen Messwerten. Auffällig ist, dass bei einem Großteil der Proben der TIC überwiegt. Bei einigen Proben überwiegt jedoch der TOC (ERW-LG2, DMH-S1, DMH-S3, DMH-S5, DMH-S6, DMH-S7, DMH-S9\*, DMH-S10\*, DMH-S11, TOW-S3, LUG-S1 und LAT-S1). Den höchsten Wert des TIC weisen die Proben HIH-S6\*, ERW-LG1\* und HIH-S1\* auf. Die Hirlatzhöhle hat im allgemeinen hohe Anteile an anorganischem Kohlenstoff. Den höchsten Kohlenstoffgehalt haben DMH-S9\* mit 18 % und ÖTH-S1 mit 15 %. Die Proben aus der Hirlatzhöhle haben hohe Anteile an Kohlenstoff mit um die 10 %, mit Ausnahme von HIH-S14 welche um die 1 % Kohlenstoff enthält.



Tab. 4: Proben mit einem Kohlenstoffgehalt über 5 %; Gesamtkohlenstoff (blau),TIC (gelb), TOC (grün).

Einen Kohlenstoffgehalt unter 5 % wiesen 17 der 37 Proben auf (Tab. 5). Dabei fällt auf, dass *ERW-LG2*, *DMH-S5*, *DMH-S6*, *DMH-S11*, *PSP-S1*, *PSP-S3*, *PSP-S4* und *LAT-S1* einen Kohlenstoffgehalt unter 0,2 % haben. Es überwiegt der Anteil von organischem Kohlenstoff mit Ausnahme von dem Proben *PSP-S1*, *OZL-S1*, *DMH-S4*, *HIH-S14* und *ERW-DLS*.



Tab. 5: Proben mit einem Kohlenstoffgehalt unter 5 %; Gesamtkohlenstoff (blau),TIC (gelb), TOC (grün).

#### Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Tab. 6: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung.

\* in Spuren (grün), \*\* geringere Menge (blau), \*\*\* Hauptbestandteil (rot);

Hya = Hydroxylapatit, Tod = Todorokit (Manganoxid), Goe = Goethit, Qtz = Quarz, Kal = Kalzit, Ara = Aragonit, Dol = Dolomit, Chl = Chlor, Mus = Muskovit, Lep = Lepidokrokit, Pyr = Pyrit, Alb = Albit, Nat = Natron, Bio = Biotit, Gip = Gips, Nit = Nitronatrit; zwei Proben (OZL-S1, KLH-S1) wurden von Lukas Plan beprobt und von Vera Hammer am NHM-Wien gemessen. Bei den grau hinterlegten Zeilen wird angenommen, dass es sich nur um Minerale des Untergrunds handelt.

Probe	Нуа	Tod	Goe	Qtz	Kal	Ara	Dol	Chl	Mus	Lep	Pyr
ERW-LG1				*	***						
ERW-LG2		*	**	***				*	*		
ERW-IG				*	***				*		
ERW-DLS	***				*						
HIH-S1				*	***		*	*			
HIH-S2				**	***		*	*	*		
HIH-S3				**	***		*	*	*		
HIH-S4				**	***		**	*	*		
HIH-S5				**	***		***	*	*		
HIH-S6				*	***		*				
HIH-S7				*		***	**				
HIH-S14		**	**	***	*				*		
DMH-S1		**	*	***	*					***	
DMH-S2				**	***						
DMH-S3				*	***				*		
DMH-S4		**	*	**	***			*	**		*
DMH-S5		**	**	***							
DMH-S6		*	*	***							
DMH-S7		**	**	***							
Probe	Нуа	Tod	Goe	Qtz	Kal	Ara	Dol	Chl	Mus	Lep	Pyr

Probe	Нуа	Tod	Goe	Qtz	Kal	Alb	Dol	Chl	Mus	Nat	Bio	Gip	Nit
DMH-S8	***			*									
DMH-S9				**	***				*				
DMH-S10				**	***			*	*				
DMH-S11		**	**										
DMH-S12				*	***		ĺ						
DMH-S13					***			*	*				
DMH-S14					***			*	*				
DRE-S1				*	***		*						
GSH-S1		*		*	***								
OZL-S1*			***	***							**	**	**
SBH-S1	**	*		***									
KLH-S1*	**						***			**			
TOW-S3		*	**	***	**		**		*				
ÖTH-S1				*	**		***						
LUG-S1		*	*	***					*				
PSP-S1				***		*		*	**				
PSP-S3				***		*			**				
PSP-S4				***				*	**				
LAT-S1			*	***									
Probe	Нуа	Tod	Goe	Qtz	Kal	Alb	Dol	Chl	Mus	Nat	Bio	Gip	Nit

#### **Biomarker Analyse**

Mithilfe der Biomarker Analyse wurden in der Probe enthaltene Kohlenwasserstoffe und Alkohole gemessen und mit einer Untergrundprobe (Heller Höhlenton) verglichen. Dies war notwendig, um auszuschließen, dass die gefundenen Verbindungen aus dem Untergrund stammen. Mit dieser Methode wurden rußartige Überzüge und Höhlenton aus der Mammuthöhle untersucht (*DMH-S15* und *DMH-S16*).



Abb. 48: Kohlenwasserstoffe in DMH-S15 und DMH-S16 (Datenanalyse Daniel Birgel, Univ. Hamburg).

Bei den hohen Peaks handelt es sich um ungerade Ketten, bei den niedrigen Peaks um gerade Ketten der Kohlenwasserstoffe (Abb. 48). Es befinden sich n-Alkane in der Probe *DMH-S15*, welche auf Blattwachse hindeuten. Zudem befindet sich Diplopten in der Probe. Dies spricht für Bakterien. Die n-Alkane sprechen für einen Eintrag von außen. Die Untergrundprobe enthält keine Kohlenwasserstoffe (pers. Mitt. Daniel Birgel, Univ. Hamburg).



Abb. 49: Alkohole in DMH-S15 und DMH-S16 (Datenanalyse Daniel Birgel, Univ. Hamburg).

In der rußartigen Probe *DMH-S15* befinden sich n-Alkohole (Abb. 49), welche unter anderem von Blattwachsen stammen können. Die Untergrundprobe *DMH-S16* weist keine Alkohole auf (pers. Mitt. Daniel Birgel, Univ. Hamburg).

#### Gesamtchemie

Die Gesamtchemie zeigt wie viel ppm der gemessenen Elemente in 1 g Probe enthalten sind (Tab. 8). Die hohen Mangangehalte der hydroxylapatithaltigen Proben (*DMH-S8* und *SBH-S1*) weisen darauf hin, dass Mangan sehr wahrscheinlich die schwarzfärbende Komponente ist, wobei bei *SBH-S1* das Eisen zur Färbung beitragen kann. Die Eisen und Manganwerte bei *SBH-S1* sind wesentlich höher als bei *DMH-S8*. *DMH-S8* hat einen auffallend hohen Phosphorgehalt. *TOW-S3* beinhaltet mehr Al, Cr, Fe, Pb und S im Vergleich zu den anderen Proben. Die Proben *LAT-S1* und *TOW-S3* weisen leicht erhöhte Phosphorwerte auf. *LAT-S1* hat einen höheren Eisengehalt im Vergleich zu den anderen Proben. Die Schwefelgehalt, ebenfalls konnte Mangan darin nachgewiesen werden. Die Gesamtchemie-Werte sind nicht nachzuprüfen, da keine QA mitgemessen wurden.

Tab. 7: Ergebnisse der Gesamtchemie. Werte in gew. %, Fe = Eisen, Mn = Mangan, P = Phosphor, Al = Aluminium, Ca = Calcium, K = Kalium, Mg = Magnesium, Na = Natrium, S = Schwefel.

Probe	Fe	Mn	Р	AI	Ca	K	Mg	Na	S
HIH-S3	0,7	0,0	0,0	1,3	30,7	0,4	0,6	0,1	0,0
HIH-S4	1,5	0,0	0,1	3,6	23,2	1,0	2,4	0,1	0,1
HIH-S14	2,7	13,2	0,0	4,7	6,4	0,8	0,9	0,0	0,0
DMH-S1	4,1	0,5	0,1	8,2	6,6	1,6	1,0	0,2	0,0
DMH-S5	3,6	14,8	0,1	2,7	1,8	0,6	0,6	0,1	0,0
DMH-S8	0,0	0,2	5,6	1,3	29,4	0,4	0,3	0,3	0,0
DMH-S12	1,7	3,6	0,0	3,0	30,2	0,4	2,0	0,0	0,1
SBH-S1	2,2	7,1	1,9	2,1	10,6	0,6	0,5	0,1	0,0
TOW-S3	4,7	3,8	0,2	6,2	5,4	2,1	1,8	0,3	0,0
TOW-S5	0,4	0,0	0,1	0,6	32,3	0,2	0,4	0,0	0,0
LUG-S1	1,5	22,7	0,1	0,8	4,5	0,3	0,2	0,1	0,1
PSP-S2	3,1	1,6	0,0	4,9	0,7	1,2	0,3	0,0	0,0
LAT-S1	7.7	12.6	0.1	5.3	1.8	0.4	0.5	0.0	0.0

#### Pedogene Oxide

Das Ergebnis der Dithionit-Lösung ist die Summe der leicht und schwer löslichen Komponenten der Probe. Die reduzierenden Bedingungen bei der Probenextraktion mobilisieren beide Anteile. Die Ergebnisse der mithilfe von Oxalat gelösten Proben bilden nur die leicht löslichen Komponenten ab. Der Gehalt der gut kristallisierten Oxide wird durch die Subtraktion der Oxalat- von den Dithionit-Werten berechnet. Bei der Probe *DMH-S8* überwiegt das leicht lösliche Phosphat. Bei den Eisen- und Mangan-Werten überwiegt zumeist die schwer lösliche Komponente. Die schwarze Lage in sandiger Umgebung, *ERW-LG2*, hat im Vergleich zur Manganlage auf dem Muttergestein, *HIH-S14*, höhere Eisen-, jedoch geringere Manganwerte (Tab.8). Bei den Oxalat- und Dithionit Proben wurden QA mitgemessen, jedoch nicht an der ICP-OES. Zudem wurden nur die Elemente Aluminium, Mangan und Eisen mit QA analysiert. Die Oxalat-Ergebnisse haben mit den QA korreliert und wurden entsprechend korrigiert, für Phosphor war jedoch kein Wert vorhanden, weshalb mithilfe eines Durchschnittswertes korrigiert wurde.

		,	,	0 ,	1	
Probe	Fe (Ox)	Fe (Dit)	Mn (Ox)	Mn (Dit)	P (Ox)	P (Dit)
ERW-LG2	1,6	5,1	2,0	7,5	0,1	0,1
HIH-S14	0,7	1,7	1,5	12,4	n.n.	0,0
DMH-S5	0,2	0,3	1,2	11,8	0,0	0,0
DMH-S8	0,2	0,5	1,5	6,0	4,3	0,1
TOW-S3	1,7	5,0	1,7	3,6	0,1	0,2
TOW-S5	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
LAT-S1	0,7	1,1	1,5	11,0	0,0	0,0

Tab. 8: Ergebnisse der pedogenen Oxide. Werte in gew. %. Ox = Oxalat, Dit = Dithionit, n.n. = nicht nachweisbar, Fe = Eisen, Mn = Mangan, P = Phosphor.

# Dünnschliffe

*DMH-S12*: Das Gestein besteht aus lagunärem Dachsteinkalk, was durch enthaltene Flachwasserforaminiferen zu erkennen ist (pers. Mitt. Alexander Lukeneder, NHM). Durch den Kalk ziehen sich Kalzitadern und Bereiche, die in weiterer Folge auch dolomitisiert wurden (pers. Mitt. Alexander Lukeneder, NHM). Nach der Höhlenentstehung, sichtbar an der unreinen Kante, die durch Lösungsprozesse entstanden ist, begann sich ein Überzug zu bilden. An der Oberfläche des Kalks schließen abwechselnd braune und schwarze Lagen an. Die dreidimensionalen Lagen entwickeln sich zu Strukturen, welche Dendriten ähneln (Abb. 50). Es sind vereinzelt Quarzkörner in den Strukturen enthalten. Vermutet wird ein schlecht kristallisierter Mangan-Überzug mit Lagen von Eisenoxid. Durch die XRD-Ergebnisse, die nur Untergrund gezeigt haben, kann man dies nicht bestätigen. In den Ergebnissen der Gesamtchemie wurden allerdings erhöhte Mangan- und Eisenwerte nachgewiesen. Die dicke der Lage variiert von 2–3 mm Es könnte eine biologisch induzierte Bildung oder eine chemische Bildung vorliegen. Am Top folgt eine laminierte Tonschicht, welche in beinahe stehendem Wasser abgelagert wurde.



Abb. 50: Dünnschliff mit dendritischen Strukturen DMH-S12 auf lagunärem Dachsteinkalk, helle Lage unten; Maßstab weiße Leiste = 200 μm (Foto Alexander Lukeneder, NHM-Wien).

*HIH-S14*: Aufgrund der cremigen Konsistenz der Probe konnten bei der Analyse des Dünnschliffes keine Erkenntnisse gewonnen werden. Das Material ist schwarz. Durch das Verschmieren bei der Anfertigung des Schliffes können keine Strukturen identifiziert werden.

# Interpretation

Im Folgenden werden vor allem die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie interpretiert, da viele der beprobten schwarzen Schichten sehr dünn sind und teilweise auch Minerale des Untergrunds in der Probe enthalten sind. Die Gruppierung erfolgte anhand der Ähnlichkeiten in den Diagrammen und wo es möglich war nach Höhlen.

### Kohlenstoffreiche Proben

Mineralogisch zeigen zwei Proben der Eisriesenwelt (ERW) und eine der Rieseneishöhle (DRE) ausschließlich den Untergrund der schwarzen Schicht (Abb. 51). Die ERW-Proben bestehen vorwiegend aus Kalzit mit ein wenig Quarz. *ERW-IG1* zeigt zusätzlich Spuren von Muskovit. *DRE-S1* enthält Spuren von Dolomit aber keine Tonminerale. Diese drei Proben weisen einen geringen TOC von 0,11 bis 1,05 % auf. *DRE-S1* ist ein Überzug auf Blockwerk, *ERW-LG1* ist ein Überzug auf Sinter und *ERW-IG* ist ein Überzug auf Festgestein. Da die Schichten sehr dünn sind, war es nicht möglich genügen Probenmengen für eine gesamtchemische Analyse zu nehmen.



Abb. 51:Röntgendiffraktogramme der Eishöhlen Proben ERW-LG1 (rot), ERW-IG1 (blau) und DRE-S1(grün); Mus = Muskovit, Kal = Kalzit, Qtz = Quarz, Dol = Dolomit.

In der Eisriesenwelt hat sich während der Entstehung von Stalagmiten die schwarze Kruste (*ERW-LG1*) gebildet (Abb. 68). In weiterer Folge hat die Bildung der Stalagmiten fortgesetzt und ist über der schwarzen Schicht weitergewachsen. Die XRD-Analyse von *ERW-LG1* zeigt ausschließlich Quarz und Kalzit. Die TIC-Analyse ergab daher einen hohen Wert aber der TOC ist niedriger.

Im Vergleich zu den Proben aus den Eishöhlen ist ÖTH-S1 dolomitreicher (Abb. 52).



Abb. 52: Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Eishöhlen vs. Ötscher-Höhlensystem, ÖTH-S1 (grün), DER-S1 (rot) und ERW-LG1 (blau); Kal = Kalzit, Qtz = Quarz, Dol = Dolomit.

Auch aus der Hirlatzhöhle (HIH) zeigen sieben Proben im XRD-Diagramm die Mineralogie des Untergrunds (Abb. 53). Die Proben variieren mineralogisch durch ihre unterschiedlichen Quarz- und Dolomitgehalte. Sie sind den DMH-Proben (Abb. 54) bis auf den Dolomitgehalt ähnlich. Bis auf die Probe *HIH-S7*, diese hat Aragonit statt Kalzit ausgebildet. Die Proben beinhalten alle viel Kalzit und Probe *HIH-S5* auch viel Dolomit. *HIH-S4* und *HIH-S7* haben auch Dolomitanteile. Die Tonminerale Muskovit und Chlorit sind ebenfalls vorhanden. Der TOC der Proben reicht von 0 bis 4,97 %. *HIH-S2-HIH-S5* sind schwarze Schichten auf Höhlenton. *HIH-S1* und *HIH-S6* sind Überzuge auf Sintern und *HIH-S7* ist eine Schicht auf Perlsintern.



Abb. 53: Röntgendiffraktogramme der HIH Proben HIH-S1(grün), HIH-S2 (rot), HIH-S3 (blau), HIH-S4 (pink), HIH-S5 (schwarz), HIH-S6 (violett) und HIH-S7 (olivgrün); Mus = Muskovit, Chl = Chlorit, Qtz = Quarz, Kal = Kalzit, Ara = Aragonit, Dol = Dolomit.

Die sieben Proben aus der Mammuthöhle (DMH) zeigen im XRD ausschließlich den Tonuntergrund. Es handelt sich um die Proben *DMH-S2* (Abb. 20), *DMH-S3*, *DMH-S9* und DMH-S10, welche auf Höhlenton vorkommen. Diese weisen 6 bis 12 % TOC auf. *DMH-S12*, *DMH-S13* und *DMH-S14* (Abb. 54) zeigten ebenfalls nur den Untergrund. Sie befinden sich allerdings auf Festgestein oder Sinter und weisen einen TOC um 0,13 bis 0,87 % auf. Dies ist im Vergleich gering. Die Proben haben alle einen sehr hohen Kalzit-Gehalt, wie beispielsweise an dem hohen Peak bei 29,4 (2-Theta) ersichtlich ist (Abb. 54). Ebenfalls sind Tonminerale wie Muskovit und Chlorit enthalten. Manche Proben weisen einen geringen Anteil an Quarz auf. *DMH-S12* und *DMH-S2* enthalten keine Tonminerale. *DMH-S9* und *DMH-S3* enthalten keinen Chlorit.



Abb. 54: Röntgendiffraktogramme der DMH Proben DMH-S2 (pink), DMH-S3 (dunkelblau), DMH-S9 (schwarz), DMH-S10 (hellblau), DMH-S12 (dunkelgrün), DMH-S13 (rot) und DMH-S14 (hellgrün); Chl = Chlorit, Mus = Muskovit, Qtz = Quarz, Kal = Kalzit.

In der Mammuthöhle wurde eine schwarze Schicht unter einer sich leicht ablösenden Schicht Perlsinter beprobt (Abb. 104). Die schwarze Schicht *DMH-S14* ist überwachsen worden, somit ist die schwarze Schicht älter als der Perlsinter.

#### Eisen-manganreiche Proben

Die meisten in dieser Studie beprobten Eisen- Manganablagerungen weisen einen geringen Anteil an TOC auf (maximal 1 %). Ein Beispiel dafür ist die Probe *ERW-LG2*. Die Probe besteht aus Eisen- und Manganoxid sowie Quarz und Tonmineralen. Mit nur 0,08 % TOC ist der Anteil gering, im Gegensatz zu den rußähnlichen Proben. Ähnliche Proben, wie *DMH-S5*, *DMH-S6* und *DMH-S11*, weisen ebenfalls um die 0,10 % TOC auf. *LUG-S1* mit 0,18 % und *LAT-S1* mit 0,12 % haben ähnlich geringe Kohlenstoffgehalte. Die TOC-Gehalte von *DMH-S1* (0,89 %), *DMH-S4* (0,22 %), *DMH-S7* (0,89 %), *DMH-S12* (0,19 %), *GSH-S1* (0,21 %) sind ebenfalls gering im Vergleich zu den kohlenstoffreichen Proben. Höher ist allerdings der TOC-Gehalt von

*TOW-S3* (3,93%). Insofern kann die schwarze Färbung der Manganoxide, mit Ausnahme von *TOW-S3*, nur durch den Eisen- und Mangangehalt verursacht werden.

Der folgende Graph zeigt vier Proben aus verschiedenen Bereichen der Mammuthöhle (DMH) mit einem hohen Quarz, Todorokit- und Goethitgehalt (Abb. 55). Der ansteigende Untergrund der Diffraktogramme weist auf einen erhöhten Eisengehalt hin. In *DMH-S4* sind zusätzlich Kalzit, Muskovit, Chlorit und Pyrit enthalten. Die Proben haben eine geringen TOC von 0,04 bis 0,89 %. Hier ist anzunehmen, dass der Quarz aus allochthonen Sedimenten (Augenstein-Formation) stammt.



Abb. 55: Röntgendiffraktogramme der DMH Fe-Mn-Proben DMH-S4 (grün), DHM-S5 (pink), DHM-S6 (blau) und DMH-S7 (rot); Chl = Chlorit, Mus = Muskovit, Tod = Todorokit, Goe = Goethit, Kal = Kalzit, Pyr = Pyrit.

Proben mit sehr viel Kalzit, geringen Mengen Quarz und Todorokit sind *TOW-S3* und *GSH-S1* (Abb. 56). *ERW-LG2* ist eine sandige Lage, *TOW-S3* ist eine Kruste in einer aktiven Wasserhöhle und *GSH-S1* ist eine Lage auf Festgestein. *ERW-LG2* enthält große Mengen Quarz, Goethit und geringe Mengen von Muskovit, Chlorit und Todorokit. Die Probe *TOW-S3* enthält Quarz, Dolomit, Kalzit und Goethit außerdem noch geringe Mengen Muskovit. Der TOC schwankt zwischen 0,08 (*ERW-LG2*) und 3,93 % (*TOW-S3*).



Abb. 56: Röntgendiffraktogramme der kalzitreichen Fe-Mn-Proben TOW-S3 (rot), ERW-LG2 (blau) und GSH-S1 (pink); Mus = Muskovit, Tod = Todorokit, Goe = Goethit, Kal = Kalzit, Qtz = Quarz, Dol = Dolomit.

Die fünf manganreichen Proben aus verschiedenen Höhlen *LAT-S1*, *DMH-S1*, *DMH-S1*, *LUG-S1* und *HIH-S14* sind eisenreich (Abb. 57). *LAT-S1* enthält eine große Menge Quarz, sowie Goethit und Muskovit. *LUG-S1* enthält Quarz, Goethit und Todorokit, zusätzlich auch Muskovit. *DMH-S11* enthält Todorokit und Goethit. *DMH-S1* enthält Quarz und Lepidokrokit, etwas weniger Todorokit, sowie geringere Mengen an Kalzit und Goethit. *HIH-S14* enthält eine große Menge Quarz, geringe Mengen an Todorokit, Goethit, Kalzit und Muskovit. Die TOC-Werte der Proben sind gering und variieren zwischen 0,09 und 0,89 %.



Abb. 57: Röntgendiffraktogramme der Fe-Mn-Proben LAT-S1 (grün), DMH-S1 (blau), DMH-S11 (rot), LUG-S1 (pink) und HIH-S14 (schwarz); Tod =Todorokit, Lep = Lepidokrokit, Qtz = Quarz, Kal = Kalzit, Goe = Goethit.

Drei Proben aus dem Perlmooser-Seenportal *PSP-S1*, *PSP-S3* und *PSP-S4* zeigen im XRD nur den Untergrund der schwarzen Schicht (Abb. 58). Die Proben enthalten sehr viel Quarz und Muskovit. *PSP-S1* und *PSP-S3* enthalten ebenfalls Albit. *PSP-S1* und *PSP-S4* enthalten eine geringe Menge Chlorit. Die XRD-Analyse zeigt keine Eisen-Manganminerale. Die TOC-Werte sind gering und liegen zwischen 0,03 und 0,07 %. Die gesamtchemische Analyse von einer am selben Standort genommen Probe *PSP-S2* zeigt jedoch einen hohen Eisenwert und einen erhöhten Manganwert (Tab. 7).



*Abb.* 58:*Röntgendiffraktogramme der PSP Fe-Mn-Proben PSP-S1 (grün), PSP-S3 (rot) und PSP-S4 (blau); Chl = Chlorit, Mus = Muskovit, Alb = Albit, Qtz = Quarz.* 

#### **Phosphatreiche Proben**

Unter den untersuchten Proben befinden sich vier Proben mit unterschiedlichen phosphatgehalten (Abb. 59, *ERW-DLS*, *DMH-S8*, *SBH-S1* und *KLH-S1*). *DMH-S8* ist eine phosphatreiche Kruste (Abb. 26). Diese ist schwarz und bis zu einige cm mächtig. *DMH-S8* zeichnet sich durch den höchsten Gehalt von Hydroxylapatit aus und enthält einen geringen Anteil an Quarz. *SBH-S1* hat den höchsten Quarzgehalt und den geringsten Hydroxylapatitanteil. Zudem zeichnet sich *SBH-S1* durch die Beimengung von Todorokit aus. *ERW-DLS*, *DMH-S8* sowie *SBH-S1* enthalten wenig TOC, bis zu 0,39 %. *ERW-DLS* hat den geringsten Anteil von Hydroxylapatit, enthält keinen Quarz dafür aber Kalzit. Die Gesamtchemie zeigt, dass *DMH-S8* ebenfalls Mangan und Eisen enthält, jedoch weniger als *SBH-S1*. Von *ERW-DLS* war nicht genug Probe für die Gesamtchemie verfügbar.



Abb. 59: Röntgendiffraktogramme der phosphathaltigen Proben SBH-S1 (grün), DMH-S8 (rot) und ERW-DLS (blau); Hya = Hydroxylapatit, Qtz = Quarz, Tod = Todorokit.

# Diskussion

Tab. 9: Ergebnisübersicht; TC = Gesamtkohlenstoff, TOC = organischer Kohlenstoff, XRD = Röntgendiffraktometrie, (**fett** – Hauptbestandteil, normal – geringe Menge, kursiv – in Spuren), Goe = Goethit, Tod = Todorokit, Hya = Hydroxylapatit, Lep = Lepidokrokit, GC = Gesamtchemie, Ox = Oxalat, Die Proben wurden aufgrund deren Ablagerungsbedingungen in fünf Typen unterteilt: FM = Eisenmanganablagerungen, P= phosphatreiche Ablagerungen,  $R = ru\beta$ ähnliche Ablagerungen, B = Ablagerungen an aktiven Wässern, ? unbekannte Zusammensetzung; \* Probe des Untergrunds.

Proben	Höhlenteil	TOC (GK) %	XRD	Fe GC(Ox) qw%	Mn GC(Ox) qw%	P GC(Ox) qw%	Тур
ERW-LG1	Lehmgang	0 (12)	-				?
ERW-LG2	Lehmgang	0 (0)	Goe, Tod	(2)	(2)	(0)	FM
ERW-IG	Irrgarten	0 (8)	-				FM?
ERW-DLS	Dämonenlabyrinth	0 (1)	Нуа				Р
HIH-S1	Lehmbachschwinde	0 (11)	-				?
HIH-S2	Schwarze Halle	1 (10)	-				R
HIH-S3	Schwarze Halle	0 (10)	-	1	0	0	R
HIH-S4	Aufsteigender Tunnel	5 (12)	-	2	0	0	В
HIH-S5	Aufsteigender Tunnel	0 (11)	-				В
HIH-S6	Plattenschrägaufstieg	0 (13)	-				?
HIH-S7	Sahara	0 (8)	-				?
HIH-S14	Unterhalb Brustmuskelschlurf	0 (1)	Tod, Goe	3 (1)	13 (1)	0 (0)	FM
DMH-S1	Schwarzer Gang	1 (1)	Lep, Tod, <i>Goe</i>	4	0	0	FM
DMH-S2	Schwarzer Gang	6 (14)	-				R
DMH-S3	Sklavengang	6 (11)	-				В
DMH-S4	Krippensteingang	0 (1)	Tod, Goe				FM
DMH-S5	Hutziwand	0 (0)	Tod, Goe	4 (0)	15 (1)	0 (0)	FM
DMH-S6	Hutziwand	0 (0)	Tod, Goe				FM
DMH-S7	Lehmbäumchenhalle	1 (1)	Tod, Goe				FM
DMH-S8	Lehmbäumchenhalle	0 (1)	Нуа	0 (0)	0 (1)*	6 (4)	Р
DMH-S9	Kannibalengang	12 (18)	-				R
DMH-S10	Kannibalengang	11 (15)	-				R
DMH-S11	Minotaurusgang	0 (0)	Tod, Goe				FM
DMH-S12	Minotaurusgang	0 (8)	-	2	4	0	FM
DMH-S13	Dom ohne Namen	1 (9)	-				?
DMH-S14	Dom ohne Namen	0 (9)	-				?
DRE-S1	Iwanhalle	1 (11)	-				?
GSH-S1	Jausengang	0 (10)	Tod				FM
OZL-S1	Traglgang	0 (1)	Goe				FM
SBH-S1	Eisstangensaal	0 (0)	Hya, <i>Tod</i>	2	7	2	P/FM
KLH-S1	Korallencanyon		Hya				Р
TOW-S3	Zweiter Siphon	4 (6)	Goe, Tod	5 (2)	4 (2)	0 (0)	FM
TOW-S5*	Zweiter Siphon			0 (0)	0 (0)	0 (0)	
ÖTH-S1	Melker Dom	4 (15)	-				?
LUG-S1	Zierhutsee	0 (0)	Tod, Goe	1	23	0	FM
PSP-S1	Perlmooser-Seeportal	0 (0)	-				FM?
PSP-S2	Perlmooser-Seeportal			3	2	0	FM
PSP-S3	Perlmooser-Seeportal	0 (0)	-				FM?
PSP-S4	Perlmooser-Seeportal	0 (0)	-				FM?
LAT-S1	Gedächtnishalle	0 (0)	Goe	8 (0)	13 (1)	0 (0)	FM

# Ruß-ähnliche Ablagerungen

Die Farbe schwarzer Ablagerungen in Höhlen kann auf organischen Kohlenstoff zurückgeführt werden. Die rußähnlichen Ablagerungen in der Mammut- und Hirlatzhöhle befinden sich zumeist auf Hellem Höhlenton. Somit sind die rußähnlichen Schichten nach der Ablagerung des Hellen Höhlentones entstanden und jünger als rund 20 ka. Auffällig ist, dass die Lagen, welche kohlenstoffreich sind, dünner sind als die Manganoxidlagen. Die Proben, hatten zumeist einen hohen Kohlenstoffgehalt von 8–18 %. Teilweise war der TOC hoch (<5 % *DMH-S2*, *-S9*, *DMH-S10*); teilweise aber auch gering (<1 % *HIH-S2*, *-S3*). Allerdings überwiegt in den Proben zumeist der TIC (Tab. 3). Dieser stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus den karbonatreichen Tonen im Untergrund der Proben. Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Proben ist unklar, da die Untersuchungen vermutlich nur den Untergrund zeigen. Aufgrund der XRD-Analyse ist es nicht möglich die schwarze Färbung durch Mangan- oder Eisenoxide auszuschließen. Da im XRD keine amorphen oder mikrokörnigen Materialen erkannt werden. Zudem liegt das Detektionslimit bei 2–3 %.

Ein Zusammenhang mit Mikroorganismen in Bezug auf die rußähnlichen schwarzen Überzüge wurde von Knud Bethke festgestellt (unveröffentlichte Daten, 2020). REM-Bilder (Rasterelektronenmikroskop) von schwarzen Sedimenten der Mammuthöhle zeigen sphärische Gebilde (Abb. 60 und Abb. 61). Juan Ramón Vidal Romaní von der Universität Coruña meinte aufgrund der REM-Bilder, dass es sich um Amöben handelt, die bei Trockenheit eine Schale ausbilden. Diese Schalen bestehen meist aus amorphen Opalplatten, die geometrisch geformt sind. Das Baumaterial kann durch Fragmente von Diatomeen, Springschwänzen etc. ersetzt werden. Die Amöben nutzen alle Objekte die schnell einen Schutz für die austrocknende Zelle bedeuten. Inwiefern die vermeintlichen Amöben eine Rolle bei der Bildung der schwarzen Sedimente spielen ist unklar und wurde von Bethke nicht untersucht. Cech (2016) berichtete von Funden ähnlicher Amöben auf Speläothemen in einer Blocküberdeckungshöhle im Granit (Pfaffenhaus, 6841/1, Oberösterreich), welche bei erneuter Befeuchtung von Cyanobakterien besiedelt werden. Diese Bakterien können eine graublaue bis schwarze Verwitterungsrinde verursachen. Allerdings wurden die Funde in Pfaffenhaus in Nähe des Höhleneinganges gemacht, während die Proben dieser Studie tief im Inneren der Höhlen genommen wurden.



Abb. 60: Schalenamöbe in einem schwarzen Überzug; Maβstab schwarze Leiste = 50 μm (Knud Bethke, 2020).



Abb. 61: Vergrößerung einer schwarzen Lage; Maßstab weiße Leiste = 100 μm (Knud Bethke, 2020).

Die These von Schauberger (1957), es handle sich um Ruß von Waldbränden, wurde anhand dieser Studie widerlegt. Mithilfe der Biomarker Analyse wurde Ruß als Herkunft der Proben ausgeschlossen, da Hydroxylgruppen (-OH) enthalten sind, welche bei einem Brand zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt worden wären. Zudem müssten nach einem Feuer aromatische Komponenten vorhanden sein (pers. Mitt. Daniel Birgel, Univ. Hamburg). Durch das in den Proben gefundene Diplopten wird auf Bakterien geschlossen. Es befinden sich ebenfalls n-Alkane in den Proben. Diese sind in Blattwachsen vorhanden und sprechen für einen Eintrag der Bakterien von außen. Es ist möglich, dass die Bakterien über Luftzüge auf den Höhlenton gelangt sind. Die Blattwachse könnten auf eingeschwemmtes organisches Material hinweisen.

Die genauen Entstehungsbedingungen der rußähnlichen Ablagerungen bleiben aber weiter unklar.

## Ablagerungen an aktiven Wässern

Eine ähnliche Erscheinungsform wie die rußähnlichen Proben haben Ablagerungen an aktiven Höhlenwässern. Die Ablagerung der beprobten Sedimente erfolgte an Gerinnen oder in Rückstaubereichen. Sie waren immer mit Feuchtigkeit und Fließwässern verknüpft. Laut Seemann (1979), der schwarze Sedimente im *Schwarzen Saal* in der *Unterwelt* der Mammuthöhle analysierte, eignen sich Rückstaubereiche besonders um Humus-Substanzen und pflanzlichen Komponenten zu akkumulieren. Somit ist anzunehmen, dass es sich um eingeschwemmte Humus-Substanzen handelt, oder die Ausfällung zumindest in engem Zusammenhang mit den Wässern steht.

Durch die gesamtchemische Analyse war es möglich eine kohlenstoffreiche Probe als eisenhaltig zu identifizieren. *HIH-S4* enthält laut der Gesamtchemise erhöhte Eisengehalte, welche zu einer schwarzen Färbung führen können. Eisenschichten können rötlich bis schwarz erscheinen, je nach Mineralart und Eisengehalt. Es könnte sich um organisches Material oder Boden handeln, der eingeschwemmt wurde. Gegen organisches Material sprechen die relativ geringen TOC-Werte, welche zwischen  $\geq 5$  %: (*HIH-S4 und DMH-S3*) und <1 % (*HIH-S5*) liegen. Die Bildung dieser Sedimente erfolgt aktiv. Bei Flutereignissen werden diese, wie Beispielweise im *Alten Teil* der Hirlatzhöhle wegeschwemmt.

# Eisen-Manganablagerungen

Eisen-Manganablagerungen bieten eine mögliche Erklärung für das Phänomen der schwarzen Verfärbung von Sedimenten in Höhlen. Im Allgemeinen beinhalten schwarze Manganoxide sowohl Mn<sup>4+</sup> als auch Mn<sup>3+</sup>. Durch den Sprung von Elektronen zwischen den Valenzzuständen entsteht eine Absorption im gesamten sichtbaren Spektrum, was zu der schwarzen Färbung führt (Hill & Forti, 1997). Da ein Großteil der Proben einen TOC-Gehalt im Bereich von 0,02 bis 0,89 % hat, kann dies nicht die färbende Komponente sein.

Die Anreicherung von Mangan kann sowohl organisch als auch anorganisch erfolgen. Anorganisch kann sich Mn<sup>2+</sup> durch eine Oxidationsreaktion oder durch die Verwitterung von Mineralen bilden. Gegen die anorganische Manganoxidation spricht, dass sie kinetisch gehemmt ist. Mikroorganismen beschleunigen die Manganoxidation um bis zu fünf Magnituden (Carmichael & Bräuer, 2015), was die Beteiligung von Mikroorganismen wahrscheinlicher macht. Der durchschnittliche pH-Wert in epigenen Karsthöhlen, beschleunigt die biologische Manganoxidation zusätzlich, da sie am schnellsten bei einem pH-Wert von 6 bis 7,5 erfolgt.

Bakterien oxidieren Metalle, um Energie für die Zelle zu erhalten. Studien zur Manganoxidation zeigen, dass es zwei Hauptarten der bakterielle Manganoxidation gibt. Es handelt sich dabei um einen indirekten und einen direkten Mechanismus. Der indirekte Mechanismus beinhaltet die Produktion von einem Oxidant oder einem freien Radikal, um das Mangan zu oxidieren. Dies erfolgt beispielsweise durch Wasserstoffperoxid. Zudem verändern Bakterien den pH-Wert, um Mangan freizusetzen. Der direkte Mechanismus funktioniert durch die Bindung von Mn<sup>2+</sup> zu einer negativ geladenen Substanz auf der Oberfläche der Bakterien. Bakterien bilden Mn<sup>2+</sup>-bindende Proteine aus, um Mangan zu oxidieren. Diese Proteine können sowohl intra- als auch extrazellulär sein (Hill & Forti, 1997).

Die durch biologische Prozesse gebildeten Manganoxide in Höhlen sind schwach kristallin, feinkörnig und haben Größen im Nanometerbereich (Engel, 2015). Die meisten dort befindlichen Mangankrusten sind oktaedrisch wie Birnessit oder formen Tunnelstrukturen wie Todorokit. Die Oxide sind durch ihre Ladung und ihre Absorptionseigenschaften sehr reaktiv. Solange die Mikroorganismen über ausreichend Nahrung verfügen, können sie die Oxide rekristallisieren und andere Manganoxide, wie Buserit (Na4Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub> \* 21H<sub>2</sub>O) und Vernadit (Mn,Fe,Ca,Na)(O,OH)<sub>2</sub> \* nH<sub>2</sub>O, bilden (Engel, 2015).

Eisenoxide bilden sich sowohl durch biologische als auch durch abiotische Prozesse. Abiotische Eisenoxide treten bei einem pH-Wert über 6 auf (Northup & Lavoie, 2001). Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei guter Sauerstoffsättigung die Eisenoxidation abiotisch erfolgt. Mikroorganismen sind nur an der Eisenoxidation beteiligt, wenn der pH-Wert oder die Sauerstoffkonzentration bei der Bildung gering sind. Eine Art eisenoxidierender Bakterien ist *Thiobacillun ferrooxidans*, welche in sauren Umgebungen (pH um 2) vorkommt. Die Gattung *Gallionella* wird ebenfalls mit der Eisenausfällung in Verbindung gebracht. Diese Organismen bauen Eisen sogar in ihre Struktur ein und binden es an eine organische Matrix (Trudinger, 1976). Bei einer Bildung über Wasser könnten eisenoxidierende Bakterien eine Rolle spielen. Bei einer

Die Ausfällung von Mangan und Eisen könnte aus dem Wasser oder aus dem Umgebungsgestein erfolgen. Das Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus hat die durchschnittlichen Gehalte der Metalle in österreichischen Wässern bestimmt. Die Werte für Eisen im Wasser liegen dabei im Bereich von <0,006 bis 6 mg/l. Die Werte für Mangan im Wasser betragen <0,003 bis 0,9 mg/l (Brielmann et al., 2018). Der Mangan-Wert ist zu gering, als dass sich damit eine Kruste bilden könnte. Dies ändert sich jedoch, wenn sich Stoffe wie Huminsäuren im Wasser befinden. In diesen Säuren befinden sich Eisen und Mangan. Moore (1981) postulierte, dass Bakterien Mangan aus komplexen manganhaltigen Molekülen nutzbar machen können. Diese werden gelöst im Grundwasser in die Höhle transportiert. Höhlen existieren In zwei Eintragsmöglichkeiten durch Wässer für Eisen und Mangan: (1) Ausfällung durch anoxische Wässer, welche in die Höhle eintreten (Sickerwässer) und (2) direkte Ausfällung von Fließwässern (Frierdich et al., 2011). Laut Frierdich et al., (2011) treten Eisenoxide als Ausfällung von Sickerwässern auf, während Manganoxide auch aus Fließwässern gefällt werden können. Somit sind Sickerwässer oder Fließwässer mit Huminsäuren mögliche Quellen des Mangans. Ein anderer Weg wäre die Bereitstellung von Mangan aus dem Umgebungsgestein. In Kalk und Dolomit kann ein geringer Anteil von Mangan enthalten sein. Ein Teil dieses Mangans kann von den Mikroorganismen aus dem Gestein gelöst werden. Bei den Proben des Toten Weibes wurden sowohl die schwarzen Krusten (TOW-S3) als auch der Pötschenkalk (TOW-S5) darunter gesamtchemisch analysiert. Dadurch konnte abgeschätzt werden, wie viel Kalk gelöst werden müsste, um genug Mangan für die Kruste freizugeben. Der Mangangehalt in der Kruste beträgt 3,8 %, wohingegen der Mangangehalt des Kalkes 0,07 % beträgt, also ein 50stel. Wenn also die Kruste im beprobten Raum 5 mm dick ist und 5 m<sup>2</sup> bedeckt sind ergibt dies 0,025 m<sup>3</sup>. Würde alles Mangan aus dem Wasser gefällt, müssten dazu nur 1,3 m<sup>3</sup> Muttergestein gelöst werden. Beim Eisen (Gestein 0,4 %, Kruste 4,7 %) ist der Faktor sogar nur ein Zwölftel und somit reichen 0,3 m3 Muttergestein. Insofern ist plausibel, dass Eisen und Mangan aus dem gelösten Muttergestein stammen.

Durchschnittliche Mangangehalte in Karbonatgesteinen betragen 0,084 % und die Eisengehalte 0,82 % (Matthess, 1973). Somit liegt der Mangangehalt im Pötschenkalk nahe dem Durschnitt und der Eisengehalt ist sogar geringer als der Durschnitt.

Oft werden auch gröbere Sedimente wie Sand und Kies von Eisen-Manganschichten überzogen. Beispiele sind die aus dieser Studie stammenden Proben aus dem Perlmooser-Seenportal (PSP-S1-S4),beziehungsweise Reste von klastischen Höhlensedimenten, die in eine Mangankruste eingebunden wurden, welche in der Probe SBH-S1 enthalten sind. Wie im Perlmooser-Seenportal sind auch aus der Sandgrube Wimpassing im Burgenland schwarze Lagen in Sanden und Kiesen bekannt. Einige davon zeigen dünne Eisen-Mangankrusten der Siliziklastika. Laut Piller et al. (1996) sind diese auf die Lösung von Tonmineralkomponenten oder auf das Einbringen von Mangan- und Eisenübersättigten Lösungen zurückzuführen. Die Lokalität der Probe ERW-IG (Abb. 9) veranschaulicht, dass die Eisen-Manganablagerungen auf einzelne Schichten beschränkt sein können, wofür eventuell die Permeabilität der Sedimente verantwortlich ist. Schwarze Eisen-Manganüberzüge sind auch von Oberflächenaufschlüssen Schottern bekannt, die ehemals dem aus unter Grundwasserspiegel lagen (Abb. 62).



Abb. 62: Schotter der March nahe Hohenau (Foto Bernhard Salcher).

Den Zusammenhang der schwarzen Sedimente mit Feuchtigkeit und Wasser ist gut im Toten Weib zu beobachten. Diese Höhle ist eine aktive Wasserhöhle und immer wieder bei Hochwässern komplett mit Wasser verfüllt. Ein Anzeiger dafür sind gelblich, rundliche Formen auf dem schwarzen Sediment, welche von Bakterien stammen können (Abb. 63). Die Überwachsungen ähneln optisch denen von Cech (2016) beschriebenen pigmentierten Bakterien, welche einen steten jedoch nicht zu starken Wasseraustritt benötigen und in der Planinska-Jama in Slowenien gefunden wurden. Bakteriell induzierte Überwüchse in Höhlen sind keine Seltenheit. Durch die Kondensation an Höhlenwänden, welche durch äußerlich einströmende Luft verursacht wird, entstehen gute Lebensräume für Bakterien (Palmer, 2007).


Abb. 63: TOW, gelbe Flecken (Foto Lukas Plan).



Abb. 64: DMH, weiße Flecken von Hydromagnesit (Foto Barbara Gruber).

In der Mammuthöhle wurde auf der schwarzen Schicht Hydromagnesit gefunden (Abb. 64). Hydromagnesit ist das dritthäufigste Karbonat in Höhlen, gleich nach Kalzit und Aragonit. Es hat die chemische Zusammensetzung  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2*4H_2O$  (Hill & Forti, 1997). Durch seine chemische Zusammensetzung bedingt, benötigt es Wasser. Die Entstehung hängt mit Mikroorganismen zusammen. Die schwarze Kruste muss jedenfalls älter als der Hydromagnesit sein.

Schwarze Überzüge, welche den in dieser Studie untersuchten ähneln, wurden rund um die Welt in Höhlen gefunden. So etwa befinden sich schwarzen Überzüge in Slowenien, in der Planinska-Jama (Abb. 65). Trotz starker Strömung halten sich die Überzüge dort auf dem Gestein. Im Vergleich befindet sich die gefundene Kruste aus der aktiven Wasserhöhle *TOW-S3* auf Kalk und beinhaltet Eisen und Mangan.



Abb. 65: Planinska-Jama, schwarze Überzüge im Schwankungsbereich des Höhlenbachs (Foto Lukas Plan).

Da die Bildung der Eisen-Manganablagerungen in die aktive Phase der Höhlenentstehung fällt, ist wahrscheinlich, dass ihre Bildung je nach Höhle lange zurückliegt. Bei den Höhlen des Riesenhöhlenniveaus (Mammuthöhle, Eisriesenwelt, Schönberg-Höhlensystem) ist eine Bildung im oberen Miozän bis Pliozän wahrscheinlich (Häuselmann et al., 2020). Diese relativ hohen Alter stimmen auch mit Abschätzungen von Rossi et al. (2010) überein, der die Bildung der Manganstromatolithen vor rund 1 Ma annimmt. Die Ablagerung der Eisen-Mangankrusten erfolgte zumeist unter phreatischen oder epipheartischen Bedingungen, wie die in-situ Beobachtungen im Toten Weib (*TOW-S3*) oder der Rettenbachhöhle (Menne, 1996a) bestätigen. Auch die Struktur von *HIH-S14* deutet auf eine Bildung unter Wasser hin (Abb. 18).

#### Phosphatreiche Ablagerungen

Einige der schwarzen Sedimente hatten hohe Anteile von Phosphat und -mineralen. Die Hauptmechanismen für die Bildung von Höhlenphosphaten sind mikrobieller Zerfall, Auflösung, doppelte Umsetzung (paarweiser Austausch von Kationen und Anionen) und Redoxreaktionen (Onac & Forti, 2011). Zumeist entsteht Hydroxylapatit in Zusammenhang mit Guano-Ablagerungen, welche das Exkrement von Fledermäusen sind, oder seltener durch Exkremente von Vögeln oder Ratten. Phosphatminerale können auch durch eine Anhäufung von abgelagerten Knochen entstehen.

Guano ist kohlenstoffhaltig, weshalb er einen Nährboden für Bakterien bildet. Die Entstehung von Hydroxylapatit durch Guanoablagerungen erfolgt folgendermaßen: Guano hat zunächst einen pH-Wert von 2–4. Die organischen Ablagerungen formen, bei ihrer Zersetzung durch Mikroben, saure Fluide und Gase, welche mit den Mineralen, Sedimenten und Gesteinen in der Höhle reagieren (Audra et. al., 2019). Im Guano reagiert Schwefelsäure mit dem angrenzenden Gestein und bildet Gips. Die Phosphorsäure bildet in Interaktion mit dem Gestein Hydroxylapatit, welcher einen neutralen pH zur Bildung benötigt. Durch die Interaktion mit dem Gestein wird die Säure neutralisiert und auf einen pH-Wert von 6–7 eingeregelt. Das Gestein fungiert hier als pH Puffer (Hill & Forti, 1997). Der Hydroxylapatit in der Probe *DMH-S8* (Abb. 26) könnte das Gestein unter der Ablagerung, durch entstandene saure Fluide zersetzt haben und somit die boxworkartigen Strukturen verursacht haben (Audra et al., 2019). Ähnliche Zersetzung des Untergrunds mit einer pulvrigen Struktur weist *ERW-DLS* auf.

Beim mikrobiellen Zerfall des Guanos ist es aufgrund der sauren Bedingungen möglich, dass durch die Auslaugung ein schwarzer Akkumulationshorizont die Grenze zwischen der Phosphorisationsfront und dem unveränderten Sediment markiert. Sie besteht aus MnO<sub>2</sub>-Mineralen, die bei höherem pH ausfallen (Martini, 1993). Somit kann durch die pH-Erniedrigung das Mangan gelöst werden, um dann bei einer pH-Erhöhung zusammen mit dem Hydroxylapatit auszufallen. Die schwarze Farbe der Hydroxylapatite kann von Manganoxiden herrühren. Mangan konnte in den Proben (*SBH-S1 & DMH-S8*), durch XRD-Analysen und gesamtchemische Untersuchungen

nachgewiesen werden. Kohlenstoff kann nicht die färbende Komponente sein, da der TOC in den gemessenen hydroxylapatitreichen Proben bei maximal 0,39 % liegt.

Vier der für diese Studie entnommenen hydroxylapatithaltigen Proben befinden sich auf Festgestein. Davon haben die mithilfe der Gesamtchemie untersuchten Proben (*SBH-S1* & *DMH-S8*) unterschiedlich hohe Anteile von Phosphor, Eisen und Mangan.

Da die Fundorte dieser Proben teilweise tief im inneren der Höhlen liegen, wie bei der Eisriesenwelt (rund 500 m Überlagerung) oder der Mammuthöhle (knapp 600 m Überlagerung), unwahrscheinlich, Phosphat scheint es dass das von Fledermausexkrementen oder Knochen stammt. Es ist jedoch noch unwahrscheinlicher, dass das Phosphat einen anderen Eintrag in die Höhle hat. Der Eintrag durch das Gestein in der Umgebung kann ausgeschlossen werden, da von Phosphoriten im Dachsteinkalk nichts weiter bekannt ist. Phosphorite, (Ca<sub>5</sub>[(F,OH,CO<sub>3</sub>)/(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]), sind marine Sedimentgesteine mit einem hohen Anteil an organischem Material, welche in Kalken vorkommen. Hydroxylapatite sind zudem die beständigsten und stabilsten Phosphatablagerungen. Zumeist stehen sie mit Knochen oder Guano im Zusammenhang (pers. Mitt. Anna Bieniok, Haus der Natur). Das Material kann auch nicht eingeschwemmt werden, da Phosphate nur von sauren Wässern in die Höhlen eingebracht werden können (pH <4). Die Phosphate könnten in eingeschwemmter Erde zu finden sein oder von Fischknochen stammen, die sich im Kalkstein befinden. Phosphat ist allerdings in einer kalkreichen Umgebung instabil in Lösung, weshalb es von unmittelbarer Umgebung herrühren muss (pers. Mitt. Jo De Waele, Univ. Bologna).

Unter Umständen kann Kalkstein genug Phosphat für die Hydroxylaptatitbildung beinhalten. In San Salvador wurde Hydroxylapatit und Fluorapatit gefunden, welche ihr Phosphat aus dem Muttergestein beziehen. In weiteren Höhlen gab es hydrothermale Einträge, die für die Phosphatzufuhr sorgten (pers. Mitt. Bogdan Onac, Univ. South Florida). Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dieser Studie um epigene Karsthöhlen, somit kann die Zufuhr von Phosphat aus dem Wasser nahezu ausgeschlossen werden.

Da in den untersuchten Höhlen weder ein pH-Wert von <4 im Wasser realistisch ist, noch im Dachsteinkalk Phosphat enthalten ist und schwarzer Hydroxylapatit in Höhlen bisher immer im Zusammenhang mit Guano aufgetreten ist (pers. Mitt. Philippe Audra, Univ. Nizza), ist die wahrscheinlichste Phosphat-Quelle doch Guano. Dies würde auch die Lösungserscheinungen unterhalb der gefundenen Krusten erklären.

Studien in jüngster Zeit haben gezeigt, dass Fledermäuse einen großen Einfluss auf Raumformen im kleinen, aber auch mittleren Maßstab (Gangprofile) haben können (Audra et al., 2016). Insofern sind die gefundenen Phosphatablagerungen ein möglicher Hinwies auf ehemalige (eventuell im oberen Miozän oder Pliozän) große Fledermauskolonien tief im Inneren der Höhlen.

### Ablagerungen unbekannten Ursprungs

Schichten von schwarzem Material auf Speläothemen sind in Höhlen bekannt und wurden bereits zuvor untersucht. Oft wiesen sie einen Zusammenhang mit anthropogenen Einflüssen auf (Šebela et al., 2015). Die untersuchten Ablagerungen auf dem Muttergestein und den Speläothemen sind mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht anthropogen. Da sich die Vorkommen in tieferen und schwer erreichbaren Höhlenteilen befinden.

Bei dieser Studie sind, in Bezug auf die Schichten auf den Speläothemen und Muttergestein, keine neuen Erkenntnisse gewonnen worden. Da Proben, wie *ERW-LG1*, *DMH-S13*, *DMH-S14* und *ÖTH-S1* zu dünn sind, um sie erfolgreich vom Untergrund abzulösen und chemisch oder mineralogisch zu differenzieren. Die Ergebnisse repräsentieren wahrscheinlich ausschließlich den Untergrund der Proben.

### Conclusio

Die schwarzen Sedimente in Karsthöhlen der Ostalpen wurden anhand der Ergebnisse dieser Studie in fünf Typen unterteilt: (1) rußähnliche Ablagerungen, (2) Ablagerungen an aktiven Wässern, (3) Eisen-Manganablagerungen, (4) phosphatreiche Ablagerungen und (5) Ablagerungen unbekannten Ursprungs.

- (1) Die rußähnlichen Schichten kommen sowohl auf wassergesättigtem als auch auf Höhlentonen mit Trockenrissen vor. Eingetragene Mikroorganismen waren höchstwahrscheinlich an der Genese dieser kohlenstoffreichen Schichten beteiligt. Die Biomarker Analyse zeigt, dass die Schichten Hopanoide (Anzeiger für Bakterien) enthalten. Die in den Schichten gefundenen Blattwachse sprechen für einen Eintrag von außen. Die kohlenstoffreichen Schichten sind entgegen der These von Schauberger (1957) nicht auf Ruß von Feuern zurückzuführen. Da Hydroxygruppen gefundenen wurden, kann Ruß von Waldbränden als Überzug ausgeschlossen werden. Die Ablagerung erfolgte schwerkraftbedingt unter aerischen Bedingungen. Das Alter der rußähnlichen Schichten konnte eingegrenzt werden, da diese nach der Ablagerung des Hellen Höhlentones entstanden sein müssen, sie sind jünger als rund 20 ka. Sowohl die chemischmineralogische Zusammensetzung als auch die Entstehung ist nach wie vor nicht zufriedenstellend geklärt.
- (2) Die Ablagerungen an aktiven Wässern befinden sich auf Höhlentonen an aktiven Gerinnen oder in Rückstaubereichen. Es handelt sich vermutlich um abgetragene humusreiche Böden. Diese sind eisenreich, was vermutlich zu der schwarzen Färbung dieser Sedimente führt. Eisen konnte mithilfe der gesamtchemischen Analyse nachgewiesen werden. Zudem ist teilweise bis zu 5 % TOC enthalten, was ebenfalls zu einer schwarzen Färbung führt. Die Böden sind vermutlich durch Wässer in die Höhle gelangt und haben sich auf den Höhlentonen akkumuliert.
- (3) Bei den Krusten an den Höhlenwänden, handelt es sich um Mangan- und Eisenoxide, wobei die beiden Metalle oft vergesellschaftet vorkommen, wie die Gesamtchemie zeigt. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde festgestellt, dass es sich bei den Eisenmineralen um Goethit oder Lepidokrokit handelt. Die Manganminerale sind mittels Röntgendiffraktometrie jedoch nicht zu differenzieren. Die Eisen-Manganoxide bilden sich vermutlich durch eine Mischung von biologischer Ausfällung und anorganischen Prozessen, wie die Verwitterung von Mineralen. Dabei sind bei den Mangankrusten biologische Prozesse wahrscheinlicher. Bei der Oxidation von Eisen kommt sowohl mechanische Fällung als auch die biologische in Frage. Wobei die biologische bei durchschnittlichem pH in epigenen Karsthöhlen nur anaerob erfolgt. Das Eisen und Mangan kann aus dem Gestein gefällt werden. Auch wahrscheinlich ist eine Fällung aus dem Wasser. Die Dünnschliff Analyse zeigt

dreidimensionale dendritische Strukturen, die aufgrund der Gesamtchemie mit Eisen und Mangan in Verbindung gebracht wurden. Bei den Linsen und Lagen handelt es sich um eisen- und manganreiche Sande im Sediment. Die Überzüge auf Geröll und die Linsen im Perlmooser-Seeportal kommen nur in gewissen Schichten vor. Dies könnte mit der Permeabilität zusammenhängen. Die Fällung der Elemente erfolgt vermutlich aus dem Grundwasser.

- (4) Die phosphathaltigen Proben fallen durch ihre ungewöhnliche Färbung auf. Hydroxylapatite sind für gewöhnlich weiß, in dieser Studie wurden aber nur schwarze Vorkommen beprobt. Die schwarze Farbe könnte von den in manchen Proben vorhandenen Eisenund Manganoxiden herrühren. In Guanoablagerungen befindet sich Kohlenstoff, der von Bakterien für ihren Anabolismus benötigt wird. Dies könnte bakterielle Aktivität bei der Bildung der schwarzen Krusten nahelegen. Insofern ist ein potentieller Zusammenhang zwischen Mikroorganismen und der Entstehung von Hydroxylapatit mithilfe von Guano nicht von der Hand zu weisen. Die Herkunft des Phosphates aus Wasser ist unwahrscheinlich, da dafür ein pH-Wert von <4 nötigt wäre. In den Dachsteinkalken ist kein größeres Phosphatvorkommen bekannt. Zudem sind alle bekannten Funde von schwarzem Hydroxylapatit in Höhlen mit Guano verbunden. Deshalb ist wahrscheinlich, dass der Ursprung Guanoablagerungen sind.
- (5) Die dünnen Schichten und Krusten auf Speläothemen, Decken, Bodenschutt, Wänden und dem Boden sind schwer vom Umgebungsgestein zu separieren. Daher enthalten die entnommenen schwarzen Proben zu viel Untergrund für aussagekräftige Analyseergebnisse. Die Vorkommen befinden sich im tiefen, schwer erreichbaren Höhlenteilen, weshalb Fackeln und Höhlenfeuer als Ursache nahezu auszuschließen sind.

## Dank

Hiermit möchte ich meinem Betreuer Lukas Plan vom Naturhistorischen Museum Wien für das sichere Geleit bei der Probensammlung in den Höhlen und für die Einführung in das vielfältige Thema der Höhlen danken. Zudem gebührt Susanne Gier von der Universität Wien Dank, für die Einführung in das XRD-Analyseverfahren und dessen Auswertung, sowie die Unterstützung bei dem gesamten Projekt. Weiters bedanke ich mich bei Eva Kaminsky und Franziska Holzer für die Unterstützung bei der Probennahme. Eckhart Herrmann stellte die Proben aus dem Ötscher-Höhlensystem zur Verfügung. Jörn Peckmann & Daniel Birgel von der Universität Hamburg möchte ich für die Durchführung der Biomarker Analysen danken. Für die TOC-Analysen danke ich Beatrix Bethke von der Universität Wien. Für die Unterstützung im Labor möchte ich Sabine Hruby-Nichtenberger von der Universität Wien danken. Herzlichen Dank für die Möglichkeit meine Proben an der Universität für Bodenkultur untersuchen zu können an Stephanie Neuhuber, für die Durchführung von Untersuchungen an Marcel Hirsch & Erich Inselsbacher von der Universität für Bodenkultur. Zudem spreche ich einen Dank an Elisabeth Kopecky und Astrid Hobel von der Universität für Bodenkultur für die Vorbereitung der Proben im Labor aus. Ein Dank auch an Vera Hammer vom Naturhistorischen Museum für die Analyse einiger Proben. Ein weiterer Dank geht an Alexander Lukeneder vom Naturhistorischen Museum, dieser half bei der Dünnschliffanalyse. Weiters für Diskussion und Hinweise bedanke ich mich bei Anna Bieniok vom Haus der Natur, Bogdan Onac vom Geologie Department der University of South Florida, Rudolf Pavuza vom Naturhistorischen Museum Wien, Philippe Audra von der Universität in Nizza und Jo De Waele vom Speläologischen Department der Universität von Bologna. Außerdem bedanke ich mich für die Korrekturen bei Christine Gruber, Louis Eberlin und Immanuel Carrara.

### Literatur

Audra, P., Quinif, Y. & Rochette, P. (2002): The genesis of the Tennengebirge karst and caves (Salzburg, Austria). – J. of Cave and Karst Studies, 64(3): 153–164.

Audra, P., Barriquand, L., Bigot, J.Y., Cailhol, D., Caillaud, H., Vanara, N., Nobécourt, J.C., Mandonia, G., Vattano, M. & Renda, M. (2016): L'impact méconnu des chauves-souris et du guano dans l'évolution morphologique tardive des caverns. – Karstologia, 68: 1–20.

Audra, P., De Waele, J., Bantaleb, I., Chroňáková, A., Krištůfek, V., D'Angeli, I.M., Carbone, C., Madonia, G., Vattano, M., Scopelliti, G., Cailhol, D., Vanara, N., Temovski, M., Bigot, J.Y., Nobécourt, J.C., Galli, E., Rull, F. & Sanz-Arranz, A. (2019): Guano-related phosphaterich minerals in European caves. – Int. J. of Speleol., 48(1): 75–105.

Bastian, F., Alabouvette, C. & Saiz-Jimenez, C. (2009): The impact of arthropods on fungal community structure in Lascaux Cave. – J. Appl. Microbiol., 106: 1456–1462.

Bauer, S., Liedl, R. & Sauter, M. (2003): Modeling of karst aquifer genesis: Influence of exchange flow. – Water Resources Research, 39(10).

Behm, M. & Plan, L. (2005): Sechzigster Kilometer in der Dachstein-Mammuthöhle. – Die Höhle, 56: 77–84.

Behm, M., Plan, L., Seebacher, R. & Buchegger, G. (2016): Dachstein. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 569–588.

Benischke, R., Kusch, H. & Wagner, T. (2016): Mittelsteirischer Karst. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 701–718.

Bethke, K. (2020): Sedimente der Höhlen am Dachstein-Nordrand und ihre Aussage für die Höhlen- und Landschaftsentwicklung. – Unveröff. Masterarbeit, Univ. Wien.

Bieniok, A. & Knobloch, G. (2016): Höhlenminerale. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 97–112.

Bock, H., Lahner, G. & Gaunersdorfer, G. (1913): Höhlen im Dachstein und ihre Bedeutung für die Geologie, Karsthydrographie und die Theorien über die Entstehung des Höhleneises. – Graz (Verlag des Vereines für Höhlenkunde in Österreich).

Brandbury, J.C. (1959): Crevice lead-zinc deposits of northwest Illinois. – Illinois Geol. Surv. Rept. Inv., 210: 49.

Brielmann, H., Legerer, P., Schubert, G., Wemhöner, U., Philippitsch, R., Humer, F., Zieritz, I., Rosmann, T., Schartner, C., Scheidleder, A., Grath, J., Stadler, E. (2018): Hydrochemie und Hydrogeologie der österreichischen Grundwässer und deren natürliche Metall- und Nährstoffgehalte (Update Geohint). – Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Wien.

Buchroither, M.F. & Gaisecker T. (2020): Ice surface changes in Eisriesenwelt based on LIDAR measurements between 2017 and 2020. – Die Höhle, 71: 62–70.

Carmichael, S.K. & Bräuer, S.L. (2015): Microbial Diversity and Manganese Cycling: A Review of Manganese-oxidizing Microbial Cave Communities. – In: Engel, A.S. (Hrsg.): Microbial Life of Cave Systems (Life in Extreme Environments). – Knoxville, TN (de Gruyter): 137–160.

Cech, P. (2016): Mikroorganismen in Höhlen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 199–210.

Christian, E. & Spötl, C. (2010): Karst geology and cave fauna of Austria: a concise review. – Int. J. of Speleol., 39(2): 71–90.

Cypionka, H. (2010): Grundlagen der Mikrobiologie. – Oldenburg (Springer).

Ebner, F., Fritz, H. & Hubmann, B. (2001): Grazer Paläozoikum: Ein Überblick. – Berichte des- Inst. Geol. Paläont. K.-F.-Univ. Graz, 3: 34–58.

Engel, A.S. (2015): Microbial Life of Cave Systems (Life in Extreme Environments). – Knoxville, TN (de Gruyter).

Frierdich, A.J., Hasenmueller, E.A. & Catalano, J.G. (2011): Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. – Chemical Geology, 283: 82–96.

Geyer, E., Seebacher, R., Tenreiter, C. & Knobloch, G. (2016): Totes Gebirge. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 599–622.

Glökler, K. & Ufrecht, W. (1983): Die Entstehung der Laichinger Tiefenhöhle (Mittlere Schwäbische Alb). – Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., 65: 223–242.

Gunn, J. (2004): Encyclopedia of Caves and Karst Science. - New York (Ebsco Publishing).

Häuselmann, P. (2007): Speläo-Merkblätter C 31a. – <u>https://hoehle.org/downloads/merkblaetter/einzeln/C31%20Sedimente%20in%20Hoehlen.pdf</u>, abgerufen am 10.8.2021.

Häuselmann, P., Plan, L., Pointner, P. & Fiebig, M. (2020): Cosmogenic nuclide dating of cave sediments in the Eastern Alps and implications for erosion rates. – Int. J. of Speleol., 49: 107–118.

Heiland, S. (2017): The formation of the Felsbrücken cave, Tennengebirge Austria, in relation to faults and fractures. – Unveröff. Masterarbeit, Eberhard-Karls-Univ.-Tübingen.

Hill, C.A. (1982): Origin of black deposits in caves. - NSS-Bulletin, 44: 15-19.

Hill, C. & Forti, P. (1997): Cave Minerals of the World, Second Edition. – Huntsville (National Speleological Society).

Hofmann, T., Havlíček, P. & Harzhauser, M. (2011): Das Wiener Becken – geologische Betrachtung. – Wiss. Mitt. Niederösterr. Landesmuseum, 22: 13–24.

Holzer, F. (2022): Analysis of Sediments from Caves in the Northern Rim of the Dachstein Massif. – Unveröff. Masterarbeit, Univ. Wien.

Jordá-Bordehore, L., Martín-García, R., Alonso-Zarza, A.M., Jordá-Bordehore, R. & Romero-Crespo, P.L. (2016): Stability assessment of shallow limestone caves through an empirical

approach: application of the stability graph method to the Castañar Cave study site (Spain). – Bull. Eng. Geol. Environ., 75: 1469–1483.

Martini, J. & Kavalieris, I. (1978): Mineralogy of the Transvaal caves. – Trans. Geol. Soc. South Africa., 81: 47–54.

Martini, J.E.J. (1993): A concise review of the cave mineralogy of Southern Africa. – Proc. 11<sup>th</sup> Int. Cong. of Speleol., Beijing, China, Vol. 1: 72–75.

Mattes, J. (2016): Höhlennutzung seit der Antike. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 287–296.

Matthess, G. (1973): Lehrbuch der Hydrogeologie. Band 2: Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Berlin (Gebrüder Bornträger).

Menne, B. (1996a): Manganhaltige Ablagerungen in der Rettenbachhöhle (KatNr. 1651/1, Oberösterreich) und ihre Zusammenhänge mit mikrobiologischen Prozessen. – Die Höhle, 47(3): 69–74.

Menne, B. (1996b): Myxobakterien in der Rettenbachhöhle: Eine Karstmikrobiologische Studie. – Mitt. d. Landesv. f. HK in OÖ, 43(1): 11–26.

Meschede, M. (2017): Geologie Deutschlands Ein prozessorientierter Ansatz. – Greifswald (Springer).

Moore, G.W. (1981): Manganese deposition in limestone caves. – Proc. 8th Int. Cong. Speleol. Bowling Green, 2: 642–644.

Nagl, M. (2018): Abflussdynamik der Karstquelle Totes Weib (Schneealpe, Stmk.). – Unveröff. Bachelorarbeit, Univ. Wien.

Northup, D.E., Dahm, C.N., Melim, L.A., Spilde, M.N., Crossey, L.J., Lavoie, K.H., Mallory, L., Boston, P.J., Cunningham, K.I. & Barns, S.M. (2000): Evidence for geomicrobiological interactions in Guadalupe (NM) Caves. – J. of Cave and Karst Studies, 62: 80–90.

Northup, D.E. & Lavoie, K.H. (2001): Geomicrobiology of Caves: A Review. – Geomicrobiology J., 18(3): 199–222.

Oedl, F. & Spötl, C. (2016): Schauhöhlen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 367–376.

Onac, B.P. & Lauritzen, S.–E. (1995): On some cave minerals from northern Norway. – Int. J. Speleol., 24: 67–75.

Onac, B.P. & Forti, P. (2011): Minerogenetic mechanisms occouring in the cave environment: an overview. – Int. J. of Speleology, 40(2): 79–98.

Palmer, A.N. (2007): Cave Geology. – Dayton (Cave Books): 328-331.

Pavuza, R. (2005): Speläo-Merkblätter C 20b. – <u>https://hoehle.org/downloads/merkblaetter/einzeln/C20%20Karstgebiete%20Oesterreichs.pdf</u>, abgerufen am 14.3.2022.

Peck, S.B. (1986): Bacterial deposition of iron and manganese oxides in North American caves. – Natl. Speleol. Soc. Bull., 48(1): 26–30.

Piller, W.E., Decker, K., & Haas, M. (1996): Sedimentologie und Beckendynamik des Wiener Beckens (Exkursion A 1), 11. Sedimentologentreffen Wien. – Ber. Geol. B.-A., 33: 41.

Plan, L. (2012): Neubearbeitung der Höhlen in den Steinbrüchen bei Mannersdorf. – Höhlenkundl. Mitt., Wien, 68(9/10): 105.

Plan, L. & Spötl, C. (2016a): Epigene Karsthöhlen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 35–48.

Plan, L. & Spötl, C. (2016b): Hypogene Karsthöhlen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 49–60.

Plan, L., Hartmann, H. & Hartmann, W. (2016): Kalkaplen-Ostabschnitt. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 661–682.

Plan, L., Kaminsky, E., Racine, T. & Koltai, G. (2021): Genetische Interpretation der Eisriesenwelt (Tennengebirge). – Die Höhle, 72: 117–138.

Rossi, C., Lozano, R.P., Isanta, N. & Hellstrom, J. (2010): Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). – Geology, 38(12): 1119–1122.

Sarbu, S.M. & Lascu, C. (1997): Condensation Corrosion in Movile Cave, Romania. – J. of Cave and Karst Studies, 59(3): 99–102.

Sasowsky, I.D. & Mylroie, J. (2004): Studies of cave sediments: physical and chemical records of paleoclimate. – New York (Plenum Publ.).

Schauberger, O. (1957): Die Hierlatzhöhle bei Hallstatt (Oberösterreich). – Die Höhle, 8(3): 65–67.

Schuster, R. (2015): Zur Geologie der Ostalpen. – Abh. Geol. B.-A., 64: 143–165.

Šebela, S., Miler, M., Skobe, S., Tokar, S. & Zupančič, N. (2015): Characterization of black deposits in karst caves, examples from Slovenia. – Facies, 61(2): 1–13.

Seemann, R (1970): Pyritfunde in der Dachstein-Mammuthöhle (Oberösterreich). – Die Höhle, 21(2): 83–89.

Seemann, R (1973): Die Genese der Pyrite der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen. – Unveröff. Diss. Univ. Wien.

Seemann, R. (1979): Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen. – Ann. Naturhistor. Mus. Wien, 82: 209–289.

Shepard, C.U. (1882): On two new Minerals, Monetite and Monite, with a notice of Pyroclasite. – Am. J. Sci., 23(137): 400–408.

Shopov, Y.Y. (1988): Bulgarian cave minerals. – Natl. Speleol. Soc. Bull., 50(1): 21–24.

Spilde, M.N., Northup, D.E., Boston, P.J., Schelble, R.T., Dano, K.E., Crossey, L.J. & Dahm, C.N. (2005): Geomicrobiology of Cave Ferromanganese Deposits: A Field and Laboratory Investigation. – Geomicrobiology J., 22: 99–116.

Spilde, M.N., Kooser, A., Boston, P.J. & Northup, D.E. (2009): Speleosol: A Subterranean soil. – Proc. 15<sup>th</sup> Int. Cong. of Speleol., 338–344.

Spötl, C. & Plan, L. (2016): Karst und Höhlen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 1–10.

Spöttl, C., Plan, L., & Christian, E. (2016): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum).

Stahlschmidt, M.C., Collin, T.C., Fernandes, D.M., Bar-Oz, G., Belfer-Cohen, A., Gao, Z., Jakeli, N., Matskevich, Z., Meshveliani, T., Pritchard, J.K., McDermott, F. & Pinhas, R. (2019): Ancient Mammalian and Plant DNA from Late Quaternary Stalagmite Layers at Solkota Cave, Georgia. – Scientific Reports, 9: 6628.

Steinmassl, H. (2005): Die Klarahöhle im Sengsengebirge (Oberösterreich). – Die Höhle, 56: 63–71.

Stern, D.B. & Crandall, K.A. (2018): The Evolution of Gene Expression Underlying Vision Loss in Cave Animals. – Mol. Biol. Evol., 35(8): 2005.

Trudinger, P.A. (1976): Microbiological processes in relation to ore genesis. – In: Wolf, K.H. (Hrsg.): Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, 2: 135–190.

White, W.B. (1997): Color of speleothems. –In: Hill, C. & Forti, P. (Hrsg.) Cave Minerals of the World, Second Edition. – Huntsville (National Speleological Society): 239–243.

White, W.B. & Culver, D.C. (2012): Encyclopedia of Caves. – Elsevier Science & Technology (San Diego).

Wirth, J. (2016): Höhlensagen. – In: Spötl, C., Plan, L. & Christian, E. (Hrsg.): Höhlen und Karst in Österreich. – Linz (OÖ-Landesmuseum): 333–344.

Zeitlhofer, H. & Knobloch, G. (2008): Die Raucherkarhöhle (1626/55) als Teil des Schönberg-Höhlensystems. – Die Höhle, 59: 73–82.

Zupančič, N., Šebela, S. & Miler, M. (2011): Mineralogical and chemical characteristics of black coatings in Postojna cave system. – Acta Carsologica, 40(2): 307–317.

## Illustrationsverzeichnis

Abb. 1: Zonen im Karst (Bauer et al., 2003).	3
Abb. 2: Speleosol (Northup et al., 2000, in Spilde et al., 2009)	)
Abb. 3: Externer Kohlenstoffeintrag und Organismen (Engel, 2015)10	)
Abb. 4: Entstehung von Manganoxiden (nach Spilde et al., 2005, in Engel, 2015)1	1
Abb. 5: Gepulverte Proben in Probenhaltern (Foto Barbara Gruber)14	1
Abb. 6: Lage der untersuchten Höhlen: ERW – Eisriesenwelt, HIH – Hirlatzhöhle, DMF	ł
– Dachstein-Mammuthöhle, DRE – Dachstein-Rieseneishöhle, GSH – Günter-Stummer	·_
Höhle, OZL – Ozonloch, SBH – Schönberg-Höhlensystem, KLH – Klarahöhle, TOW -	_
Totes Weib, ÖTH – Ötscher-Höhlensystem, LUG – Lurgrotte, PSP – Perlmooser	·_
Seeportal und LAT – Laichinger Tiefenhöhle (DE)17	7
Abb. 7: Nach abschlagen eines Sinterknubbels (ERW-LG1) ist zu sehen, dass die	е
schwarze Schicht nur die oberste Lage des Sinters bildet (Lehmgang; Foto Lukas Plan)	).
	5
Abb. 8: Das freigelegte Profil zeigt schwarze Lagen (ERW-LG2) an der Basis vor	n
Feinsedimenten (Lehmgang; Foto Lukas Plan)25	5
Abb. 9: Wenige dm breiter undulierter Streifen einer schwarzen Kruste (ERW-IG) au	f
einer 4 m hohen Höhlenwand (Irrgarten; Foto Lukas Plan)	5
Abb. 10: Die schwarze Kruste (ERW-DLS) befindet sich auf den verwitterter	n
Höhlenwänden und überlagert eine karamellfarbene Schicht (Steiler Gang, Bildbreit	е
ca. 3 cm; Foto Lukas Plan)20	5
Abb. 11: Die Kalzitader (HIH-S1) befindet sich an einem Vorsprung der Höhlenwand	d
und ist komplett ummantelt (Lehmbachschwinde, Bildbreite ca. 5 cm; Foto Barbard	я
Gruber)	7
Abb. 12: Rußartiger Überzug auf Hellem Höhlenton (HIH-S2) wurde am Boden beprob	t
(Schwarze Halle; Foto Lukas Plan)27	7
Abb. 13: Der dünne Überzug (HIH-S3) ist rußartig und befindet sich am Höhlenboder	n
(Schwarze Halle; Foto Lukas Plan)28	3
Abb. 14: Auf dem dünnen schwarzen Überzug (HIH-S4) liegen schwarze Häufchen au	f
(Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber)28	3
Abb. 15: Die dünne, schwarze Schicht (HIH-S5) liegt auf Höhlenton auf und zeigt ei	n
vermutlich durch Sickerwässer entstandenes Muster (Aufsteigender Tunnel; Foto	9
Barbara Gruber)29	)
Abb. 16: Die dünne, schwarze Kruste (HIH-S6) befindet sich an der Decke in der Näh	е
von Perlsinter (Plattenschrägaufstieg; Foto Lukas Plan)29	)
Abb. 17: Die Kruste (HIH-S7) befindet sich auf Perlsinter, das Material ist feucht und	d
cremig (Sahara; Foto Lukas Plan)	)
Abb. 18: Die schwarze Spaltenfüllung (HIH-S14) ist mit Höhlenton bedeckt und hat eine	е
halbkugelartige Form (unterhalb Brustmuskelschlurf; Foto Lukas Plan)	)

Abb. 19: Schwarze Lage (DHM-S1) in einer sandigen Umgebung, in der Nähe befinden
sich Lehmbäumchen (Schwarzer Gang; Foto Barbara Gruber)
Abb. 20: Die dünne, schwarze Schicht (DMH-S2) liegt auf Höhlenton auf (Schwarzer
Gang; Foto Eva Kaminsky)
Abb. 21: Dünner schwarzer Überzug (DHM-S3) auf Höhlenton, in der Nähe haben sich
Haufen akkumuliert (Sklavengang; Foto Eva Kaminsky)
Abb. 22: Dünner Überzug (DMH-S4) an der Oberfläche eines Trockenrisses des
Dunklen Höhlentones (Krippensteingang; Foto Barbara Gruber)
Abb. 23: Schwarze Linse (DMH-S5) in sandigem Sediment neben durch Wasser
modellierten Blöcken (Hutziwand; Foto Barbara Gruber)
Abb. 24: Schwarze Lage (DMH-S6) zwischen verfestigtem, sandigem Material und
braunen Lagen (Hutziwand; Foto Barbara Gruber)
Abb. 25: Schwarze Venen (DMH-S7) im Festgestein, wittern teilweise heraus
(Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas Plan)
Abb. 26: Schwarze Kruste (DMH-S8) auf zerklüftetem Festgestein mit roten und gelben
Lagen (Lehmbäumchenhalle, Bildbreite ca. 8 cm; Foto Lukas Plan)
Abb. 27: Schwarzer Überzug (DMH-S9) auf Höhlenton mit Trockenrissen
(Kannibalengang; Foto Barbara Gruber)
Abb. 28: Der dünne, schwarze Überzug (DMH-S10) befindet sich in einem mit Hellem
Höhlenton verfüllten Becken (Kannibalengang; Foto Lukas Plan)
Abb. 29: Schwarzer Überzug (DMH-S11) an der Höhlendecke, wird von Hydromagnesit
überwachsen (Minotaurusgang; Foto Lukas Plan)
Abb. 30: Die Festgesteinsprobe (DMH-S12) entstammt der Höhlendecke
(Minotaurusgang; Bildbreite ca. 1,8 m, Foto Lukas Plan)
Abb. 31:Schwarze Kruste (DMH-S13) auf einer Kalzit-Vene mit Perlsinter (Dom ohne
Namen; Foto Barbara Gruber)
Abb. 32: Schwarze Überzug (DMH-S14) unter einer Sinterkruste mit Perlsintern (Dom
ohne Namen; Foto Barbara Gruber)37
Abb. 33: Schwarzer Überzug (DMH-S15) auf Hellem Höhlenton mit Trockenrissen
(Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan)
Abb. 34: Die Schicht des Hellen Höhlentones (DMH-S16) ist von Trockenrissen
durchzogen (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan)
Abb. 35: Der dünne, schwarze Überzug (DRE-S1) befindet sich auf Gesteinsblöcken mit
Versinterung (Iwanhalle; Foto Lukas Plan)
Abb. 36: Die schwarze Lage (GSH-S1) befindet sich auf Festgestein und wird von
verfestigtem Höhlenton überdeckt (Jausengang; Foto Lukas Plan)
Abb. 37: Die dünne, schwarze Kruste (OZL-S1) befindet sich an der Höhlenwand und
ist überwachsen (Traglgang; Foto Lukas Plan)40
Abb. 38: Die schwarze Kruste (SBH-S1) befindet sich auf Festgestein und enthält Kies-
Komponenten (Eisstangensaal; Foto Lukas Plan)40

Abb. 55: Röntgendiffraktogramme der DMH Fe-Mn-Proben DMH-S4 (grün), DHM-S5
(pink), DHM-S6 (blau) und DMH-S7 (rot). Chl= Chlorit, Mus= Muskovit, Tod=
Todorokit, Goe= Goethit, Kal= Kalzit, Pyr= Pyrit
Abb. 56: Röntgendiffraktogramme der kalzitreichen Fe-Mn-Proben TOW-S3 (rot),
ERW-LG2 (blau) und GSH-S1 (pink). Mus= Muskovit, Tod= Todorokit, Goe= Goethit,
Kal= Kalzit, Qtz= Quarz, Dol= Dolomit
Abb. 57: Röntgendiffraktogramme der Fe-Mn-Proben LAT-S1 (grün), DMH-S1 (blau),
DMH-S11 (rot), LUG-S1 (pink) und HIH-S14 (schwarz). Tod=Todorokit, Lep=
Lepidokrokit, Qtz= Quarz, Kal= Kalzit, Goe= Goethit
Abb. 58:Röntgendiffraktogramme der PSP Fe-Mn-Proben PSP-S1 (grün), PSP-S3 (rot)
und PSP-S4 (blau). Chl= Chlorit, Mus= Muskovit, Alb= Albit, Qtz= Quarz60
Abb. 59: Röntgendiffraktogramme der phosphathaltigen Proben SBH-S1 (grün), DMH-
S8 (rot) und ERW-DLS (blau). $Hya = Hydroxylapatit, Qtz = Quarz, Tod = Todorokit60$
Abb. 60: Schalenamöbe in einem schwarzen Überzug; Maßstab schwarze Leiste = 50
μm (Knud Bethke, 2020)
Abb. 61: Vergrößerung einer schwarzen Lage; Maßstab weiße Leiste = 100 μm (Knud
<i>Bethke</i> , 2020)
Abb. 62: Schotter der March nahe Hohenau (Foto Bernhard Salcher)
Abb. 63: TOW, gelbe Flecken (Foto Lukas Plan)67
Abb. 64: DMH, weiße Flecken von Hydromagnesit (Foto Barbara Gruber)67
Abb. 65: Planinska-Jama, schwarze Überzüge im Schwankungsbereich des
Höhlenbachs (Foto Lukas Plan)
Abb. 66: ERW-LG2 Profil mit verschiedenen Lagen (Lehmgang; Foto Lukas Plan)87
Abb. 67: ERW-IG Streifen auf Höhlenwand (Irrgarten; Foto Lukas Plan)
Abb. 68: ERW-LG1 versinterter Höhlenboden (Lehmgang; Foto Lukas Plan)
Abb. 69: Positionen der Probennahme ERW-LG1, ERW-LG2 und ERW-IG (Plan nach
Klappacher & Haseke-Knapcyk, 1985)87
Abb. 70: ERW-DLS zerklüfteter Dachsteinkalk (Steiler Gang; Foto Lukas Plan)88
Abb. 71: Position der Probennahme ERW-DLS (Plan nach Klappacher & Haseke-
Knapcyk, 1985)
Abb. 72: HIH-S1 umhüllte Kalzitader mit Strukturen (Lehmbachschwinde, Bildbreite ca.
4 cm; Foto Barbara Gruber)
Abb. 73: Position der Probennahme HIH-S1 (Plan nach Fritsch, 1969)
Abb. 74: HIH-S2 und HIH-S3 Gang mit Hellem Höhlenton (Schwarze Halle; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 75: Positionen der Probennahme HIH-S2 und HIH-S3 (Plan nach Fritsch, 1969).
Abb. 76: HIH-S4 feuchter Höhlenton (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber).91
Abb. 77: HIH-S5 feuchter Höhlenton (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber). 91
Abb. 78: Positionen der Probennahme HIH-S4 und HIH-S5 (Plan nach Fritsch. 1969).

Abb. 79: HIH-S6 Kruste auf Höhlendecke (Plattenschrägaufstieg; Foto Lukas Plan).92
Abb. 80: Position der Probennahme HIH-S6 (Plan nach Fritsch, 1969)92
Abb. 81: HIH-S7 Perlsinter in strömungsgeschützter Position (Sahara; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 82: Position der Probennahme HIH-S7 (Plan nach Hack, 2020)93
Abb. 83: HIH-S14 Spaltverfüllung im Festgestein (zum Schwabenland; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 84: Position der Probennahme HIH-S14 (Plan nach Hack, 2020)94
Abb. 85: DHM-S1 Gang mit Lehmbäumchen (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan)95
Abb. 86: Position der Probennahme DMH-S1 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010). 95
Abb 87: DMH-S2 abaetrennter Seitengang (Schwarzer Gang: Foto Eva Kaminsky) 96
Abb. 88: DMH-S15 und DMH-S16 sedimentverfüllter Seitenarm (Schwarzer Gang: Foto
<i>Tukas Plan</i> ) 96
Abb 89: Positionen der Probennahme DMH-S2 DMH-S15 und DMH-S16 (Plan nach
Xaver Kula & Plan 2010) 96
Abb 90: DMH-S3 Bachbett des Gerinnes (Sklavengang: Foto Eva Kaminsky) 97
Abb. 91: Position der Probennahme DMH-S3 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010)
97
Abb. 92: DMH-S4 sedimentverfüllter Seitenarm (Krippensteingang; Foto Barbara
<i>Gruber</i> )
Abb. 93: DMH-S5 und DMH-S6 Steilwand mit Sedimenten (Hutziwand; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 94: Positionen der Probennahme DMH-S4, DMH-S5 und DMH-S6 (Plan nach
<i>Xaver, Kula &amp; Plan, 2010).</i> 98
Abb. 95: DMH-S7 Venen in Festgestein (Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas Plan)99
Abb. 96: DMH-S8 rötlich, gelbliches Festgestein (Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 97: Positionen der Probennahme DMH-S7 und DMH-S8 (Plan nach Xaver, Kula
& Plan, 2010)
Abb. 98: DMH-S9 sedimentverfüllter Gang (Kannibalengang; Foto Barbara Gruber).
Abb. 99: DMH-S10 sedimentverfülltes Becken (Kannibalengang; Foto Lukas Plan). 100
Abb. 100: Positionen der Probennahme DMH-S9 und DMH-S10 (Plan nach Xaver, Kula
& Plan, 2010)
Abb. 101: DMH-S11 großflächiger Überzug auf der Höhlendecke (Minotaurusgang;
Foto Lukas Plan)
Abb. 102: DMH-S12 Überzug auf Dachsteinkalk (Minotaurusgang; Foto Lukas Plan).

Abb. 103: Positionen der Probennahme DMH-S11 und DMH-S12 (Plan nach Xaver,
Kula & Plan, 2010)
Abb. 104: DMH-S13 und DMH-S14 abgebröckelte Höhlendecke mit Perlsinter (Dom
ohne Namen, Bildbreite ca. 20 cm; Foto Barbara Gruber)
Abb. 105: Positionen der Probennahme DMH-S13 und DMH-S14 (Plan nach Xaver,
Kula & Plan, 2010)102
Abb. 106: DRE-S1 Versturzblöcke mit Sinterbildung (Iwanhalle; Foto Lukas Plan). 103
Abb. 107: Position der Probennahme DRE-S1 (Plan nach Neumann et al., 1999)103
Abb. 108: GSH-S1 Block in sedimentverfülltem Gang (Jausengang; Foto Lukas Plan). 104
Abb. 109: Position der Probennahme GSH-S1 (Plan nach Funk & Plan, 2018)104
Abb. 110: OZL-S1 großflächiger Überzug an Höhlenwand (Traglgang; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 111: Position der Probennahme OZL-S1 (Plan nach Seebacher, 2020)105
Abb. 112: SBH-S1 Kruste auf Block an Höhlenwand (Eisstangensaal; Foto Lukas Plan).
Abb. 113: Position der Probennahme (Plan nach Landesv. f. HK in OÖ)106
Abb. 114: KLH-S1 abgetragene Höhlenwand mit Kruste (Korallencanyon; Foto Lukas
<i>Plan</i> )
Abb. 115: Position der Probennahme KLH-S1 (Plan nach Steinmassl, 2015)107
Abb. 116: TOW-S3 und TOW-S5 Kruste in Gang mit aktivem Höhlenbach (Zweiter
Siphon; Foto Lukas Plan)
Abb. 117: Positionen der Probennahme TOW-S3 und TOW-S5 (Plan nach Kaminsky &
Plan, 2020)
Abb. 118: LUG-S1 versinterte Höhlenwand mit Resten schwarzer Krusten (Zierhutsee;
Foto Lukas Plan)
Abb. 119: Position der Probennahme LUG-S1 (Plan nach Bock & Dolischka, 1994). 109
Abb 120: ÖTH-S1 Bodenschutt in Halle (Melker Dom: Foto Barbara Gruber) 110
Abb 121: Position der Probennahme ÖTH-SI (Plan nach Herrmann) 110
Abb 122: PSP-S1 PSP-S2 PSP-S3 und PSP-S4 aus einem Höhlenteil welcher
angeschnitten wurde (Perlmooser-Seeportal: Foto Barbara Gruber) 111
Abb 123: Positionen der Probennahme PSP-S1 PSP-S2 PSP-S3 und PSP-S4 (Plan
nach Xaver & Plan (2011) 111
Abb 124: LAT-SI mit Sediment verfüllter Gang (Gedächtnishalle: Foto Lukas Plan)
112. 12. 12. 1. 51 mil Scament Verjanier Gang (Geadenmishance, 1.010 Eakas 1.141).
Abb. 125: Position der Probennahme LAT-S1 (Archiv Höhlen- und Heimatverein
Laichingen)
2

### Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Lage und Geologie der untersuchten Höhlen.
- Tab. 2: Überblick über die angewandten Methoden.
- Tab. 3: Kohlenstoffgehalte der Proben.
- Tab. 4: TOC über 5 %.
- Tab. 5: TOC unter 5 %.
- Tab. 6: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie.
- Tab. 7: Ergebnisse der Gesamtchemie.
- Tab. 8: Ergebnisse der pedogenen Oxide.
- Tab. 9: Zusammenfassung der Messergebnisse.
- Tab. 10: Proben Übersicht.

# Appendix

Probe	Beschreibung	Mächtigkeit (mm)	Probennehmer	Datum
ERW-LG1	Kruste auf Sinter: oberste Lage	0.5-1	Lukas Plan	27.03.21
ERW-LG2	Sedimentlage: schwarze Brocken	50-70	Lukas Plan	27.03.21
ERW-IG	dünne Schicht an Wand: undulierend	1-3	Lukas Plan	28.03.21
ERW-DLS	Kruste auf zersetztem Untergrund	0.5-1	Lukas Plan	27.03.21
HIH-S1	Kruste auf Vorsprung: Kalzitader	1-3	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S2	dünner Überzug auf Hellem Höhlenton	0.5-1	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S3	dünner Überzug auf Hellem Höhlenton	0.5-1	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S4	dünner Überzug auf Dunklem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S5	dünner Überzug auf Dunklem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S6	dünne Schicht auf Sinter an Decke	0,5-1	Barbara Gruber	13.06.21
HIH-S7	Schicht auf Perlsinter; cremig	1	Lukas Plan	2021
HIH-S14	Spaltfüllung; halbkugelartig	30-40	Lukas Plan	2021
DMH-S1	mm dicke sandige Lage	1-10	Barbara Gruber	12.03.21
DMH-S2	dünne Schicht auf Hellem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	12.03.21
DMH S3	dünne Schicht in Bachbett	1-10	Barbara Gruber	12.03.21
DMH-S4	dünne Schicht auf Dunklem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	13.03.21
DMH S5	Linse von schwarzem, sandigem Material	20-50	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S6	Lagen von schwarzem/braunen Material	10-30	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S7	Vene im Festgestein; herausgewittert	5-10	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S8	cm dicke Krusten Stücke auf boxworkartiger Struktur	10-30	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S9	dünner Überzug auf Hellem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S10	dünner Überzug auf Höhlenton (Becken)	0,5-1	Barbara Gruber	13.03.21
DMH-S11	dünner Überzug an Decke; Hydromagnesit Überwuchs	1-3	Barbara Gruber	14.03.21
DMH-S12	Dachsteinkalk mit schwarzem Überzug	5-10	Barbara Gruber	14.03.21
DMH-S13	Schicht auf Sinter; Kalzit-Vene	1-3	Barbara Gruber	14.03.21
DMH-S14	Schicht auf Sinter; unter Perlsinter	1-3	Barbara Gruber	14.03.21
DMH-S15	dünne Schicht auf Hellem Höhlenton	0,5-1	Barbara Gruber	17.09.21
DMH-S16	Heller Höhlenton von DMH-S15	150	Barbara Gruber	17.09.21
DRE-S1	Schicht auf Festgestein; Blockwerk	0,5-1	Barbara Gruber	12.06.21
GSH-S1	mm dicke schwarze Lage; überlagert von Höhlenton	5-10	Barbara Gruber	18.09.21
OZL-S1	dünne Schicht auf Festgestein, überwachsen	0,5-1	Lukas Plan	2010
SBH-S1	Kruste auf Festgestein; Geröllkörnchen	20-30	Lukas Plan	2021
KLH-S1	Kruste auf Festgestein; teils abgelöst	1-2	Lukas Plan	2011
TOW-S3	Kruste auf Festgestein; netzartig	10-30	Barbara Gruber	16.08.21
TOW-S5	Festgestein; Pötschenkalk	Gestein (m)	Barbara Gruber	16.08.21
ÖTH-S1	Überzug auf Bodenschutt; gräulich	0,5-1	Eckhart Herrmann	06.21
LUG-S1	Kruste auf Sinter; Knubbel	10	Lukas Plan	2021
PSP-S1	Überzug auf Geröll; dünne Lage	1	Barbara Gruber	21.03.22
PSP-S2	Linse grobkörniges und feinkörniges Material	30	Barbara Gruber	21.03.22
PSP-S3	Linse feinkörniges Material	20	Barbara Gruber	21.03.22
PSP-S4	schwarzes Geröll; durchgefärbt	30	Barbara Gruber	21.03.22
LAT-S1	schwarze Lage auf feuchtem Höhlenton	10-20	Lukas Plan	13.03.20

Tab. 10: Beschreibung, Mächtigkeit, Probennehmer und Datum der Probennahme.

#### Eisriesenwelt

Die schwarzen bis braunen Lagen in einem Profil (ERW-LG2) sind von sandigen Lagen umgeben (Abb. 66). Die schwarze Lage bricht blockartig heraus.

Der schwarze Überzug (ERW-IG) auf der Höhlenwand läuft beige und weiß aus und ist undulierend (Abb. 68). Die Umgebung ist von Blöcken und Sediment verfüllt.



Abb. 66: ERW-LG2 Profil mit verschiedenen Lagen (Lehmgang; Foto Lukas Plan).

Abb. 67: ERW-IG Streifen auf Abb. 68: ERW-Höhlenwand (Irrgarten; Foto LG1 versinterter Lukas Plan).

Höhlenboden (Lehmgang; Foto Lukas Plan).

Der dünne schwarzen Überzug (ERW-LG1) befindet sich auf einer Höhlenwand (Abb. 67). Der Untergrund besteht aus einer Lage Sinter; aktive Sinterbildung ist im Gange.

Die roten Pfeile zeigen die Positionen der Probennahme von ERW-LG1, ERW-LG2 und *ERW-IG* (Abb. 69).



Abb. 69: Positionen der Probennahme ERW-LG1, ERW-LG2 und ERW-IG (Plan nach Klappacher & Haseke-Knapcyk, 1985).

Die dünne schwarze Kruste (*ERW-DLS*) befindet sich auf einer dünnen karamellfarbenen Kruste. Das darunterliegende Gestein ist zersetzt (Abb. 70).



Abb. 70: ERW-DLS zerklüfteter Dachsteinkalk (Steiler Gang; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil zeigt die Position der Probennahme von ERW-DLS (Abb. 71).



Abb. 71: Position der Probennahme ERW-DLS (Plan nach Klappacher & Haseke-Knapcyk, 1985).

#### Hirlatzhöhle

Die schwarze Kruste auf einer Kalzitader (*HIH-S1*) steht aus der Höhlenwand heraus (Abb. 72). Die Oberfläche ist strukturiert.



Abb. 72: HIH-S1 umhüllte Kalzitader mit Strukturen (Lehmbachschwinde, Bildbreite ca. 4 cm; Foto Barbara Gruber).

Es folgt ein Detailausschnitt der, von Fritsch gezeichneten, Gesamtkarte des Altenteiles der Hirlatzhöhle, Katasternummer (1546/7). Die Höhlenkarte wurde auf Unterlagen von Troyer und Vermessungen von Fritsch et al. aufgebaut. Es handelt sich um den Forschungsstand vom 25.02.1969. Diese Information gilt für alle Detailpläne des Altenteiles der Hirlatzhöhle. Der rote Pfeil definiert die Position der Probennahme von *HIH-S1* (Abb. 73).



Abb. 73: Position der Probennahme HIH-S1 (Plan nach Fritsch, 1969).

Die rußartigen Überzüge (*HIH-S2* und *HIH-S3*) befinden sich auf Höhlenton. Sie wirken feinkristallin (Abb. 74).



Abb. 74: HIH-S2 und HIH-S3 Gang mit Hellem Höhlenton (Schwarze Halle; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil markiert die Positionen der Probennahme von *HIH-S2* und *HIH-S3* (Abb. 75).



Abb. 75: Positionen der Probennahme HIH-S2 und HIH-S3 (Plan nach Fritsch, 1969).

Der rußartige Überzug (*HIH-S4*) befindet sich auf feuchtem Höhlenton, er akkumuliert sich in Haufen (Abb. 76).



Abb. 76: HIH-S4 feuchter Höhlenton (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber).

Abb. 77: HIH-S5 feuchter Höhlenton (Aufsteigender Tunnel; Foto Barbara Gruber).

Der rußartige Überzug (*HIH-S5*) befindet sich auf feuchtem Höhlenton. Ein Muster ist im Überzug erkennbar, es kann durch Wassertropfen entstehen (Abb. 77).

Der rote Pfeil zeigt die Positionen der Probennahme von HIH-S4 und HIH-S5 (Abb. 78).



Abb. 78: Positionen der Probennahme HIH-S4 und HIH-S5 (Plan nach Fritsch, 1969).

Die dünne, schwarz-gräuliche Kruste (*HIH-S6*) befindet sich auf Sinter an der Decke (Abb. 79).



Abb. 79: HIH-S6 Kruste auf Höhlendecke (Plattenschrägaufstieg; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil zeigt die Position der Probennahme von HIH-S6 (Abb. 80).



Abb. 80: Position der Probennahme HIH-S6 (Plan nach Fritsch, 1969).

Der überzogenen Perlsinter (*HIH-S7*) befindet sich an der Abbruchkante einer Wand (Abb. 81). Die Position ist strömungsgeschützt.



Abb. 81: HIH-S7 Perlsinter in strömungsgeschützter Position (Sahara; Foto Lukas Plan).

Es folgt ein einen Detailausschnitt aus dem von Hack gefertigten Gesamtplan der Hirlatzhöhle, die Höhle hat die Katasternummer (1546/7). Die Höhlenkarte ist vom Forschungsstand: 2020. Die weiteren Karten von der Hirlatzhöhle sind jener entnommen. Der rote Pfeil zeigt jeweils die genaue Position der Probennahme an (Abb. 82). In diesem Fall zeigt er jene von *HIH-S7*.



Abb. 82: Position der Probennahme HIH-S7 (Plan nach Hack, 2020).

Die schwarze Spaltverfüllung (*HIH-S14*) zieht sich die Höhlenwand entlang. Sie hat eine halbkugelartige Oberfläche (Abb. 83).



Abb. 83: HIH-S14 Spaltverfüllung im Festgestein (zum Schwabenland; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil zeigt die Position der Probennahme von HIH-S14 (Abb. 84).



Abb. 84: Position der Probennahme HIH-S14 (Plan nach Hack, 2020).

#### Dachstein-Mammuthöhle

Die schwarze, sandige Lage (*DMH-S1*) befindet sich in einem sedimentverfüllten Gang. In diesem Gang ist es zur Entstehung von Lehmbäumchen gekommen (Abb. 85).



Abb. 85: DHM-S1 Gang mit Lehmbäumchen (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan).

Es folgt ein Detailausschnitt aus dem von Xaver, Kula und Plan gefertigten generalisierten Gesamtplan der Mammuthöhle, Katasternummer (1547/9). Die Höhlenkarte ist vom Forschungsstand: Mai 2010 und wurde nach Detailplänen angefertigt. Alle weiteren Karten von der Mammuthöhle sind jener entnommen. Der rote Pfeil zeigt jeweils die genaue Position der Probennahme an. In diesem Fall jene von *DMH-S1* (Abb. 86).



Abb. 86: Position der Probennahme DMH-S1 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die rußartige Lage (*DMH-S2*) befindet sich in einem Seitengang auf Hellem Höhlenton (Abb. 87).



Abb. 87: DMH-S2 abgetrennter Seitengang (Schwarzer Gang; Foto Eva Kaminsky).



Abb. 88: DMH-S15 und DMH-S16 sedimentverfüllter Seitenarm (Schwarzer Gang; Foto Lukas Plan).

Die rußartige Lage und der Helle Höhlenton (*DMH-S15* und *DMH-S16*) kommen in einem abzweigenden Gang des Hauptganges vor, er ist sedimentverfüllt (Abb. 88).

Der rote Pfeil zeigt die Positionen der Probennahme von *DMH-S2*, *DMH-S15* und *DMH-S16* an (Abb. 89).



Abb. 89: Positionen der Probennahme DMH-S2, DMH-S15 und DMH-S16 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die rußartige Lage (*DMH-S3*) befindet sich am gesamten Rand eines Gerinnes in einem hohen Gang (Abb. 90).



Abb. 90: DMH-S3 Bachbett des Gerinnes (Sklavengang; Foto Eva Kaminsky).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von DMH-S3 (Abb. 91).



Abb. 91: Position der Probennahme DMH-S3 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die rußartige Lage (*DMH-S4*) befindet sich auf Dunklem Höhlenton in einem verfüllten Gang, der sowohl Dunklen als auch Hellen Höhlenton beinhaltet (Abb. 92).





Abb. 92: DMH-S4 sedimentverfüllter Seitenarm (Krippensteingang; Foto Barbara Gruber).

Abb. 93: DMH-S5 und DMH-S6 Steilwand mit Sedimenten (Hutziwand; Foto Lukas Plan).

Die schwarze Linse und Lage (*DMH-S5* und *DMH-S6*) stammen von einer Steilwand mit verschiedenen Sedimenten und Festgestein (Abb. 93).

Der rote Pfeil markiert die Positionen der Probennahme der Proben *DMH-S4*, *DMH-S5* und *DMH-S6* (Abb. 94).



Abb. 94: Positionen der Probennahme DMH-S4, DMH-S5 und DMH-S6 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die schwarze Vene auf Festgestein (*DMH-S7*) könnte im Gestein weiter verlaufen und herausgewittert sein (Abb. 95).



Abb. 95: DMH-S7 Venen in Festgestein (Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas Plan).



Abb. 96: DMH-S8 rötlich, gelbliches Festgestein (Lehmbäumchenhalle; Foto Lukas Plan).

Die schwarze Kruste (*DMH-S8*) befindet sich auf gelöstem Dachsteinkalk. Der Bereich unter der Kruste hat sich gelblich bis rötlich verfärbt (Abb. 96).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *DMH-S7* und *DMH-S8* (Abb. 97).



Abb. 97: Positionen der Probennahme DMH-S7 und DMH-S8 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die rußartige Lage (*DMH-S9*) befindet sich auf Höhlenton, der auf dem Boden aufliegt (Abb. 98).



Abb. 98: DMH-S9 sedimentverfüllter Gang (Kannibalengang; Foto Barbara Gruber).



Abb. 99: DMH-S10 sedimentverfülltes Becken (Kannibalengang; Foto Lukas Plan).

Die rußartige Lage (*DMH-S10*) befindet sich in einem mit Höhlenton verfülltem Becken (Abb. 99).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *DMH-S9* und *DMH-S10* (Abb. 100).



Abb. 100: Positionen der Probennahme DMH-S9 und DMH-S10 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Der beprobte Überzug (*DMH-S11*) befindet sich an der Decke und wird stellenweise von Hydromagnesit überwachsen (Abb. 101).





Abb. 101: DMH-S11 großflächiger Überzug auf der Höhlendecke (Minotaurusgang; Foto Lukas Plan).

Abb. 102: DMH-S12 Überzug auf Dachsteinkalk (Minotaurusgang; Foto Lukas Plan).

Die Festgesteinsprobe mit dem rötlich, schwarzen Überzug (*DMH-S12*) stammt von der Höhlendecke (Abb. 102).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *DMH-S11* und *DMH-S12* (Abb. 103).



Abb. 103: Positionen der Probennahme DMH-S11 und DMH-S12 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).

Die beprobten schwarzen Überzüge (*DMH-S13* und *DMH-S14*) befinden sich unter einer Schicht von Perlsinter (Abb. 104).



Abb. 104: DMH-S13 und DMH-S14 abgebröckelte Höhlendecke mit Perlsinter (Dom ohne Namen, Bildbreite ca. 20 cm; Foto Barbara Gruber).

Die beprobte Stelle von *DMH-S13* und *DMH-S14* ist mit einem roten Pfeil markiert (Abb. 105).



Abb. 105: Positionen der Probennahme DMH-S13 und DMH-S14 (Plan nach Xaver, Kula & Plan, 2010).
#### Dachstein-Rieseneishöhle

Der schwarze, dünne Überzug (*DRE-S1*) befindet sich in einer großen Halle mit Versturzblöcken (Abb. 106). Über dem schwarzen Überzug entstehen aktiv Stalagmiten.



Abb. 106: DRE-S1 Versturzblöcke mit Sinterbildung (Iwanhalle; Foto Lukas Plan).

Der folgende Detailausschnitt ist von einer durch Neumann et al. gezeichneten Karte der Rieseneishöhle, Katasternummer (1547/17). Die Karte ist vom Forschungsstand 2000, und wurde nach Vermessungen von Finkes et al. gefertigt. Der rote Pfeil beschreibt die Position der Probennahme von *DRE-S1* (Abb. 107).



Abb. 107: Position der Probennahme DRE-S1 (Plan nach Neumann et al., 1999).

#### Günter-Stummer-Höhle

Die schwarze Lage (*GSH-S1*) befindet sich an der oberen Kante eines Blockes, welcher mit einer verfestigten Sedimentschicht überdeckt ist (Abb. 108).



Abb. 108: GSH-S1 Block in sedimentverfülltem Gang (Jausengang; Foto Lukas Plan).

Es folgt ein Detailausschnitt des Planes der Günter-Stummer-Höhle. Die Höhle hat die Katasternummer (1547/260) und der Plan wurde von Barbara Funk und Lukas Plan gefertigt. An den Entwürfen der Karte waren Lukas Plan, Michael Nagl und Christoph Sonnleitner beteiligt. Der rote Pfeil signalisiert die Position der Probennahme von *GSH-S1* (Abb. 109).



Abb. 109: Position der Probennahme GSH-S1 (Plan nach Funk & Plan, 2018).

# Ozonloch

Der schwarze Überzug (*OZL-S1*) zieht sich entlang der Höhlenwand, er ist stellenweise von einem helleren Überwuchs bedeckt und in Venen im Gestein vorhanden (Abb. 110).



Abb. 110: OZL-S1 großflächiger Überzug an Höhlenwand (Traglgang; Foto Lukas Plan).

Ein vergrößerter Detailausschnitt eines Planes des DÖF-Sonnleiter-Höhlensystems zeigt das Ozonloch. Die Höhle hat die Katasternummer (1625/379), die Karte wurde von Robert Seebacher gefertigt. Der Stand der Karte ist von 2020. Der rote Pfeil signalisiert die Position der Probennahme von *OZL-S1* (Abb. 111).



Abb. 111: Position der Probennahme OZL-S1 (Plan nach Seebacher, 2020).

## Schönberg-Höhlensystem

Die beprobte Kruste (*SBH-S1*) befindet sich auf der Höhlenwand, die Kruste ist schwarz bis bräunlich und enthält Geröllkörner (Abb. 112).



Abb. 112: SBH-S1 Kruste auf Block an Höhlenwand (Eisstangensaal; Foto Lukas Plan).

Der entnommene Detailplan des Schönberg-Höhlensystems ist aus einem Plan, der vom Landesverein für Höhlenkunde in Oberösterreich ausgegeben wurde. Die Position der Probennahme von *SBH-S1* ist mit einem roten Pfeil markiert (Abb. 113). Die Höhle hat die Katasternummer (1626/300).



Abb. 113: Position der Probennahme (Plan nach Landesv. f. HK in OÖ).

## Klarahöhle

Die beprobte Kruste (*KLH-S1*) ist auf einer löchrigen Höhlenwand zu finden, diese ist mit einem braunen Sediment bedeckt (Abb. 114).



Abb. 114: KLH-S1 abgetragene Höhlenwand mit Kruste (Korallencanyon; Foto Lukas Plan).

Aus dem von Steinmassl gefertigten Gesamtplan der Klarahöhle wurde ein Detailausschnitt vergrößert (Abb. 115). Die Höhle hat die Katasternummer (1651/72). Die Höhlenkarte ist vom Forschungsstand Mai 2015. Der rote Pfeil zeigt jeweils die genaue Position der Probennahme an. In diesem Fall zeigt der Pfeil jene von *KLH-S1*.



Abb. 115: Position der Probennahme KLH-S1 (Plan nach Steinmassl, 2015).

#### **Totes Weib**

In der aktiven Wasserhöhle wurde eine sich die Wand entlangziehende Kruste entnommen (*TOW-S3*) (Abb. 116). Zudem wurde eine Gesamtgesteinsprobe mit der Kruste genommen (*TOW-S5*).



Abb. 116: TOW-S3 und TOW-S5 Kruste in Gang mit aktivem Höhlenbach (Zweiter Siphon; Foto Lukas Plan).

Der von Eva Kaminsky und Lukas Plan gefertigte Plan des Toten Weibes, Katasternummer (1851/10) ist ein Detailausschnitt. Die Karte ist vom Stand 2020, der Gesamtplan ist rechts daneben angefügt. Die Position der Probennahme von *TOW-S3* und *TOW-S5* sind mit einem roten Pfeil markiert (Abb. 117).



Abb. 117: Positionen der Probennahme TOW-S3 und TOW-S5 (Plan nach Kaminsky & Plan, 2020).

## Lurgrotte

Die Kruste (*LUG-S1*) kommt als Knubbel an den Höhlenwänden vor (Abb. 118). Es handelt sich um eine versinterte Höhlenwand, an der sich die Kruste entlang zieht.



Abb. 118: LUG-S1 versinterte Höhlenwand mit Resten schwarzer Krusten (Zierhutsee; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *LUG-S1* (Abb. 119). Die Karte ist von Bock und Dolischka gezeichnet und wurde der Festschrift der Lurgrotte 1994 beigelegt. Die Karte besteht aus einem Seitenriss und einem Aufriss der Höhle, die vergrößert wurden. Die Höhle hat die Katasternummer (2836/1).



Abb. 119: Position der Probennahme LUG-S1 (Plan nach Bock & Dolischka, 1994).

# Ötscher-Höhlensystem

Die gräuliche Schicht (*ÖTH-S1*) wurde von Eckhart Herrmann entnommen, es handelt sich um einen schwarzen Überzug, der ins gräuliche übergeht (Abb. 120). Der Überzug ist auf Bodenschutt zu finden.



Abb. 120: ÖTH-S1 Bodenschutt in Halle (Melker Dom; Foto Barbara Gruber).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *ÖTH-S1* (Abb. 121). Die Höhle hat die Katasternummer (1816/6).



Abb. 121: Position der Probennahme ÖTH-S1 (Plan nach Herrmann).

# **Perlmooser-Seeportal**

Die Umgebung der Proben *PSP-S1*, *PSP-S2*, *PSP-S3* und *PSP-S4* besteht aus Geröllen, sowie aus Fein- und Grobsedimenten (Abb. 122). Es handelt sich um eine Steilwand, die während Bergbauarbeiten angeschnitten wurde.



Abb. 122: PSP-S1, PSP-S2, PSP-S3 und PSP-S4 aus einem Höhlenteil, welcher angeschnitten wurde (Perlmooser-Seeportal; Foto Barbara Gruber).

Die Positionen der Probennahme von *PSP-S1*, *PSP-S2*, *PSP-S3* und *PSP-S4* sind über den Aufschluss verteilt (Abb. 123). Die Höhle hat die Katasternummer 2911/73 und befindet sich im Steinbruch Lafarge in Mannersdorf.



Abb. 123: Positionen der Probennahme PSP-S1, PSP-S2, PSP-S3 und PSP-S4 (Plan nach Xaver & Plan, 2011).

# Laichinger Tiefenhöhle

Die schwarze Lage (*LAT-S1*) befindet sich am Ende eines Ganges. Sie ist umgeben von Höhlenton (Abb. 124).



Abb. 124: LAT-S1 mit Sediment verfüllter Gang (Gedächtnishalle; Foto Lukas Plan).

Der rote Pfeil markiert die Position der Probennahme von *LAT-S1* (Abb. 125). Die Karten sind aus dem Archiv des Höhlen- und Heimatvereines in Laichingen, Deutschland. Es wurden drei Karten kombiniert, um einen besseren Überblick zu verschaffen. Die erste Karte besteht aus dem Grundriss und zeigt durch die Blautöne die Tiefe der Höhlenteile an. Die zweite ist vergrößert, um die beprobte Stelle besser zu sehen und die dritte ist ein Seitenriss der Höhle, um die Tiefe abschätzen zu können. Die Höhle hat die Katasternummer (7524/1).



Abb. 125: Position der Probennahme LAT-S1 (Archiv Höhlen- und Heimatverein Laichingen).