

Zur Herkunft der Eisen-Mangan-Erze in Höhlensedimenten der Horizontalhöhlen in der Reiteralm (Berchtesgadener Alpen)

Von Törsten Clemens (Gomaringen), Herbert Jantschke (Kusterdingen)
und Manfred Schöffler (Trochelfingen)

Zusammenfassung:

In horizontalen Höhlen der in den Nördlichen Kalkalpen liegenden Reiteralm wurden Erze gefunden. Die chemische Analyse dieser Ablagerungen ergab einen hohen Mangangehalt.

Zur Bestimmung der Herkunft des Mangans wurde der in den Nördlichen Kalkalpen anstehende Dachsteinkalk untersucht und die Mobilität des Mangans betrachtet. Für die Genese der Erze in den Höhlen wird daraufhin eine Zufuhr von Mangan durch Flüsse, die während des Oligozäns die Nördlichen Kalkalpen querten, postuliert.

Abstract

In horizontal caves of the Reiteralm (Northern Calcareous Alps) ores were found. The analyses show that the ores have a high manganese concentration.

To determine the origin of the manganese the surrounding limestone was analysed and the mobility of the manganese examined. It is postulated that the manganese of the ores is fed by rivers coming from the Central Alps and crossing the Northern Calcareous Alps during the Oligocene.

Die Reiteralm liegt im Mittelabschnitt der Nördlichen Kalkalpen etwa 10 km südlich von Bad Reichenhall (Abb. 1) im Bereich der in der Triaszeit

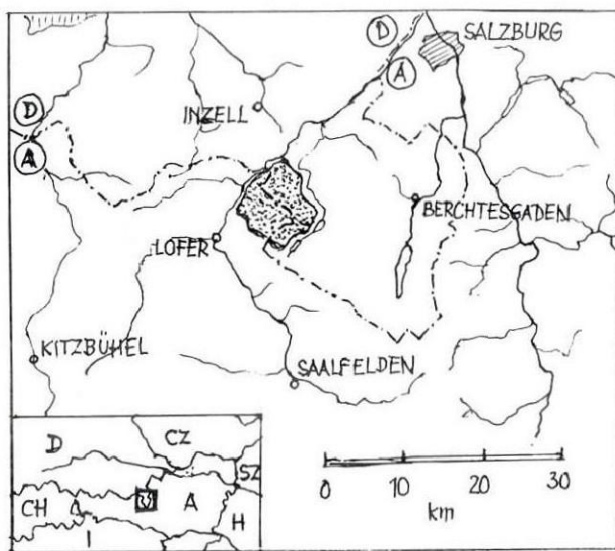


Abb. 1: Lage der Reiteralm (punktierte Fläche).

als Karbonatplattform mit einer Nordwest-Südost-Erstreckung von rund 40 km abgelagerten Dachsteinkalk-Fazies (PILLER und LOBITZER, 1979).

Die damals als marines Sediment abgelagerten Kalksteine haben einen hohen Karbonatgehalt (Tabelle 1), sind bis zu 1.200 m mächtig (ZANKL, 1969) und sind stark verkarstet.

Die Reiteralm wird seit fünfzehn Jahren auf Höhlen untersucht. Zuerst war die Arbeitsgemeinschaft Höhle und Karst Grabenstetten, dann waren die Höhlenforschungsgruppe Kirchheim und die Höhlen-Interessengemeinschaft Ostalb e. V. tätig. Mehr als 18 km Höhlengänge konnten bisher entdeckt und vermessen werden.

Bei den Vermessungsarbeiten wurden in horizontalen Gängen einiger Höhlen Erze entdeckt. Die chemische Zusammensetzung der Erze und ihre Genese waren Ziel weiterer Studien. Untersuchungen von Höhlensedimenten gibt es auch von anderen Gebirgsstöcken der Nördlichen Kalkalpen: LANGENSCHIEDT (1986) befaßte sich mit den Höhlensedimenten des Steinerneen Meeres, HASEKE-KNAPCZYK (1989) mit jenen des Untersberges und KUFFNER (1994) mit den Ablagerungen in Höhlen des Toten Gebirges. Im Gegensatz zu den oben genannten Autoren, die die mineralogische Zusammensetzung und die Korngröße der Höhlensedimente betrachteten, wurde in der vorliegenden Arbeit die chemische Zusammensetzung des Höhlenlehms und von Vererzungen ermittelt.

Ergebnisse:

1. Dachsteinkalk

Proben von Höhlensedimenten wurden von JANTSCHKE und SCHÄFFLER (1990) genommen und analysiert. Zum Vergleich wurde eine Probe des Dachsteinkalkes mit einem Inductiv Coupled Plasma mit Massenspektrometer (ICP-MS) halbquantitativ untersucht. Die Zusammensetzung des Kalkes (Tabelle 2) und das Verhältnis von Eisen zu Mangan im Dachsteinkalk wurden bestimmt. Es beträgt 30 : 1.

Element	Symbol	Gehalt in g/kg Gestein	umgerechnet auf Karbonate in %
Kalzium	Ca	394	98,4
Magnesium	Mg	4,03	1,4
Aluminium	Al	0,5	
Eisen	Fe	0,1	
Silizium	Si	0,02	

Tabelle 1:

Hauptsächliche Zusammensetzung einer Probe des Dachsteinkalkes vom Wagendröschelkar der Reiteralm.

2. Höhlenlehm

Eine Probe des Höhlenlehms wurde im horizontalen Höhlenniveau auf 1.970 m über NN entnommen. Der Kalkgehalt dieses Sediments beträgt 37 % (Tabelle 2), das Verhältnis Fe/Mn 10:1.

Element	Symbol	Gehalt in g/kg Lehm	umgerechnet auf Karbonate in %	umgerechnet auf Oxide in %
Kalzium	Ca	14,8	37	
Magnesium	Mg	9,4	3,3	
Aluminium	Al	15,5		2,9
Eisen	Fe	32,6		4,7
Mangan	Mn	2,4		0,4
Kalium	K	1,05		
Silizium	Si	2,17		0,5

Tabelle 2:

Zusammensetzung des Höhlenlehms aus dem horizontalen Höhlenniveau auf 1.970 m über NN.

3. Mangan-Eisen-Erze

Die mit dem Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS) bzw. photometrisch gewonnenen Ergebnisse einer Erzprobe aus der Eisrohrhöhle sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Element	Symbol	Gehalt in %	mögliche Verbindung	Gehalt in %
Kalzium	Ca	17,5	CaCO_3	43,8
Magnesium	Mg	0,7	MgCO_3	2,5
Aluminium	Al	1,8		
Eisen	Fe	23,2	Fe_2O_3	33,1
Mangan	Mn	8,5	MnO_2	12,1
unlöslicher Rückstand				2,1

Tabelle 3:

Analyse einer Erzprobe aus der Eisrohrhöhle (1.700 m über NN).

Aus dem Horizontalsystem des „Aufreißers“, der zweitiefsten Höhle Deutschlands, wurde eine weitere Erzprobe entnommen und analysiert (Tabelle 4). Diese stammt aus einem Gang (1.940 m über NN) mit Profilen, die eine phreatische Genese des Hohlraumes anzeigen.

Element	Symbol	Gehalt in %	mögliche Verbindung	Gehalt in %
Kalzium	Ca	14,6	CaCO_3	36,6
Magnesium	Mg	0,3	MgCO_3	1,2
Aluminium	Al	1,0		
Eisen	Fe	6,6		
Mangan	Mn	16,6		
Silizium	Si	1,0		
unlöslicher Rückstand				2,4

Tabelle 4:

Analyse einer Erzprobe aus dem Horizontalsystem des „Aufreißers“ (1.940 m über NN).

Die Sedimente haben unterschiedliche Eisen-Mangan-Verhältnisse. Im Kalkstein beträgt das Fe/Mn-Verhältnis 30 : 1, im Höhlenlehm noch 10 : 1. Bei den Erzen der Eisrohrhöhle beträgt es 3 : 1; die größte relative Anreicherung von Mangan wurde in dem aus dem „Aufreißer“ stammenden Erz mit einem Fe/Mn-Verhältnis von 1 : 3 gemessen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der chemischen Analysen zeigen, daß die auf der Reiteralm in horizontalen Höhlen gefundenen Erze sehr manganreich sind und das Verhältnis von Fe/Mn wesentlich kleiner ist als im Dachsteinkalk (Abb. 2).

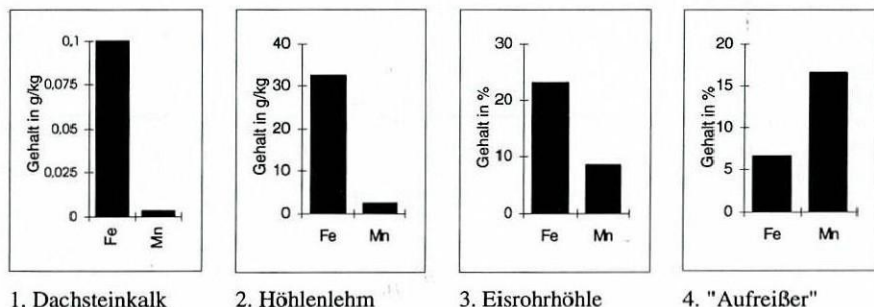


Abb. 2: Eisen-Mangan-Verhältnisse in diversen Gesteins- und Erzproben der Reiteralm. Das Verhältnis von Fe/Mn ist im Dachsteinkalk um ein Vielfaches höher als in der Erzprobe des „Aufreißers“.

Um die relative Anreicherung von Mangan gegenüber Eisen zu erklären, muß man das geochemische Verhalten der Ionen in wässriger Lösung betrachten. Eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Ionen ist das Ionenpotential I . Dies ist proportional zur Ladung des Ions und umgekehrt proportional zu dessen Radius.

$$I = Z/r$$

Z Ladung
 r Ionenradius

Das Ionenpotential ist ein Maß für die positive Ladung an der Ionenoberfläche. Ist das Ionenpotential klein, dann sind die Ionen als Kationen im Wasser gelöst. Ist die positive Ladung an der Ionenoberfläche größer, so werden einige Protonen der Wasserdipole, die sich bei der Hydratation an die Kationen anlagern, abgestoßen. Es kommt zum Ladungsausgleich und unlösliche Hydroxide bilden sich. Bei großen Ionenpotentialen der Kationen werden noch mehr Protonen abgestoßen, und es kommt zur Bildung löslicher Anionenkomplexe (MASON und MOORE, 1985). Abb. 3 zeigt die geochemische Einteilung der Kationen.

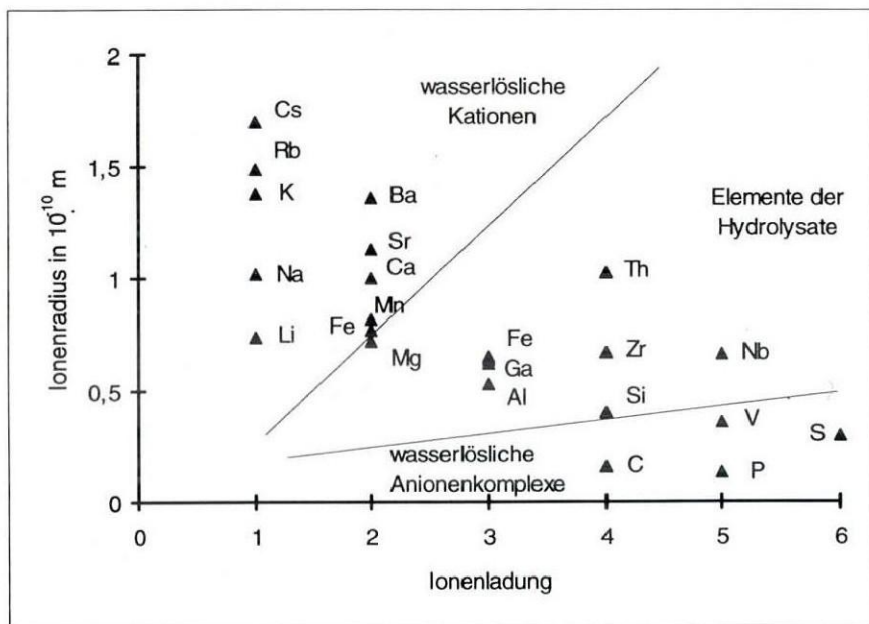


Abb. 3: Geochemische Einteilung einiger Elemente auf Basis ihrer Ionenpotentiale (nach MASON und MOORE, 1985).

Die Auswirkungen des geochemischen Charakters von Eisen und Mangan manifestieren sich im Aktivitätsdiagramm (Abb. 4), das mit dem Programm „The Geochemist’s Workbench, Version 2.0“ (BETHKE, 1994) erstellt wurde. Die Abbildung zeigt, daß unter den Bedingungen, wie sie bei Wasser im Karst angetroffen werden, die zum Ausfällen des Eisenerzes notwendige Konzentration von Fe^{2+} nicht höher ist als die Konzentration von Mn^{2+} , die zur Abscheidung eines Manganerzes benötigt wird.

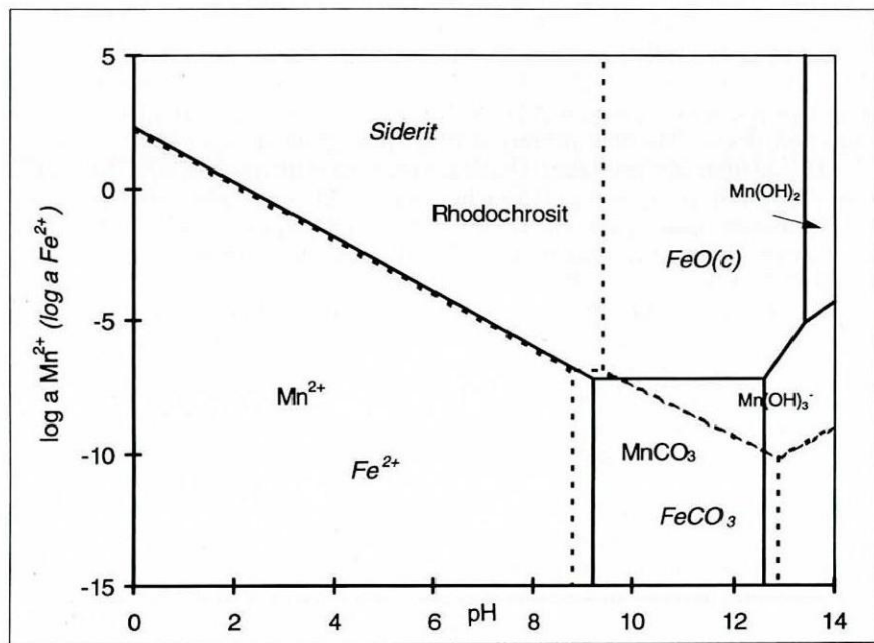


Abb. 4: Aktivitätsdiagramm für Eisen und Mangan
 ($\theta = 20^\circ\text{C}$, $a_{\text{HCO}_3^-} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Zur Separierung von Mangan und Eisen kommt es unter leicht reduzierenden Bedingungen mit geringen Konzentrationen an HCO_3^- und Ca^{2+} . In diesem Fall bleibt das Mn^{2+} noch in Lösung, wohingegen Fe^{2+} nicht mehr stabil ist (MAYNARD, 1983; PROHIC, 1993; ARSHAD und ARNAUD, 1980). Mangan-Erze entstehen, wenn Wasser, das unter reduzierenden Bedingungen Mangan löste, mit gut durchlüftetem Wasser gemischt wird. NOWLAN et al. (1983) beschreiben eine solche Situation, in der reduzierendes Porenwasser in einen Fluß eintritt und Mangan ausfällt.

Im Karst sind die Bedingungen ähnlich: reduzierendes Wasser mit einem niedrigen pH-Wert trifft auf besser durchlüftetes Wasser aus dem Karst mit einem höheren Wasserstoffionengehalt (HILL, 1982). Für die Herkunft des Mangans macht MOORE (1981) eine Anreicherung dieses Elements in der Bodenzone durch verfaulende Blätter unter reduzierenden Verhältnissen verantwortlich. Das Mangan wird nach MOORE während der Winterregenzeit aus dem Boden ausgewaschen. Die Entstehung der Mangan-Erze der Baharia-Oase (Ägypten) erklären EL AREF und LOFTY (1985) durch Laterisierung des Bodens („Seniles Stadium“ der Verkarstung) und anschließende Mobilisierung des Mangans unter niedrigen pH-Werten.

Im Unterschied zu den oben genannten Autoren zeigt DILL (1980), daß die Mangan-Erze eine Schlotte des Kohlenkalkes bei Trogenau durch allochthonen Eintrag entstanden. Auch für die Manganabscheidungen im Karst von Grand Cayman wird von JONES (1991) ein Eintrag von allochthonem Material, dessen Mangan in Sümpfen mobilisiert wird, gefordert.

Die in den horizontalen Höhlen der Reiteralms gefundenen Mangan-Eisen-Erze mit ihrer starken Anreicherung von Mangan gegenüber Eisen im Vergleich zum umgebenden Kalkstein sprechen für eine externe Zufuhr dieses Elementes. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen von LANGENSCHIEDT (1986) und KUFFNER (1994) gestützt, die in den Höhlensedimenten des Steinernen Meeres bzw. des Toten Gebirges Quarze und Sandsteinfragmente fanden, die aus den Zentralalpen stammen und fluvial transportiert wurden. Auf der Reiteralms wurden im „Beibelkarmäander“ ebenfalls konglomeratische Höhlensedimente entdeckt.

In den Nördlichen Kalkalpen hatte sich infolge der Hebung der Zentral- und der Kalkalpen am Beginn des Oligozäns (GRUNDMANN und MORTEANI, 1985) die inzwischen abgetragene Augensteinlandschaft (SEEFELDER, 1952) entwickelt.

Die Zentralalpen wurden am stärksten gehoben, woraufhin sich eine Entwässerung vom Alpenhauptkamm nach Norden und Süden einstellte. Bei der Entwässerung nach Norden querten die Flüsse die Nördlichen Kalkalpen, welche nach WICHE (1951) (zitiert in TOLLMANN, 1986) ein kuppiges Relief hatten, und sedimentierten dort Schotter und Sande, bevor sie in das Molassemeer mündeten. Die Sedimente im Molassemeer und damit die Augensteinlandschaft wurden von TOLLMANN (1976) mit oligozänem Alter datiert.

In der Reiteralms und anderen Gebirgsstöcken der Nördlichen Kalkalpen sind auf ungefähr 2.000 m über NN vorwiegend horizontale Höhlen ausgebildet (KLAPPACHER und KNAPCZYK, 1985; LANGENSCHIEDT, 1986; CLEMENS, 1990). Die Bildung der Höhlen hatte begonnen, bevor die Sedimente der Augensteinlandschaft abgetragen waren (ZÖTL, 1992). Ein Teil dieser Ablagerungen wurde in die Höhlen umgelagert. Außerdem wurde Eisen mobilisiert und in den Karstsystemen als Markasit oder Pyrit abgeschieden (SEEMANN, 1979).

Die Mangan-Eisen-Erze auf der Reiteralms entstanden während dieser Zeit entweder durch Remobilisation von Mangan in den Sedimenten der Augensteinlandschaft oder durch Zufuhr von Mangan in Flüssen, die die Nördlichen Kalkalpen weiterhin querten. Das Mangan könnte aus den von GRUSS (1958) und GERMAN (1972) beschriebenen „Manganschiefern“ des oberen Lias stammen, die zwischen Salzburg und Vorarlberg vorkommen.

Die Mobilisierung des Mangans wäre bei dem zu dieser Zeit herrschenden tropischen bis subtropischen Klima unter niedrigen pH-Werten und leicht reduzierenden Verhältnissen geschehen und die Abscheidung beim Eintritt dieses Wassers in die Höhlensysteme, deren Wasser einen höheren pH-Wert aufwies.

Zusammenfassung

In horizontalen Höhlen der Reiteralp wurden Erze gefunden. Die chemische Analyse dieser Ablagerungen ergab einen hohen Mangangehalt. Die chemische Analyse des Dachsteinkalkes sowie des Höhlenlehmes ergab einen relativ geringen Gehalt an Mangan und ein um ein vielfach höheres Verhältnis von Eisen zu Mangan als in den Erzen.

Die Betrachtung des geochemischen Charakters des Mangans zeigt, daß es unter reduzierenden Verhältnissen länger in Lösung bleibt als das Eisen. Um die Entstehung der massiven Mangan-Eisen-Erze in den Höhlen aus dem anstehenden Dachsteinkalk zu erklären, müßte man annehmen, daß eine große Menge an Mangan aus dem Kalkstein selektiv mobilisiert worden ist.

Die Genese der Erze läßt sich jedoch besser erklären, wenn man postuliert, daß die Ionen durch aus den Zentralalpen kommende Flüsse während des Oligozäns herantransportiert wurden. Zu dieser Zeit wurden die Sedimente der Augensteinlandschaft erodiert und horizontale Höhlen gebildet, deren Relikte heute als Höhlenruinenniveau noch erkennbar sind. In diesen Höhlen schieden sich die Erze aufgrund von Änderungen der pH-Werte ab.

Danksagung

Für die gemeinsamen Befahrungen der Höhlen und die Planaufnahme, ohne die eine sinnvolle Einordnung der Proben nicht möglich gewesen wäre, danken wir den daran beteiligten Mitgliedern der Höhlenforschungsgruppe Kirchheim, der Höhlen Interessengemeinschaft Ostalb e. V. und der Arbeitsgemeinschaft Höhle und Karst, Grabenstetten.

Literatur

- Arshad, M. A., und Arnaud, R. J. St. (1980): Occurrence and characteristics of ferromanganiferous concretions in some Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.*, 60, 685–695.
- Bethke, C. M. (1994): The Geochemist's Workbench, Version 2.0, Hydrology program, University of Illinois.
- Clemens, T. (1990): Untersuchungen an Höhlen des Roßkars. Materialhefte zur Karst- und Höhlenkunde (MKH), 9, 92–97, Heidenheim.
- Dill, H. (1980): Die Mineralogie eines Eisen-Mangan-Vorkommens in einer Schlotte auf Kohlenkalk bei Trogenau (Frankenwald). *Z. dt. geol. Ges.*, 131, 803–813, Hannover.
- El Aref, M. M., und Lotfy, Z. H. (1985): Genetic karst significance of the iron ore deposits of el Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt. *Annals of the Geological Survey of Egypt*, 15, 1–30, Kairo.
- German, K. (1972): Verbreitung und Entstehung Mn-reicher Gesteine im Jura der Nördlichen Kalkalpen. *Tschermaks mineralogisch-petrologische Mitt.*, 17, 123–150.
- Grundmann, G., und Morteani, G. (1985): The young uplift and thermal history of the central Eastern Alps (Austria/Italy), evidence from apatite fission track ages. *Jb. Geol. B.-A.*, 125, 197–216, Wien.

- Haseke-Knapczyk, H.* (1989): Der Untersberg bei Salzburg. Die ober- und unterirdische Karstentwicklung und ihre Zusammenhänge. Ein Beitrag zur Trinkwasserforschung. Veröff. d. Österr. MaB-Programms, 15, 223 S., Innsbruck.
- Hill, C. A.* (1982): Origin of black deposits in caves. Bulletin of the National Speleological Society, 44, 15–19.
- Jantschke, H., und Schöffler, M.* (1990): Chemische Untersuchungen an Proben aus Höhlen der Reiteralm. Materialhefte zur Karst- und Höhlenkunde (MKH), 9, 109–112, Heidenheim.
- Jones, B.* (1992): Manganese precipitates in the karst terrain of Grand Cayman, British West Indies. Can. J. Earth Sci., 29, 1125–1139.
- Clappacher, W., und Knapczyk, H.* (1985): Regionale und vertikale Gliederung der Höhlen. In: Salzburger Höhlenbuch, Band 4, 99–103, Salzburg.
- Kuffner, D.* (1994): Höhlenniveaus und Altflächen im Westlichen Toten Gebirge. Diss. Univ. Salzburg, 269 S., Salzburg.
- Langenscheidt, E.* (1986): Höhlen und ihre Sedimente in den Berchtesgadener Alpen. Nationalpark Berchtesgaden, Forschungsbericht 10, 95 S.
- Mason, B., und Moore, C. B.* (1985): Grundzüge der Geochemie. Enke, Stuttgart, 240 S., Stuttgart.
- Maynard, J. B.* (1983): Geochemistry of sedimentary ore deposits. Springer. New York-Heidelberg - Berlin, 305 S.
- Moore, G. W.* (1981): Manganese deposition in limestone caves. In: Beck, B. F. (1981): Proceedings of the 8th International Speleological Congress, 642–645.
- Nowlan, G. A., McHugh, J. B., und Hessin, T. D.* (1983): Origin of concretionary Mn-Fe-oxides in stream sediments of Maine, U.S.A., Chemical Geology, 38, 141–156, Amsterdam.
- Piller, W., und Lobitzer, H.* (1979): Die obertriassische Karbonatplattform zwischen Steinplatte und Hochkönig. Verh. Geol. B.-Anst., 2, 171–180, Wien.
- Prohic, E.* (1993): Review and selected bibliography on mineral deposits of economic importance in carbonate rocks. In: LaMoreaux, P. E., and Assaad, F. A. (1993): Annotated bibliography of karst terranes. International contributions to Hydrogeology, 14, 1–10.
- Seefeldner, E.* (1952): Die Entwicklung der Salzburger Alpen im Jungtertiär. Mitt. Geogr. Ges., 94, 179–194, Wien.
- Seemann, R.* (1979): Die sedimentären Eisenvererzungen der Karstgebiete der Nördlichen Kalkalpen. Ann. Naturhistor. Mus. Wien, 82, 209–289, Wien.
- Tölmann, A.* (1976): Analyse des klassischen nordalpinen Mesozoikums. Deuticke, 449 S., Wien.
- Tölmann, A.* (1986): Geologie von Österreich. Band 3. Deuticke, 540 S., Wien.
- Zankl, H.* (1969): Der Hohe Göll. Aufbau und Lebensbild eines Dachsteinkalk-Riffes in der Obertrias der Nördlichen Kalkalpen. Abh. der Senckenbergischen Naturforsch. Ges., 519, 123 S., Frankfurt.
- Zötl, G. G.* (1992): Geomorphogeny and karstification of the eastern part of the Northern Limestone Alps in Central Europe. In: Back, W., Herman, J., and Paloc, H., Hydrogeology of selected karst regions, 13, 197–211, Hannover.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Die Höhle](#)

Jahr/Year: 1995

Band/Volume: [046](#)

Autor(en)/Author(s): Clemens Torsten, Jantschke Herbert, Schäffler Manfred

Artikel/Article: [Zur Herkunft der Eisen-Mangan-Erze in Höhlensedimenten der Horizontalhöhlen in der Reiteralp \(Berchtesgadener Alpen\) 66-74](#)