

Manganovi gomolji v jurskem apnencu Južnih Alp Slovenije

Manganese nodules in Jurassic limestone of the Southern Alps in Slovenia

Bojan OGORELEC¹, Stanko BUSER² & Miha MIŠIČ¹

¹Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, SI-1000 Ljubljana, bojan.ogorelec@geo-zs.si,
miha.misic@geo-zs.si

²Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za Geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

Ključne besede: Mn-gomolji, jura, mikrofacies, Južne Alpe, Slovenija

Key words: Mn-nodules, Jurassic, microfacies, Southern Alps, Slovenia

Kratka vsebina

Posebnost jurskih plasti v Julijskih Alpah so rdeči pelagični apnenci, ki vsebujejo manganove gomolje. Zasledimo jih na več lokacijah okrog Bovca in Krna ter na več krajih v Trenti, koncentrirani pa so na nekajmetrski horizont zgornjeliasne starosti. Gomolji so diskaste oblike in merijo do 12 cm v premeru. V njihovi mineralni sestavi nastopajo piroluzit, psilomelan, manganit, todorokit in hausmannit. Delež Mn v gomoljih je nizek, med 0,8 in 3,5 %, delež Fe pa do 1,7 %. V nekaterih gomoljih Fe nad Mn prevladuje.

Na Mangartu in na Begunjščici nastopa manganovo orudenje v tanjši plasti znotraj paketa skrilavega glinovca, radiolarita in krinoidnega apnenca, delež MnO v njej znaša do 60 %.

Abstract

One of geological peculiarities in the Julian Alps is red pelagic limestone containing manganese nodules. They are encountered at several localities in the Bovec, Trenta and Krn area, occurring in some metres thick horizon of the Upper Liassic age. The nodule forms are disc-like attaining up to 12 cm in diameter. Mineral composition is characterized by pyrolusite, psilomelane, manganite and hausmannite. The share of Mn in the nodules is low ranging from 0,8 % to 3,5 %. The Fe amount attains up to 1,7 %, in some samples, however, Fe exceeds Mn.

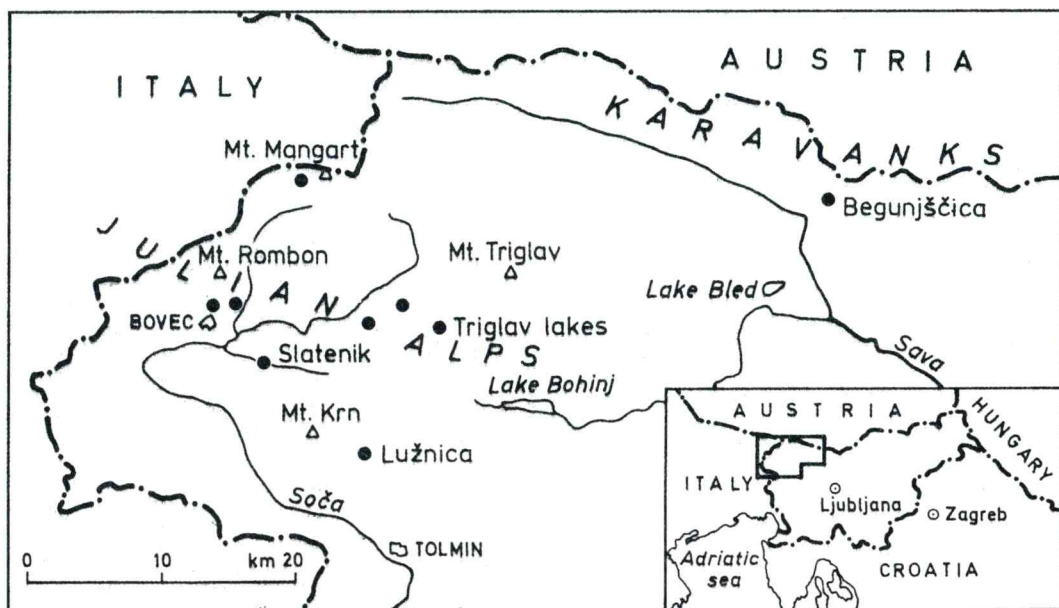
At Mangart and at Begunjščica, Mn ore beds occur in a thinner horizon in a sequence of slate, radiolarite and crinoidal limestone. Herein, the amount of MnO reaches up to 60 %.

Uvod

Ena od stratigrafskih in sedimentoloških posebnosti v slovenskem delu Južnih Alp so rdečkasti apnenci jurske starosti, v katerih se pojavljajo manganovi gomolji. Te plasti dobimo na več lokalnostih v Julijskih Alpah, v Dolini triglavskih jezer (Salopek, 1933; Grimšičar, 1962; Buser, 1986; Šmuc, 2005), na južnem pobočju Bavškega Gamsovca (Ramovš, 1985), na Krnu (Babič, 1980/81), v grapi Slatenik pri Čezsoči in na

južnem pobočju Rombona pri Bovcu (Winkler, 1920; Buser, 1986), v dolini Koritnice (Kuščer et al., 1974), na Vasi na skali (Jurkovšek et al., 1990), na Mangartu (Selli, 1963; Jurkovšek, 1987; Šmuc, 2005) in na Begunjščici v Karavankah (Teller, 1899; Buser, 1980) pa so razvite tudi kot plastovito in žilno manganovo orudenje (sl. 1).

V širšem alpskem prostoru so plasti z manganovimi gomolji poznane kot »ammo-



Sl. 1. Lokacije jurskih plasti z manganovimi gomolji ali manganovim orudenjem v slovenskem delu Julijskih Alp in Karavank.

Fig. 1. Position of Jurassic beds with manganese nodules or manganese mineralization in Julian Alps and Karavanke Mts. in Slovenia.

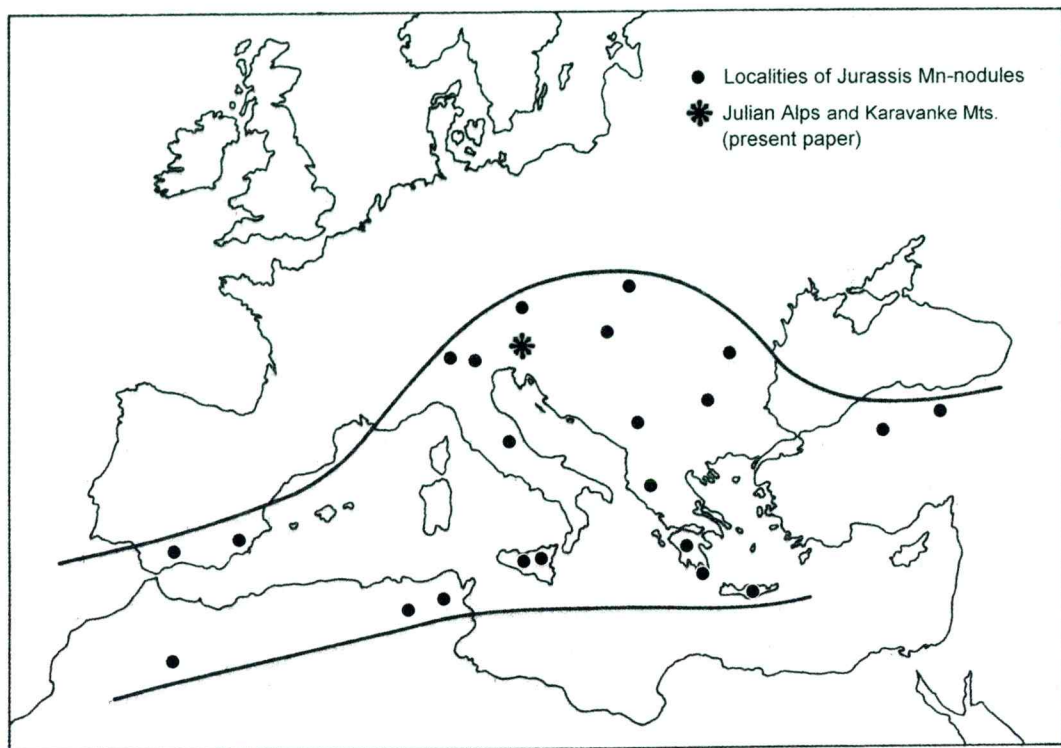
nitico rosso« ali kot »Knollen-Kalke« (Jenkyns, 1974; Bernoulli & Jenkyns, 1974). V jurskem obdobju so te plasti dokaj razširjene v mediteranskem prostoru Tetide (sl. 2) in jih sledimo od Sicilije do Severnih Apneniških Alp, Dolomitov in Madžarske (Jenkyns, 1970; 1971; 1978; Wendt, 1970; Jürgen, 1969; Germann, 1971; Mindszenty et al., 1986; Cronan et al., 1991; Vörös, 1991; Krainer et al., 1994; Haas, 2001). Posebno znani in dobro raziskani so spodnjejurski rdeči hemipelagični apneneci z manganovimi gomolji iz Adneta pri Salzburgu, ki jih še danes masovno uporabljajo kot cenjen arhitektonski kamen (Jenkyns, 1974; Böhm, 1992; Böhm et al., 1999). Prvi, ki je primerjal liasne manganove gomolje iz Gosaua v Severnih Alpah z recentnimi iz globokih morij, je bil Heim (1924).

Pri naših raziskavah smo pozornost posvetili predvsem plastem z manganovimi gomolji iz Doline triglavskih jezer, Lužnice pri Krnu, grape Slatenik ter iz okolice Bovca (sl. 1). Omenjene plasti smo raziskovali v okviru izdelave Osnovne geološke karte v merilu 1:100.000, listov Tolmin-Udine (Buser, 1986) in Beljak (Jurkovšek, 1987) v letih 1979-1982.

Namen pričujoče raziskave je bil, da ugotovimo in podamo stratigrafski položaj, osnovne petrografske in mineraloške značilnosti Mn-gomoljev ter facies kamnin, v katerih se ti pojavljajo, delno pa tudi njihovo kemično sestavo. Za primerjavo navajamo v kratkem tudi nekaj podatkov o sestavi in okolju nastanka recentnih manganovih gomoljev.

Nahajališča plasti z manganovimi gomolji in manganovim orudenjem ter njihova stratigrafska lega

Koncem srednjega liasa je do takrat stabilna in enotna Julijska karbonatna platforma razpadla (Buser, 1987). Na tej se je v noriju in retiju odlagal dachsteinski apnenec, v spodnjem liasu pa plitvodni biomikritni, biosparitni in oosparitni apnenec. Na dvignjenih in okopelih karbonatnih blokih je pričelo intenzivno zakrasevanje. Ob tem je bil na večjem delu spodnjeliasni apnenec izlužen oziroma korodiran. Ohranjen je le še v okolici Bovca, Krna, na Mangartu ter na Bavškem Gamsovcu, drugod pa zgornjeliasni apnenec z manganovimi gomolji nalega neposredno na dachsteinski apnenec.



Sl. 2. Položaj jurskih apnencev z manganovimi gomolji v mediteranskem delu Tetide (povzeto po Jenkynsu 1970, dopolnjeno z lokacijo Julijskih Alp).

Fig. 2. Jurassic beds with manganese nodules in the Mediterranean part of Tethys (after Jenkyns 1970, studied area added).

Na pogreznjenih karbonatnih blokkih je prišlo do kondenzirane sedimentacije rdeč-kastih biomikritnih apnencev. Poglobitev karbonatne platforme je bil globalni dogodek, ki je verjetno nastopil povsod istočasno. Na Begunjščici najdemo amonite, ki ta dogodek uvrščajo v zgornji lias oziroma v toarcij.

V nadaljevanju na kratko opisujemo posamezna nahajališča manganovih gomoljev:

Dolina triglavskih jezer. Tod ležijo zgor-njeliasni toarcijski rdeči apnenci na dachsteinskem apnencu v loferskem razvoju. Stična ploskev je le rahlo valovita, vendar je med obema apnencema konkordanca. Jurske plasti začenjajo z rdečim, večinoma krinoidnim apnencem, vmes pa so mikritni apnenci s kamnotvornimi školjkami oziroma filamenti. Okoli 40 cm nad stikom so v krinoidnem apnencu manganovi gomolji s koncentrično teksturo. Lepo vidni so na plininski poti severno od koč pri Triglavskih

jezerih. Debelina horizonta z Mn-gomolji je do 3 metre. Navzgor sledi gomoljast apnenc tipa »ammonitico rosso« s številnimi še nedoločenimi amoniti. Nad tem apnencem leži doggersko-spodnjemalmski radiolarijski horizont, nad tem pa paket tithonijsko-berriasijskega apnenca s kalpionelami (plasti »biancone«).

Jezero v Lužnici. Pri jezeru v Lužnici, jugovzhodno od Krna, so v spodnjeliasnem oolitnem apnencu do 10 metrov globoke in do 30 cm široke razpoke, ki jih zapolnjujejo v obliki sedimentnih dajkov krinoidni apnenci in pisane apnenčeve breče. Med njimi je tanka plast mikritnega apnenca z do 10 cm velikimi okroglimi manganovimi gomolji in nepravilnimi manganovimi skorjami. Navzgor sledi 4 m rožnatega apnenca s številnimi filamenti, ki vsebuje poredke manganove gomolje. Višje je še 2 m rožnatega gomoljastega apnenca tipa »ammonitico rosso« z amoniti.



Sl. 3. Presek Fe-Mn gomolja s conarno rastjo. Označeni del gomolja je povečan na tabli 2, sl. 3. Koritnica pri Bovcu.

Fig. 3. Ferromanganese nodule in cross section. Marked part of the nodule is enlarged on tab. 2, fig 3. Koritnica at Bovec.

Ravni Laz. Na Ravnem Lazu, severovzhodno od Bovca, je nad spodnjeliasnim belim biosparitnim apnenecem okoli 2 m rdečega krinoidno-mikritnega apnenca s številnimi filamenti ter z manganovo mineralizacijo. Višje sledi mikritno-krinoidni apnenec z do 5 cm velikimi manganovimi gomolji.

Koritnica. V dolini Koritnice pod Klužami, vzhodno od Bovca, opazujemo v skalah

ob vodi nad spodnjeliasnimi oolitnimi apnenci toarcijski mikritni apnenec s filamenti. V njem so redki, okrog 5 cm veliki gomolji sivkasto rjave barve (sl. 3). Edini kemično raziskani gomolj vsebuje 2,1 % Fe in le 0,3 % Mn, zato lahko v tem specifičnem primeru govorimo o feromanganovih gomoljih. Zaradi sivkaste barve so bili ti gomolji opisani kot limonitni (Ogorelec, 1970; Kuščer et al., 1974). V tem apnencu je bila določena pelagična foraminifera *Globigerina helvetojurassica* Haeussler.

Slatenik. V grapi Slatenik pri Čezsoči je na severnem pobočju Polovnika razvit le nekaj decimetrvdo 2 m debel horizont rožnatega apnenca z izredno lepimi manganovimi gomolji, velikimi do 12 cm, ki se mestoma celo dotikajo drug drugega (sl. 4). Ta apnenec leži s stratigrafskim hiatusom konkordantno na svetlem spodnjeliasnem oolitnem apnencu. Lateralno ga pokrivajo rdeči zgornjekredni lapornati apnenci z globotrunkanami (»scaglia«) ali flišne plasti.

Bavški Gamsovec. Na južnem pobočju Bavškega Gamsovca, severno od prelaza Luknja, dobimo ob planinski poti na nekaj m² veliki skali rdečkastega toarcijskega apnenca do 5 cm velike črnorjave manganove gomolje. Apnenec z gomolji leži na spodnjeliasnem gastropodnem svetlo sivem apnencu, ki ga sledimo navzgor do vrha Bavškega Gamsovca.

Mangart. Feromanganovi gomolji na Mangartu so bili raziskani v 30 cm debeli plasti manganove rude, ki se javlja znotraj 15 metrov debelega karbonatno-klastičnega zaporedja na Mangartskem sedlu (sl. 5), (Jurkovšek et al., 1990; Šmuc, 2005). Ta



Sl. 4. Manganovi gomolji v rdečem biomikritnem apnencu. Grapa Slatenik pri Čezsoči.

Fig. 4. Manganese nodules in red biomicritic limestone. Slatenik gorge at Čezsoča.



Sl. 5. Drobní silicizirani manganovi gomolji v orudeni plasti na Mangartskem sedlu.

Fig. 5. Small manganese nodules, influenced by silicization in the Mn-ore bed at Mangartsko sedlo.

paket se javlja neposredno nad plitvovodnim biomikritnim in oolitnim liasnim apnencem. Med krinoidnim apnencem in lapornatim apnencem z radiolariji se javljajo manganski skrilavec, radiolarit in glinovci. Te plasti so zaradi manganovih oksidov obarvane črno. Okside sestavljajo piroluzit, kriptomelan in todorokit. Delež MnO v raziskanem vzorcu je 45 %, delež FeO pa 8 %, ostalo pripada kremenu (ca 15 %) in mineralom glin. Gomolji na Mangartu merijo v premeru 2-3 cm in so močno silicizirani.

Begunjščica. Toarcijske jurske plasti na južnem pobočju Begunjščice v globljemorskem razvoju ležijo v stratigrafskem hiatusu na zgornjetriasnem koralno-stromatopordnem apnencu. Hiatus nakazujejo neptunski dajki, ki jih dobimo v zgornjetriasnem apnencu. Zapolnjujejo jih pisana jurska breča ali krinoidni apnenci. Jurske plasti sestavljajo rdeči do sivkasti gomoljasti apnenci tipa »ammonitico rosso«. Nad njimi sledijo sivi ploščasti apnenci z roženci. V spodnjem delu rdečih apnencev je plast skrilavega glinovca orodena z manganovo rudo, ki so jo nekoč kopali in iz nje na Jesenicah izdelovali manganovo jeklo. Ruda je vsebovala 30 do 36 % in celo do 60 % mangana (Teller, 1899). Na poredkih mestih najdemo v apnencu tudi okrogle manganove gomolje. V apnencu pod in nad orudenitvijo so najdeni značilni toarcijski amoniti. Med pomembnimi so *Hildoceras heterophyllum*, *H. bifrons*, *H. commense*, *H. cf. opalinoide* in *Phylloceras nilssoni* (Teller, 1899; Mihajlovič & Ramovš, 1965). Amoniti kažejo, da je emerzija in nastopanje gomoljastih apnencev

z manganovimi gomolji začela v zgornjem liasu oziroma toarciju. Omenjenemu apnencu navzgor sledi doggersko-spodnjemalmski radiolarit in apnec z gomolji roženca.

Litologija in mikrofacies

Talnino zgornjeliasnega rdečkastega apnenca z manganovimi gomolji v Julijskih Alpah in Južnih Karavankah sestavlja več sto metrov debela skladovnica norijsko-retijskega apnenca v dachsteinskem razvoju ali spodnjeliasni apnenec. Dachsteinski apnenec se je odlagal na plitvem odprtem šelfu z občasnimi litoralnimi pogoji in kaže vse znake loferskega razvoja (Buser, 1986, 1987; Ogorelec & Buser, 1996). Apnenec v neposredni talnini rdečkastih plasti z gomolji je po strukturi intrapelmikrit s številnimi drobnimi izsušitvenimi porami in kopuči neskeletnih alg ter oosparit.

Plasti z manganovimi gomolji imajo značilno rdečkasto barvo, ki se menja od svetle oranžno do temno rjavordeče. Po strukturi uvrščamo ta apnenec v biomikrit tipa wackestone-packstone. Osnovo kamnine sestavlja gost mikrit, od alokemov so prisotni le fosili, izjemoma tudi drobni intraklasti. Najbolj pogostne so ploščice ehinodermov, manj je tankih školjčnih lupin oziroma filamentov, mikrogastropodov in foraminifer, mestoma pa so še juvenilni amoniti in kalcitizirani radiolariji (tab. 1, sl. 1, 4-6, tab. 2, sl. 1,2). Krinoidne ploščice so ponekod tako pogostne, da apnenec lahko poimenujemo kar »krinoidni« (tab. 1, sl. 4,5).

Energijski indeks apnenca je nizek do zelo nizek in po njem lahko sklepamo na sedimentacijo v relativno mirnem okolju, kjer je prišlo do spiranja karbonatnega blata. Stopnja sedimentacije je bila zelo nizka, kar je omogočilo kopičenje organskih skeletov.

Rdečkasta barva apnenca je pogojena s primesjo železovih in manganovih oksidov, predvsem goethita. Ti oksidi se pojavljajo skupaj z minerali glin kot pigment v osnovi, bolj koncentrirani pa so v številnih stilolitnih šivih. Delež karbonata v raziskanih vzorcih apnenca se giblje med 86 in 97 %. V nekaterih vzorcih opazimo nadomeščanje kalcita z avtigenim kremenom, predvsem v ploščicah ehinodermov in školjčnih lupinicah.

Raziskani manganovi gomolji

Manganovi gomolji v raziskanih plasteh so koncentrične diskaste oblike ter merijo v premeru od nekaj mm do največ 12 cm, večji del pa med 2 in 5 cm. Makroskopsko se od prikamnine odlično ločijo po temnejši rjavkasti barvi in po tem, da reliefno izstopajo na izluženih površinah (sl. 4 in naslovnica revije).

Pod mikroskopom opazujemo, da imajo gomolji številne, 30 do 100 μm debele koncentrične ovoje z nagubano, stromatolitom podobno teksturo (tab. 2, sl. 3-5), kakršna je značilna tudi za recentne manganove gomolje (»cauliflower structure«, Thiel & Schneider 1988) (tab. 2, sl. 6). Rentgenske analize kažejo, da gomolje sestavljajo nizko magne-

zijeve kalcit in goethit, manganovi minerali pa so psilomelan - $\text{Mn}_5\text{O}_{10}(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2$, manganit - $\text{MnO}(\text{OH})$ in hausmannit - $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$. V sledovih so prisotni še minerali glin in kremen.

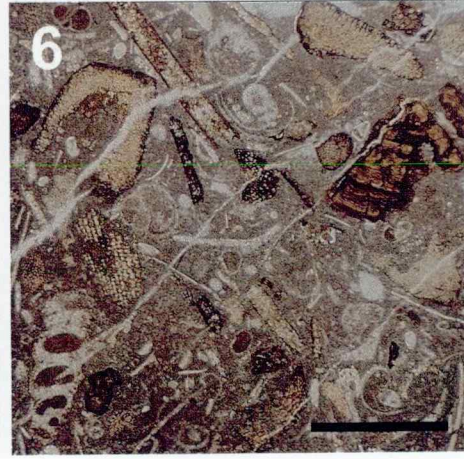
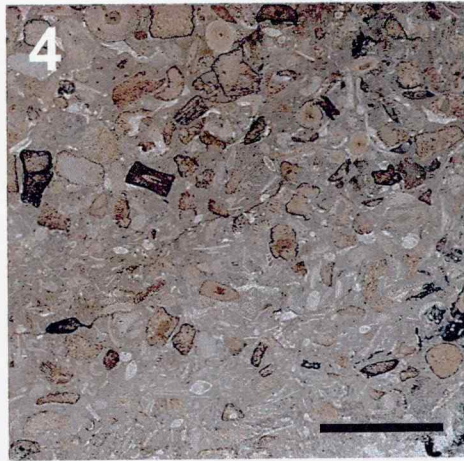
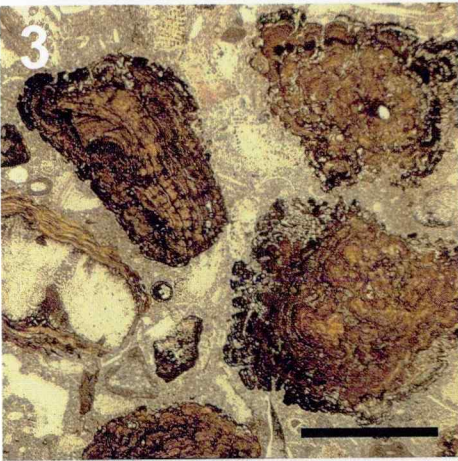
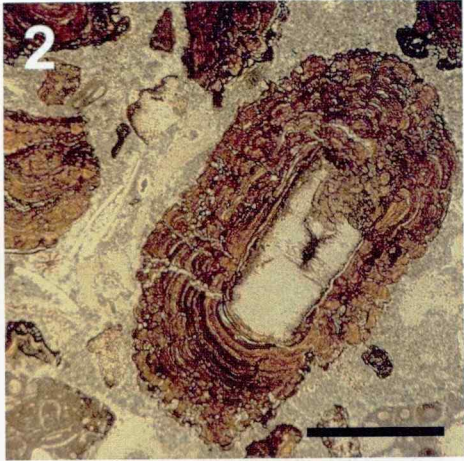
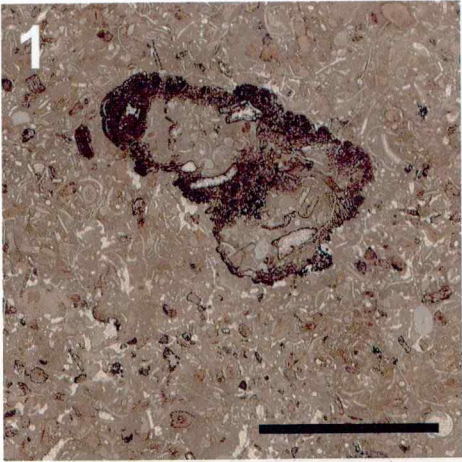
Vsebnost mangana v 12 preiskanih gomoljih je relativno nizka in niha med 0,8 in 3,5 % Mn ter 0,03 do 1,7 % Fe. Apnenec iz prikamnine vsebuje 0,04 do 0,07 % Mn, 0,01 do 0,08 % Fe in okrog 380 ppm Sr (*analize B. Ogorelec na Inštitutu za sedimentologijo Univerze v Heidelbergu, metoda atomske absorpcije*). Zaradi dokajšnjega deleža železa v nekaterih gomoljih glede na mangan, je zato pravilno, da govorimo v teh primerih o feromanganovih in ne samo o manganovih gomoljih. Izraz »feromanganovi« se uporablja tudi za recentne Fe-Mn gomolje (Halbach et al., 1988).

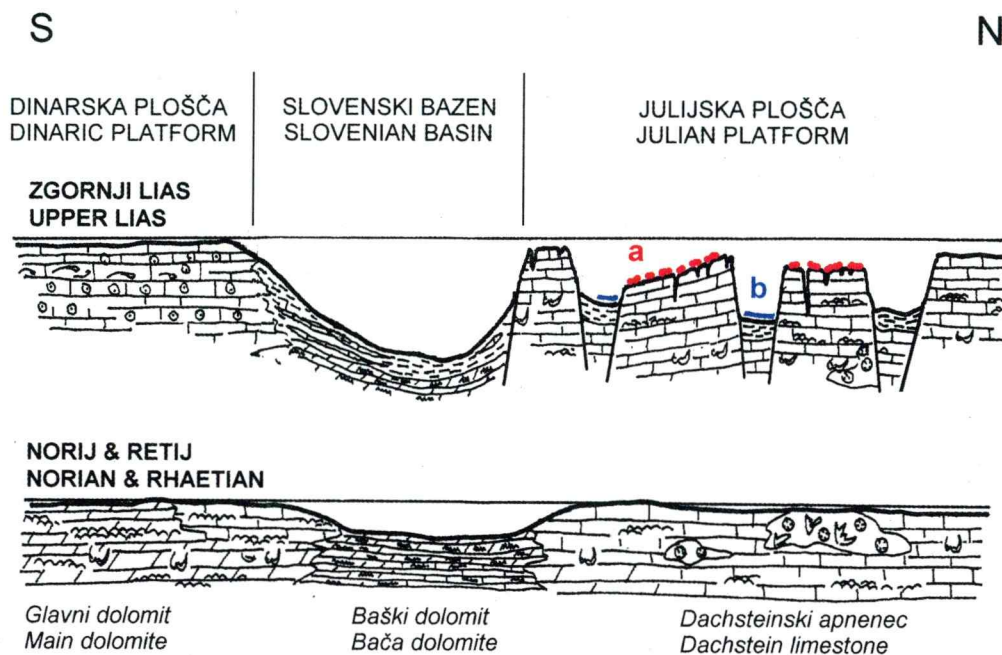
V primerjavo navajamo, da vsebujejo gomolji iz jurskega apnenca v Severnih Alpah med 0,05 in 24 % Mn ter 0,1 do 17 % Fe (Wendt, 1970; Böhm, 1992), gomolji iz enakih plasti na Siciliji pa do 40 % Mn in do 50 % Fe (Jenkyns, 1978).

Nekateri gomolji in mikrogomolji iz raziskanih plasti so brez opaznega jedra. Pri teh opazujemo koncentrično rast skorij od same sredine gomolja navzven. Pri drugih pa manganove skorje obraščajo drobce mikritnega in biomikritnega apnenca ali skelete fosilov (tab. 1, sl. 2, 3). Zgrbančeno teksturo skorij so avtorji prvotno tolmačili z dehidracijo goethita in njegovim prehodom v hematit v času diagenetskih procesov, kar povzroča redukcijo volumna gomoljev (Jürgen, 1969; Mangini, 1988). Novejše

Tabla 1 - Table 1

- | | |
|---|--|
| 1 | Manjši manganov gomolj v biomikritnem apnencu. Smaller manganese nodule in biomicritic limestone št./Coll. No.: GeoZS 63432. |
| 2 | Manganove skorje obraščajo ploščico ehinoderma. Manganese encrustation of echinoid plate. Ravni Laz pri Bovcu. Merilo/scale bar 1 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 57782. |
| 3 | Manganovi mikrogomolji v biomikritnem apnencu. Mn-micronodules in biomicritic packstone. Ravni Laz pri Bovcu. Merilo/scale bar 1 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 57782. |
| 4 | Krinoidni apnenec. Ploščice ehinodermov so obdane z manganovimi ovojmi. Crinoidal packstone. Echinoid plates with Mn incrustations. Dolina triglavskih jezer. Merilo/scale bar 2 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42537. |
| 5 | Biomikritni apnenec s številnimi ploščicami ehinodermov, drobci školjčnih lupin, foraminifer in juvenilnih amonitov. Biomicritic packstone with echinoid plates, shell debris, foraminifers and juvenile ammonites. Dolina triglavskih jezer. Merilo/scale bar 2 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42540. |
| 6 | Manganovi mikrogomolji v biomikritnem apnencu. Mn-micronodules in biomicritic wackestone. Jezero v Lužnici. Merilo/scale bar 1 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42543. |





Sl. 6. Paleogeografske razmere v zahodni Sloveniji v času zgornjega triasa in spodnje jure z nakazanim položajem nastanka manganovih gomoljev (a) in manganove rude (b).

Fig. 6. Paleogeographic situation in the western part of Slovenia in the time-span of Upper Triassic to Lower Jurassic. Superimposed origin of Mn-nodules (a) and Mn ore-mineralisation (b) is indicated.

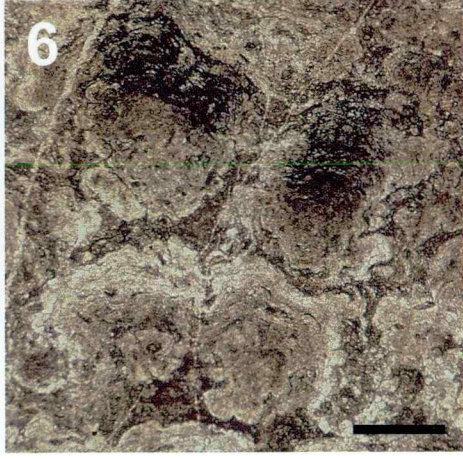
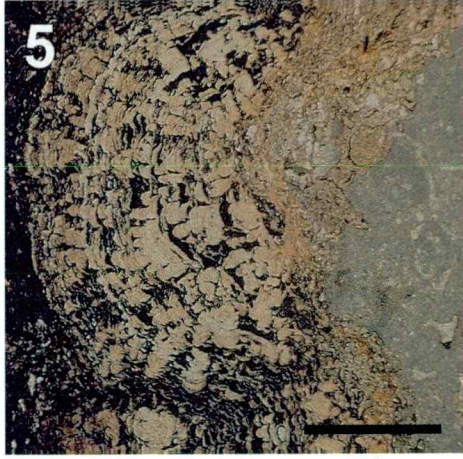
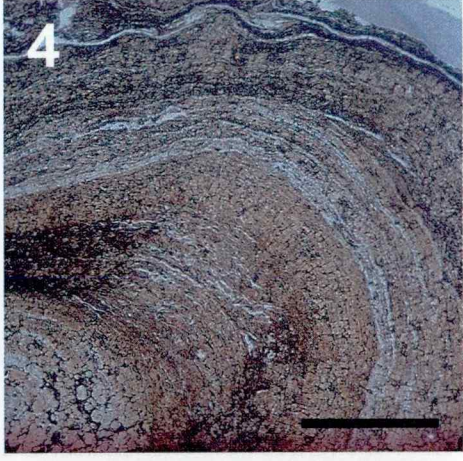
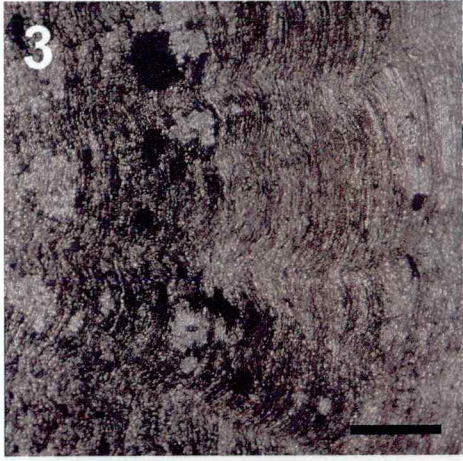
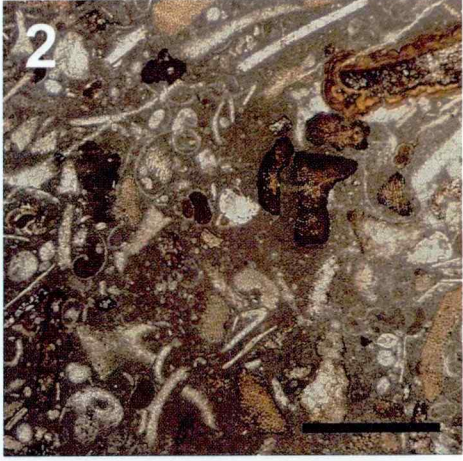
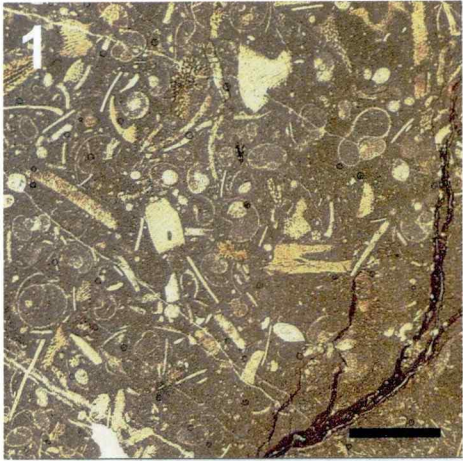
raziskave pa govore, da je zgubana struktura že primarna. To pripisujejo raziskovalci aktivnosti bakterij in drugih kemolitotrofnih organizmov v procesu nastajanja gomoljev (Monty, 1973; Wendt, 1974; Thiel & Schneider, 1988). Monty imenuje zato te gomolje kar »oceanski manganovi stromatoliti«.

Recentni manganovi gomolji

Pojav manganovih oziroma feromanganovih gomoljev so prvič zasledili ob priliki raziskovalnega križarjenja z ladjo H.M.S. Challenger v letih 1872-76, ki je obplula vse oceane razen Arktike, in sicer v Tihem oceanu. Kasneje, ob raziskavah morskega

Tabla 2 – Table 2

- 1 Biomikritni apnenec z juvenilnimi amoniti in ehinodermi. Biomicritic packstone with juvenile ammonites and echinoids. Dolina triglavskih jezer. Merilo/scale bar 2 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42542.
- 2 Biomikritni packstone z manganovimi mikrogomolji. Biomicritic packstone with Mn-micronodules. Dolina triglavskih jezer. Merilo/scale bar 1 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42536.
- 3 Del Fe-Mn gomolja z drobno »stromatolitno« laminacijo. Črno so polja limonitiziranega pirita. Detajl s slike 3. Part of ferromanganese nodule with »stromatolithic« structure. Black spots belong to limonitised pyrite. Detail from fig. 3. Koritnica pri Bovcu. Merilo/scale bar 2 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 51332.
- 4-5 Detajl Fe-Mn gomolja s conarno »stromatolitno« teksturo. Jedro gomolja je mikritni/belongs to micritic limestone. Jezero v Lužnici. Merilo/scale bar 1 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42531.
- 6 Tangencialni presek gomolja s slik 4 in 5 z »ohrovtovo« teksturo. Tangential cut of the nodule from figs. 4 and 5, »cauliflower structure«. Merilo/scale bar 2 mm, zbrusek št./Coll. No.: GeoZS 42533.



dna z ladjo Valdivia v letih 1898-99, so jih našli tudi v Atlantskem oceanu (Halbach et al., 1988).

Dolga desetletja so ti gomolji veljali bolj kot mineraloška posebnost, dokler ni leta 1965 Mero zbral številne, do tedaj znane podatke o regionalni razprostranjenosti recentnih železovomanganovih gomoljev v oceanih. Zaradi vsebnosti nekaterih kovin, kot Cu, Ni in Co so ti gomolji v nekaterih predelih oceanov postali zanimivi kot potencialni vir naštetih metalov v bodočnosti. Zaradi mangana samega gomolji seveda niso zanimivi, saj so svetovne zaloge tega na kopnem tako velike (Nova Kaledonija, Kuba, Kanada, Rusija), da morsko »rudarjenje« s stališča mangana sploh ni perspektivno.

V zadnjih desetletjih so bila izvedena številna sistematična raziskovalna križarjenja ter študije nastanka železovomanganovih gomoljev, ki naj bi posredovala pomembne podatke, predvsem o količini gomoljev na oceanskem dnu ter o njihovi kemični in mineraloški sestavi (Bonatti & Nayudu, 1965; Ahrens et al., 1967; Cronan & Tooms, 1969; Bonatti et al., 1971; Sorem & Fewkes, 1979; Bender, 1972; Stoffers et al., 1984; Ingri, 1985; Müller et al., 1988; Halbach et al., 1988; Bolton et al., 1988). Dodelane so bile tudi raznovrstne tehnologije, kako čimbolj enostavno in najceneje spraviti manganove gomolje z morskega dna na ladje (»deep ocean mining«), od sistemov »grabljenja« do »podvodnega sesanja«, vendar pa so vsi ti projekti trenutno zamrli in zaradi visoke cene zbiranja gomoljev čakajo na ugodnejše ekonomske razmere v svetu.

Polimetalni železovomanganovi gomolji se na dnu oceanov pojavljajo večji del v globinah med 4 in 6 km, pod tako imenovano CCD mejo (carbonate compensation depth), predvsem v ekvatorialnem pasu in v severnem delu Tihega oceana, južno od Havajev, v manjšem obsegu pa tudi v Atlantskem in Indijskem oceanu. Večji del se gomolji javljajo kot samostojne, nekaj do 15 cm velike tvorbe, večkrat pa tudi kot mikrogomolji mm dimenzij (Halbach & Puteanus, 1988). Številna območja v oceanih vsebujejo tudi do 10 kg gomoljev na m² oziroma 10³ ton/km² (Bernhard & Blissenbach, 1988). Redkeje se mangan pojavlja tudi v tankih skorjah na morskem dnu, to je predvsem tam kjer je sedimentacija odsotna (podvodni platoi).

Kemično razmerje ekonomsko zanimivih prvin v poprečnih gomoljih je sledeče - Mn:Ni:Cu:Co je 125:7:6:1, pri čemer niha delež Mn med 25 in 45 %, Fe med 5-8 %, Ni+Cu 1-2 % ter Co do 0,3 %. Razmerje Mn/Fe je v povprečju 3-5 (Halbach & Puteanus, 1988; Friedrich et al., 1988).

Recentni železovomanganovi gomolji nastajajo na morskem dnu kot produkt diagenetskih in hidrogenetskih procesov. Zaradi menjavanja kristalnega in amorfne materiala imajo gomolji zapleteno sestavo in kažejo skorjasto kolumnarno, stromatolitom podobno teksturo (»struktura ohrovt«, Thiel & Schneider, 1988). Gomolje sestavljajo avtigen, terigen, vulkanski in biogen material. Pri samem nastajanju oziroma rasti gomoljev igrajo pomembno vlogo Mn/Fe razmerje v pornih raztopinah (morju) ter delež organske snovi. Slednja vpliva na delež bakterij v sedimentu, ki sodelujejo pri izločanju manganovih mineralov, 4 do 10 Å manganatov in todorokita (Buser & Grütter, 1957; Giovanoli & Arrhenius, 1988). Večji del imajo manganovi gomolji diskasto ali »krompirjasto obliko« in so zelo porozni. Poroznost lahko doseže tudi do 80 % gomolja.

Sama rast gomoljev ponavadi pričinja z obraščanjem nekega nukleusa. To je lahko mikrozrno kremenca, vulkansko steklo ali detritično zrno. Večkrat manganove skorje obraščajo tudi drobce ali cele fosile, predvsem ploščice ehinodermov, školjčne lupine, amonite in foraminifere ali pa tudi večje kose že litificiranega apnenca iz okolja, kjer prihaja do manganove mineralizacije (območja »hard-ground«).

Sediment, na površini katerega »rastejo« gomolji, je radiolarijska glina ali karbonatno blato. Rast gomoljev je zelo počasna. Raziskovalci jo ocenjujejo na 1-4 mm/milijon let v glinasti osnovi in na 3.6 mm/10⁶y v karbonatnem blatu (Müller & Mangini, 1980; Mangini, 1988), izjemoma v nekaterih ekvatorialnih predelih pa tudi do 25 mm/milijon let. Ko matični sediment izgubi poltekočo konsistenco, tako da je pretok pornih raztopin močno zmanjšan in upočasnen, gomolji prenehajo rasti. Ko so prekriti z nekaj do 20 cm novega sedimenta, oziroma ko preide gomolj iz oksidacijskega v redukcijsko okolje, se prično raztapljati in Mn se seli nazaj proti površini sedimenta, medtem, ko železo in ostali metali ostanejo v sedi-

mentu. Tako pride do cikličnega kroženja Mn- ionov, izločanja manganovih mineralov na površini sedimenta in do njihovega raztapljanja pod površjem (Lynn & Bonatti, 1965; Mangini, 1988).

Diskusija in zaključki

Če strnemo ugotovitve terenskih in laboratorijskih raziskav železovomanganovih gomoljev in manganovih plasti iz slovenskega dela Julijskih Alp in Karavank, ugotavljamo, da so zgornjeliasni apnenci pelegičnega razvoja, v katerih se ti pojavljajo, na več lokalnostih.

Gomolji se pojavljajo v različnih oblikah, največkrat kot veliki, nekaj do 12 cm veliki primerki diskaste oblike, mestoma pa tudi kot manj kot 2 mm veliki mikrogomolji ter inkrustacije fosilnih drobcev, predvsem ploščic ehinodermov. V njihovi mineralni sestavi nastopajo piroluzit, psilomelan, manganit, todorokit in hausmannit. Delež Mn v raziskanih vzorcih niha med 0,8 in 3,5 %, delež Fe pa doseže do 1,7 % Fe. V nekaterih gomoljih železo nad manganom tudi prevladuje.

Spodnjeljurski apnenci, v katerih se pojavljajo železovomanganovi gomolji, kažejo sličen mikrofacies kot enaki apnenci z Mn-mineralizacijo v Severnih Alpah.

Na Mangartu in na Begunjsčici nastopa manganovo orudjenje v tanjši plasti znotraj paketa skrilavih glinovcev in lapornatih apnencev. Delež MnO v rudi znaša 45 %.

Zanimivo vprašanje, ki si ga danes zastavljajo raziskovalci, je okolje nastanka železovomanganovih gomoljev in zakaj se ti pojavljajo na prostoru Tetide le v juri? Sicer so podobni nodularni rdeči pelagični apnenci znani iz kambrijskega obdobja v Španiji, devonski nodularni in cefalopodni apnenci (»griotte«) iz Francije ter srednjetriasni amonitni in kondenzirani apnenci iz Alp in Notranjih Dinaridov, vendar so železovomanganovi gomolji razviti le v jurskih apnencih (Bernouilli & Jenkyns, 1974; Jenkyns, 1978). Verjetno so bile na prostoru zahodne Tetide v tem obdobju posebne razmere, v katerih so bili združeni tako paleogeografski, geokemični in diagenetski parametri, da so se gomolji ohranili.

Prvotno so menili, da je bilo okolje nastanka jurskih apnencev, v katerih se pojavljajo manganovi gomolji, globlje morje. Novejše

raziskave (Jenkyns, 1970, 1974; Wendt, 1974) pa zagovarjajo tudi mnogo manjše globine morja, tudi le do samo nekaj deset ali sto metrov. To povezujejo z ugotovitvami, da se med plastmi tipa »amonitico rosso« pojavljajo občasno stromatolitne plasti, pa tudi dejstvo, da leže liasni rdeči apnenci običajno tik nad svetlimi dachsteinskimi apnenci.

Manganovi gomolji so na prostoru Tetide redno vezani na stratigrafsko kondenzirane plasti, katere kažejo znake izluževanja in »hardgrounda«. Taka območja z brez ali z zelo pičlo sedimentacijo so bili podvodni platoji, ki so bili ob prelomih potopljeni različno globoko, včasih le nekoliko.

Na sliki 6 je shematsko prikazan paleogeografski razvoj Julijske in Dinarske karbonatne platforme z vmesnim Slovenskim bazenom in predviden položaj nastanka manganovih gomoljev ter Mn-orudjenja. Medtem, ko naj bi na podvodnih platojih nastajali manganovi gomolji (a), ki so predmet tega članka, pa je v vmesnih globljih jarkih prišlo do manganskega plastovitega orudjenja (b), kakršnega poznamo z Mangarta in z Begunjsčice.

Zakaj so gomolji danes sploh ohranjeni? Znano je, da se recentni železovomanganovi gomolji pojavljajo le na oceanskem dnu. Ko so prekriti s tanjšo plastjo sedimenta, pride do njihovega raztapljanja in do ciklične migracije manganovih ionov, kateri se ponovno vgrajujejo v nove gomolje na meji oksidirani sediment/voda (Lynn & Bonatti, 1965). Ohranjeni gomolji v apnencu zato z verjetnostjo kažejo, da je prišlo po njihovem nastanku do relativno hitrih fizikalno-kemičnih sprememb v sedimentu, ki so preprečile njihovo raztapljanje že v času zgodnje diageneze.

Zahvala

Avtorji se lepo zahvaljujemo prof. Simonu Pircu za koristne sugestije pri nastanku članka in njegov prevod v angleški jezik. Zahvala velja tudi Andreju Stoparju za izdelavo mikroskopskih preparatov, Mladenu Štumergarju za pripravo rentgenskih preparatov, Stanetu Zakrajšku in Bernardi Bole pa za računalniško obdelavo slik in tehnično pomoč pri končni verziji članka. Raziskave so del programa P1-0025/215 (Sedimento-

logija in mineralne surovine), ki ga financira Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije.

Manganese nodules in Jurassic limestone of the Southern Alps in Slovenia

Introduction

One of the stratigraphic and sedimentologic peculiarities of the Slovenian part of the Southern Alps are reddish limestones of Jurassic age in which manganese nodules occur. These beds outcrop at several localities (fig. 1), largely with Mn-nodules (Buser, 1986; Jurkovšek, 1987), and in places with layered and vein type manganese mineralization, as on Mt. Mangart (Jurkovšek et al., 1990; Šmuc, 2005) and Begunjščica (Teller, 1989; Buser, 1980). In Julian Alps beds with Mn-nodules were found in the Valley of Triglav lakes, on southern slopes of Bavski Gamsovec, at the lake in Lužnica, in the Slatenik brook by Čezsoča, and in the surroundings of Bovec on southern slopes of Mt. Rombon and in the Koritnica valley.

In the alpine region the beds and formations with manganese mineralizations are known as "ammonitico rosso" and "Knollen-Kalke" welche were during Jurassic of considerable extension in the Mediterranean region of Tethys, from Sicily to Northern Limestone Alps and Hungary (Jenkyns, 1970, 1971, 1978; Wendt, 1970; Jürgen, 1969; German, 1971; Vörös, 1991; Haas, 2001). On figure 2 are shown localities of outcropping Jurassic beds that contain Mn nodules in the Mediterranean region (Jenkyns, 1970) with localities in the Slovene Southern Alps added. Their genesis is explained as a product of reduced sedimentation of the "hard ground" type.

In our investigations special attention was paid to Mn nodules in the Valley of the Triglav lakes, in Lužnica near Mt. Krn, in the Slatenik brook on the northern slope of Mt. Polovnik, and in the surroundings of Bovec (fig. 1).

The aim of this investigation was to establish, along with the basic petrographical and mineralogical characteristics of Mn-nodules, and the facies of surrounding rocks, especially their diagenetic characteristics

and geochemistry with respect to the recent Mn concretions in oceans.

Stratigraphic position of beds containing manganese nodules

At the end of Middle Lias in the wider region of Southern Alps the formerly stable and unique Julian carbonate platform disintegrated (Buser, 1987). On this platform during the Upper Triassic shallow limestones of the Lofer development were deposited, and during Lower and Middle Liasic biomicritic, biosparitic and oosparitic limestones. On carbonate blocks which were uplifted above the sea level intensive karstification of limestone began. During this event the large part of the Lower and Middle Lias limestone was chemically corroded by solution cavities. Therefore this limestone is preserved only in the surroundings of Bovec, Krn and Mangart. Elsewhere the considered Upper Lias limestone which contains Mn nodules immediately overlies the Upper Triassic Dachstein limestone.

On the subsided carbonate blocks condensed sedimentation of reddish biomicritic limestones took place. Deepening of the carbonate platform was a global event that most probably occurred everywhere at the same time. On Mt. Begunjščica ammonites were found that place this event in Upper Lias, in Toarcian.

In the following important localities of manganese nodules are briefly described:

The Triglav lakes valley. The red Upper Lias Toarcian limestones overlie Dachstein limestone in the Lofer development. Jurassic beds begin with red, largely crinoidal limestone with intercalated micritic limestone containing numerous bivalves and filaments. Approximately 40 cm above contact occur in crinoidal limestone the manganese nodules that display concentric structure. They can be observed along the mountain path north of the alpine hut at the Triglav lakes. Thickness of the Mn-nodules horizon attains 3 metres. Upward follows nodular limestone of the »ammonitico rosso« type containing numerous not yet determined ammonites. Above this limestone lies the Dogger-Lower Malm radiolarian horizon, and above it a package of Tithonian-Berriasian limestone with calpionellas (the »biancone« beds).

The Lake in Lužnica. At the lake in Lužnica southeast of Krn occur in Lower Lias oolitic limestone up to 10 metres deep and 30 cm wide fissures that are filled in the form of sedimentary dikes by crinoidal limestone and variegated limestone breccias. Within them appears a thin bed of micritic limestone with manganese nodules and irregular manganese crusts.

Ravni Laz. At Ravni Laz northeast of Bovec occurs above the white Lower Liassic biosparitic limestone around 2 m of red crinoidal-micritic limestone with numerous filaments and with manganese mineralization.

Koritnica. In the Koritnica valley below Kluže, east of Bovec, in rocks along the water above the Lower Liassic oolitic limestones the Toarcian micritic limestone with filaments can be observed. In it occur rare, up to 5 cm thick nodules of greyish brown colour (fig. 3). A single chemically examined nodule contains 2.1 % Fe and only 0.3 % Mn, so in this specific case we have matter with ferromanganese nodules.

Slatenik. In the Slatenik ravine at Čezsoča in northern slope of Mt. Polovnik occurs a several decimetres to 2 m thick horizon of rosy limestone with extremely beautiful manganese nodules, up to 12 cm across, in places touching each other (fig. 4). This limestone overlies in stratigraphic hiatus conformingly the light Lower Liassic oolitic limestone. Laterally it is overlain by reddish Upper Cretaceous marly limestones with globotruncanas (*»scaglia«*) or by flysch beds.

Mt. Bavški Gamsovec. On southern slope of Bavški Gamsovec, north of the Luknja pass, are found at the mountainous path in a several m² sized rock of reddish Toarcian limestone up to 5 cm large black-brown manganese nodules.

Mt. Mangart. Ferromanganese nodules on Mangart were examined in a 30 cm thick bed of manganese ore that occurs within a 15 metres thick carbonate-clastic succession on the Mangart pass (fig. 5). This package appears directly on the shallow-water biomicritic and oolitic Lias limestone. Between crinoid limestone and marly limestone with radiolarians occur manganese shale, radiolarite and mudstone. These beds are colored black by manganese oxides pyrolusite, cryptomelane and todorokite. The MnO grade of the examined sample is 45 %, of FeO 8 %, the rest accounted by quartz (ca

15 %) and clay minerals. The nodules on Mt. Mangart measure 2-3 cm across, and they are intensely silicified.

Mt. Begunjščica. Toarcian Jurassic beds in southern slopes of Begunjščica in deep marine facies occur above stratigraphic hiatus on Upper Triassic coral-stromatopore limestone. The gap is indicated by neptunian dikes in the Upper Triassic limestone. The dikes are filled by variegated Jurassic breccia or crinoidal limestones. Jurassic beds consist of red to greyish nodular limestone of the *»ammonitico rosso«* type. Above these follow grey platy limestones with chert. In the lower part of red limestones occurs a bed of shaly mudstone mineralized with manganese ore. The ore contained even to 60 % manganese. In rare places in the limestone also spheric manganese nodules are found. In limestones below and above the ore characteristic Toarcian ammonites were found. Ammonites indicate the emersion, and occurrence of nodular limestones with manganese nodules was started in Upper Lias, in Toarcian.

Lithology and microfacies

Below the Upper Liassic reddish limestone with Mn-nodules a several hundred meters thick package of Upper Triassic Dachstein limestone or Lower to Middle Liassic limestone. The beds were deposited in a shallow open shelf with temporary intertidal conditions, and display all characteristics of the Lofar development (Buser, 1986, 1987; Ogorelec & Buser, 1991). According to its structure, the limestone from the immediate base is as intrapelmicrite with numerous thin dessication pores and agglomerations of non-skeletal algae.

Typical for Jurassic beds of the condensed facies is the reddish color of rock which varies from light orange red to dark brown red. According to structure the limestone is attributed to biomicrite of the wackestone-packstone type. The matrix of the rock consists of dense micrite of allochems only fossils are present. Most frequent are fragments of echinoderms, less abundant are pelecypods (thin walled shells), microgastropods and foraminifers, and in traces juvenile ammonites and calcitized radiolarians (tab. 1, figs. 1, 4-6; tab. 2, figs. 1, 2).

Crinoid plates are locally so abundant that the limestone can be named "crinoidal". The energy index of limestone is low to very low. The degree of deposition was low which permitted accumulation of the described organic skeletons.

The reddish color of limestone is due to the admixture of iron and manganese oxides. They occur with clay minerals as pigment in the matrix, more concentrated are in numerous stylolitic sutures. The carbonate content in the investigated limestone varies between 86 and 97%. In certain samples substitution of calcite by authigenic quartz can be observed, mostly calcite from echinoderm plates and pelecypod valves.

Manganese nodules

Manganese nodules are of concentric shape, somewhat flattened, measuring several mm to 12 cm in diameter, and mostly between 3 and 5 cm. They can be distinguished macroscopically from the encasing rock by their darker brownish color, and by their positive relief on weathered surfaces (fig. 4).

Under microscope the nodules display numerous, 10 to 30 μm thick concentric envelopes with stromatolitic structure (tab. 2, figs. 3-5) which is typical also for recent manganese nodules ("cauliflower structure", Thiel & Schneider, 1988). X-ray and chemical analyses indicate among the components in nodules low magnesium calcite and goethite, and manganese minerals psilomelane, manganite and hausmannite. In traces occur clay minerals and quartz.

Manganese content in the 12 examined nodules is relatively low, and varies between 0,82 and 3,45% Mn and 0,03 to 1,7 % Fe, whereas the limestone of the enclosing rock contains between 0,04 and 0,07 % Mn and 0,01 to 0,08 % Fe. In cases, where Fe is prevailing over manganese, we can use the terminus ferromanganese nodules.

For comparison, the nodules from different studied localities Jurassic limestone in Northern Alps contain between 0.05 and 24% Mn and 0.1 to 17% Fe (Wendt, 1970, 1973; Böhm, 1992) and manganese nodules from equivalent beds in Sicily up to 40 % Mn and 50 % Fe (Jenkyns, 1978).

Certain nodules from investigated beds have no core. In these, concentric growth

and structure can be observed up to the center. In other nodules, however, the manganese crusts overgrow fragments of micritic and biomicritic limestone up to 1 cm in diameter (tab. 1, figs. 2, 3). Wrinkled structure of crusts was earlier explained by dehydration of goethite and its transition to hematite during diagenetic processes, which resulted into a reduction of volume (e.g. Jürgen, 1969; Mangini, 1988). Recent studies indicate the primary character of the wrinkled structure. It is attributed by researchers to the activity of bacteria and other chemolithotrophic organisms during the process of genesis of nodules (Monty, 1973; Wendt, 1974; Thiel & Schneider, 1988). Monty refers these nodules as "oceanic manganese stromatolites".

Discussion and Conclusions

The manganese nodules from the study area of the Slovenian part of Julian Alps occur in Upper Lias biomicritic reddish limestones of pelagic development. They are often associated with condensed beds overlying Dachstein limestone. They occur as up to 12 cm large specimens of discoid shape, and in places also as up to 2 mm large micronodules and incrustations of fossil fragments, especially plates of echinodids. Their mineral composition comprises pyrolusite, psilomelane, manganite, todorokite and hausmannite. The Mn contents in examined samples varies between 0.8 and 3.5 %, while that of Fe attains at most 1.7 %. In certain nodules iron predominates above manganese.

On Mts. Mangart and Begunjščica manganese ore occurs in a thinner layer within a package of shales and marly limestones. MnO contents in ore from Mangartu averages 45 %, and on Begunjščica up to 60 %.

Middle Jurassic limestones with ferromanganese nodules are of a similar microfacies as analogous limestones with Mn-mineralisation in Northern Alps.

The interesting question posed at present by researchers concerns the environment of forming of the ferromanganese nodules, and farther, why they appear in the Tethyan realm only in the Jurassic? Otherwise are similar nodular red pelagic limestones known also from the Cambrian times of Spain, Devonian nodular and cephalopod limestones (>griot-

te») from France, and Middle Triassic ammonitic and condensed limestones from the Alps and Internal Dinarides, but the ferromanganese nodules are developed in Jurassic limestones only (Bernouilli & Jenkyns, 1974; Jenkyns, 1978). Most probably in the realm of the western Tethys at this time special conditions existed in which specific paleogeographic, geochemical and diagenetic parameters made possible preservation of the nodules.

Manganese nodules are in the Tethyan region regularly associated with stratigraphically condensed beds with indications of leaching and »hard ground«. Such areas without or with very modest sedimentation were submarine plateaus that were submerged along faults to various depths, at times not very deep. Figure 6 shows schematically the paleogeographic evolution of Julian and Dinaric carbonate platforms with the intermediate Slovenian basin, and supposed position of formation of manganese nodules and Mn ore. While on submarine plateaus manganese nodules (a) formed, the subject of this paper, whereas in intermediate deeper ditches the layered manganese ores formed (b), as known from Mangart and Begunjšica.

Literatura – References

- Ahrens, L.H., Willis, J.P. & Oosthuizen, M. 1967: Further observations on the composition of manganese nodules, with particular reference to some of the rarer elements. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2169-2180, New York.
- Babić, Lj. 1980/81: The origin of »Krn breccia« and the role of the Krn area in the Upper Triassic and Jurassic history of the Julian Alps. - *Vesnik Zavoda za geol. i geof. istaž. A - Geologija*, 38/39, 59-88, Beograd.
- Bender, M.L. 1972: Manganese nodules. In: R.W. Fairbridge (ed.) - *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. - Dowden, Hutchinson & Ross Inc., 673-677.
- Bernhard, H.H. & Blissenbach, E. 1988: Economic Importance. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 4-9, Stuttgart.
- Bernouilli, D. & Jenkyns, H.C. 1974: Alpine, Mediterranean and Central Atlantic Mesozoic facies in relation to the early evolution of the Tethys. In: R.H. Dott & R.H. Shaver (eds.) - *Modern and Ancient Geosynclinal Sedimentation*. - Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Publ. 19, 129-160, Tulsa.
- Bonatti, E. & Nayudu, J.R. 1965: The origin of manganese modules on the ocean floor. - *Amer. J. Science*, 263, 17-39, Washington.
- Böhm, F. 1992: Mikrofazies und Ablagerungsmilien des Lias und Dogger der Nordöstlichen Kalkalpen. - *Erlanger geol. Abh.*, 121, 57-217, Erlangen.
- Böhm, F., Ebli, O., Krystin, L., Lobitzer, H., Rakus, M. & Siblik, M. 1999: Fauna, Stratigraphy and Depositional Environment of the Hettangian-Sinemurian (Early Jurassic) of Adnet (Salzburg, Austria). - *Abh. Geol. B.-A.*, 56/2, 143-271, Wien.
- Bolton, B.R., Exon, N.F., Ostwald, J. & Kudrass, H.R. 1988: Geochemistry of ferromanganese crusts and nodules from the South Tasman Rise, Southeast of Australia. - *Marine Geol.* 84, 53-80, Amsterdam.
- Buser, S. 1986: Tolmač listov Tolmin in Videm (Udine), OGK 1:100.000, 1-103, Beograd.
- Buser, S. 1987: Development of the Dinaric and the Julian carbonate platforms and of the intermediate Slovenian Basin - *Mem. Soc. Geol. It.*, 40, 1989 313-320, Roma.
- Buser, S. 1980: Tolmač lista Celovec (Klagenfurt), OGK 1:100.000, 1-62, Beograd.
- Buser, W. & Grüter, A. 1957: Untersuchungen an Mangansedimenten. - *Chimia*, 11, 132-133.
- Cronan, D.S. & Tooms, J.S. 1969: The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Ocean - *Deep Sea Res.*, 16, 335-359.
- Cronan, D.S., Galacz, A., Mindszenty, A., Moorby, S.A. & Polgáry, M. 1991: Tethyan ferromanganese oxide deposits from Jurassic rocks in Hungary. - *Jour. Geol. Soc. London*, 148, 655-668, London.
- Germann, K. 1971: Mangan-Eisen-führende Knollen und Krusten in jurassischen Rotkalken der Nördlichen Kalkalpen. - *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 3, 133-156, Stuttgart.
- Grimšičar, A. 1962: *Geologija Doline triglavskih jezer*. - *Varstvo narave*, 1, Ljubljana.
- Giovanoli, R. & Arrhenius, G. 1988: Structural Chemistry of Marine Manganese and Iron Minerals and Synthetic Model Compounds. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 20-36, Stuttgart.
- Hass, J. 2001: Pelso Mega-Unit. Deep pelagic sediment deposition in the Toarcian - Late Jurassic interval. In: J. Haas (ed.) - *Geology of Hungary*. - *Hung. Acad. Sci.*, 61-64, Budapest.
- Halbach, P., Friedrich, G. & von Stackelberg, U. (eds.) 1988: *The manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 254 p. Stuttgart.
- Halbach, P. & Puteanus, D. 1988: Distribution of Ferromanganese Deposits. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 10-16, Stuttgart.
- Heim, A. 1924: Ueber submarine Denudation und chemische Sedimente. - *Geol. Rundschau*, 15, 1-47, Stuttgart.
- Hein, J.R. & Koski, R.A. 1987: Bacterially mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan Complex, California Coast Ranges. - *Geology*, 15, 722-726, Boulder.
- Ingri, J. 1985: Geochemistry of ferromanganese concretions in the Barents Sea. - *Marine Geol.*, 67, 101-119, Amsterdam.
- Jenkyns, H.C. 1970: Fossil Manganese Nodules from the West Sicilian Jurassic. - *Eclogae geol. Helv.*, 63/3, 741-774, Basel.

Jenkyns, H.C. 1971: Speculations on the Genesis of Crinoidal Limestones in the Tethyan Jurassic. - *Geol. Rundschau*, 60/2, 471-488, Stuttgart.

Jenkyns, H.C. 1974: Origin of red nodular limestones (Ammonitico Rosso, Knollenkalke) in the Mediterranean Jurassic: a diagenetic model. In: Hsü K.J. & H.C. Jenkyns (eds.) - *Pelagic Sediments: on land and under the sea*. - Spec. Publ. Int. Ass. Sediment., 1, 249-271, Oxford.

Jenkyns, H.C. 1978: Triassic-Jurassic red, grey and white limestone, manganese nodules, pelagic "oolites" and cherts from the Tethyan region. In: H.G. Reading (ed.) - *Sedimentary Environments and Facies*. - Blackwell Sci. Publ., 355-361, Oxford.

Jürgen, H. 1969: Sedimentologie des Lias der Berchtesgadener Kalkalpen. - *Geol. Rundschau*, 58, 464-501, Stuttgart.

Jurkovšek, B. 1987: Tolmač listov Beljak in Ponteba, OGK 1:100.000, 1-58, Beograd.

Jurkovšek, B., Šribar, L., Ogorelec, B. & Kolar-Jurkovšek, T. 1990: Pelagic Jurassic and Cretaceous beds in the western part of the Julian Alps. - *Geologija*, 31/32, 285-328, Ljubljana.

Krainer, K., Mostler, H. & Haditsch, J.G. 1994: Jurassische Beckenbildung in den Nördlichen Kalkalpen bei Lofer (Salzburg) unter besonderer Berücksichtigung der Manganerz-Genese. - *Abh. Geol. B.-A.*, 50, 257-293, Wien.

Kuščer, D., Grad, K., Nosan, A. & Ogorelec, B. 1974: Geološka zgradba Soške doline med Bovcem in Kobaridom. - *Geologija*, 17, 425-476, Ljubljana.

Lynn, D.C., Bonatti, E. 1965: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. - *Marine Geology*, 3, 457-474, Amsterdam.

Mangini, A. 1988: Growth Rates of Manganese Nodules and Crusts. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 142-150, Stuttgart.

Mero, J.L. 1965: The mineral resources of the Sea. - Elsevier, 312 p., Amsterdam.

Mihajlović, M. & Ramovš, A. 1965: Liadna cefalopodna favna na Begunjščici v Karavankah. - *Razp. IV. Razr. SAZU*, 8, Ljubljana.

Monty, C. 1973: Les nodules de manganèse sont des stromatolithes océaniques. - *C.R. Acad. Sci. Paris, Série D*, 276, 3285-3288, Paris.

Müller, P.J. & Mangini, A. 1980: Organic carbon decomposition rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I. Organic carbon preservation. - *Deep-Sea Res.*, 26/A, 1347-1362, Washington.

Müller, P.J., Hartmann, M. & Suess, E. 1988: The Environment of Manganese Nodules. The Chemical Environment of Pelagic Sediments. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 70-89, Stuttgart.

Mindszenty, A., Galacz, A., Dodony, I. & Cronan, D.S. 1986: Paleoenvironmental Significance of Ferromanganese Oxide Concretions from the Hungarian Jurassic. - *Chem. Erde* 45, 177-190, Jena.

Monty, C. 1973: Les nodules de manganèse sont des stromatolithes océaniques. - *C.r. hebdomadaire Acad. Sci.* 276, 3285-3288, Paris.

Ogorelec, B. 1970: Kredni fliš Gornjega Posočja. - *Arhiv NTF, Odsek za geologijo, Univ. Ljubljana* (diplomsko delo), 62 p., Ljubljana.

Ogorelec, B. & Buser, S. 1996: Dachstein Limestone from Krn in Julian Alps (Slovenia). - *Geologija*, 39, 133-157, Ljubljana.

Ramovš, A. 1985: Geološke raziskave severnih Julijskih Alp in njihov biostratigrafski razvoj. - *Jeklo in ljudje; Jeseniški zbornik*, 5, 391-428, Jesenice.

Salopek, B. 1933: O gornjoj juri u Dolini triglavskih jezera. - *Radovi JAZU* 76, 110-117, Zagreb.

Selli, R. 1963. Schema geologico delle Alpi Carniche e Giulie occidentali. - *Annali Museo Geol. Bologna, Ser. 2a*, 30, 1-136, Bologna.

Schnier, C., Maschig, G.V. & Gundlach, H. 1981: The Chemical Composition of Sea Water and Pore Water in the Manganese Nodule Area of the Central Pacific. - *Geol. Rundschau*, 70/3, 1152-1163, Stuttgart.

Sorem, R.K. & Fewkes, R.H. 1979: Manganese Nodules. Research Data and Methods of Investigation. - *IFI/Plenum Data Comp.*, 723 p., New York.

Stoffers, P., Sioulas, A., Glasby, G.P., Schmitz, W. & Mangini, A. 1984: Sediments and Micronodules in the Northern and Central Peru Basin. - *Geol. Rundschau*, 73/3, 1055-1080, Stuttgart.

Šmuc, A. 2005: Jurassic and Cretaceous stratigraphy and sedimentary evolution of the Julian Alps, NW Slovenia. - *Založba ZRC, ZRC-SAZU*, 98 p., Ljubljana.

Teller, F. 1899: Das Alter der Eisen- und Manganerz-führende Schichten im Stou- und Vigunšca an der südseite der Karawanken. - *Verh. Geol. R.A.* 24, Wien.

Thiel, H. & Schneider, J. 1988: Manganese Nodule - Organism Interactions. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 102-109, Stuttgart.

von Stackelberg, U., Marchig, V., Halbach, P. & Puteanus, D. 1988: Principles of Nodule Field Formation. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 159-166, Stuttgart.

Vörös, A. 1991: Hierlatzkalk - a Peculiar Austro-Hungarian Jurassic Facies. In: H. Lobitzer & G. Császár (eds.) - *Jubiläumsschrift 20 Jahre Geologische Zusammenarbeit Österreich - Ungarn*, Teil 1, 145-154, Wien.

Wendt, J. 1970: Stratigraphische Kondensation in triadischen und jurassischen Cephalopodenkalken der Tethys. - *N. Jahrb. Paläont. Abh.*, 135/2, 171-189, Stuttgart.

Winkler, A. 1920: Das mittlere Isonzgebiet. - *Jahr. Geol. Staatsanst.* 70/1-2, 11-124, Wien.

von Stackelberg, U., Marchig, V., Halbach, P. & Puteanus, D. 1988: Principles of Nodule Field Formation. In: P. Halbach, G. Friedrich & U. von Stackelberg (eds.) - *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. - F. Enke Verl., 159-166, Stuttgart.

Wendt, J. 1974: Encrusting organisms in deep sea manganese nodules. In: K. J. Hsü & H. G. Jenkyns (eds.) - *Pelagic sediments: on land and under the sea*. - Spec. Publ. Int. Ass. Sediment., 1, 437-447, Oxford.