

JÁN BABČAN*

DIE THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE MODELLIERUNG DER ENTSTEHUNG VON MAGNESIT IN EVAPORITEN DER WESTKARPATEN

(*Tab. 1—5*)

Kurzfassung: Durch thermodynamische Berechnungen und durch experimentelle Beglaubigung jener Reaktionen, denenzufolge gemäss ge- gewöhriger geologischer Ansichten die Entstehung von Magnesit in Evaporiten vorausgesetzt wird, wird in der Arbeit eindeutig bewiesen, dass Magnesit in Evaporitlagerstätten nicht durch metasomatische Verdrängung der ursprünglichen Karbonate (Kalzit, Dolomit) durch Magnesiumsulfat entstehen konnte. Aus den Berechnungen und den Experimenten resultiert, dass die Sulfate des Calciums und die Karbonate des Magnesiums gleichzeitig ausgeschieden werden mussten — am wahrscheinlichsten in Form von Gipsstein und Hydromagnesit, aus einem enorm an Sulfationen ange- reicherten Milieu. Mittels diagenetischer Prozesse gingen sodann die pri- mär ausgeschiedenen Minerale zur Assoziation Anhydrit—Magnesit über.

Резюме: Термодинамическими расчетами и экспериментальной проверкой реакций, по которым предполагают по настоящим геологическим мнениям образование магнезита в эвапоритах, в статье однозначно доказывается что магнезит не мог образоваться в эвапоритовых месторождениях метасомати- ческим вдавлением первоначальных карбонатов (кальцита, доломита) серно- кислым марганцем. Из расчетов и из экспериментов вытекает что сульфаты кальция и карбонаты марганца должны были выделяться одновременно, более вероятно в форме гипса и гидромагнезита из среды очень обогащенной суль- фатовыми ионами. Диагенетическими процессами прошли потом выделенные первоначально минералы в ассоциацию ангидрит — магнезит.

Das Vorkommen von Magnesit in Evaporitschichtenfolgen gehört bislang zu den theoretisch ungenügend begründeten und erörterten geologischen Erscheinungen. Angaben über das Vorkommen von Magnesit in subrezenten bis rezenten Meeressedimenten sind nahezu ein halbes Jahrhundert bekannt (W. T. Schaller — E. P. Henderson, 1932; N. M. Strachov, 1945 und weitere), jedoch wurde der Prozess der Entstehung von Magnesit in diesen Sedimenten vom physiko-chemischen Standpunkt bislang nicht derart dar- gelegt, dass er allgemein Anerkennung gefunden hätte.

Das Vorkommen von Magnesit in permischen und triassischen Evaporiten der Westkarpaten (Západné Karpaty, deshalb weiterhin nur mit ZK bezei- chnet), und zumal deren äusserst detaillierte geologische, mineralogische, petrographische und geochemische Erforschung (M. Mišík, 1962; J. Turan — L. Vančová, 1976 und weitere), brachten den Verfasser auf den Gedan- ken, theoretisch und experimentell die Entstehungsbedingungen des Magnesits zu erforschen, zumal unter den Zusammenhängen, die in Betracht kommen, bzw. die bei der Entstehung der entsprechenden Mineralassoziationen voraus- gesetzt werden.

* Univ.-Doz. Dipl.-Ing. J. Babčan, DrSc., Geologisches Institut der Naturwissen- schaftlichen Fakultät der Komenský-Universität, Zadunajská 15, 811 00 Bratislava, ČSSR.

1. Kurze geologische Charakteristik des Vorkommens von Magnesit in den Evaporiten der ZK

Den bisherigen Erkenntnissen zufolge ist Magnesit, gegebenenfalls dessen Fe-Derivate (Breunerit, Sideroplessit, Mesitin u. ä.) in den westkarpatischen Evaporitlage estätten ausschliesslich an permische und triassische Gebilde gebunden, in welchen er meist mit Anhydrit assoziiert, häufig mit Dolomit, in geringerem Masse mit Gipsstein und Halit.

Vom Standpunkt der Genese des Magnesits in Evaporiten ist wichtig, dass hier der Magnesit hauptsächlich in Form von individuellen, in der Grundmasse unregelmässig verstreuten Körnern vorkommt. Nur vereinzelt konzentrieren sich Magnesitkörner zu unregelmässigen Anhäufungen. Neben den idiomorphen und allomorphen Körnern haben einige abgerundete Form, was entweder deren Bearbeitung während des Transportes zugeschrieben wird oder einem möglichen Habitus als Verbindung skalenoedrischer und rhomboedrischer Flächen an den Kristallkörnern (J. Turan — L. Vančová, l. c.).

Was die Fragen der Genese des Magnesit betrifft, sind die sukzessiven Beziehungen überaus wichtig. Laut J. Turan — L. Vančová (1976) sind die Magnesitkörner jünger als die Sulfate. Letztere haben idiomorphe Entwicklung und sind häufig in Magnesitkörnern eingeschlossen. In einigen Fällen sind jedoch die Magnesitkörner sehr intensiv durch Sulfate verdrängt. Der Gehalt an Magnesit in den bisher beschriebenen Evaporiten erreicht bis zu 34 % und im Durchschnitt ca. 6,4 %. Seine Körnigkeit ist sehr gering (<1 mm).

2. Theoretische Ansichten über die Entstehung von Magnesit in Evaporiten (vornehmlich in den ZK)

Die Ansichten über die Entstehung von Magnesit in Evaporiten sind, wie bereits erwähnt, recht unterschiedlich. Eine Aufzählung aller Ansichten wäre zu platzraubend. Der Kürze halber seien hier nur einige Ansichten zitiert, die eher als bestimmte Gruppen von Ansichten repräsentierend betrachtet werden können.

F. H. Stewart (1949) hält Magnesit in Salzsedimenten für sekundär und nimmt an, dass er durch Reaktion von $MgSO_4$ -hältigen Lösungen mit Dolomit entstand, wobei sich Anhydrit und Magnesit laut Gleichung (1) bilden sollten

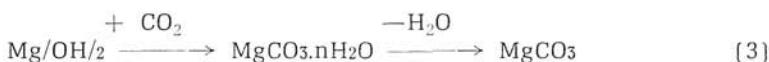


Eine prinzipiell ähnliche Ansicht äusserte später E. Schroll (1961), der als Fundament zur Bildung von Magnesit die Reaktion von Magnesiumsulfat mit Kalzit erachtet (Reaktion 2)



H. Leitmeier (1953) und H. Leitmeier — W. Siegel (1954) schreiben dem Magnesit ebenfalls sedimentären Ursprung zu, jedoch nur als Folge von Umwandlungen anderer Magnesitminerale. Sie nehmen an, dass primär hydratisierte Karbonate, z.B. Nesquehonit $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, Hydromagnesit

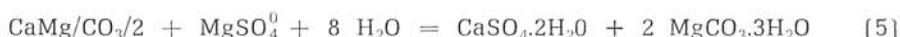
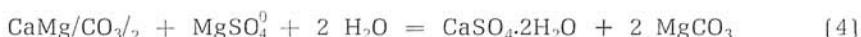
$Mg_5[OH](CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ u. a. entstanden, die bei der Diagenese zu Magnesit übergingen. Sie schliessen selbst die Möglichkeit nicht aus, dass primär Brucit entstand, der dann durch Karbonatisierung (3) zu einem der Mg-Karbonate, Magnesit mit inbegriffen, überging.



Viele Autoren erachteten Magnesit in Evaporiten für syngenetisch, praktisch gleichzeitig mit Anhydrit während chemigener Sedimentationsprozesse ausgeschieden (O. M. Friedrich, 1963; J. Fijal — J. Stanczyk, 1970; J. Turan — L. Vančová, l. c., u. a.). Diesen Vorstellungen zufolge entstand Magnesit in Evaporiten infolge Ausscheidung von Sulfaten des Kalziums aus Meerwasser. Durch Ausfällen von Kalzium reicherte sich das Sedimentationsmilieu an Magnesium an, das dann in Form von Magnesit und Dolomit ausgeschieden wurde.

Die Ansichten über die Entstehung von Magnesit in Evaporiten, wie sie in den vorigen Abschnitten zusammengefasst wurden, lassen sich grundsätzlich in zwei Kategorien aufteilen — die syngenetische Entstehung, wobei Magnesit praktisch gleichzeitig oder in enger Folge mit anderen Mineralen welche ihn begleiten (zumal Anhydrit und Gipsstein u. ä.) entsteht — und die epigenetische Entstehung, wobei Magnesit auf Kosten anderer, früher ausgeschiedener Minerale entsteht. Magnesit kann so einerseits auf Kosten von Kalzit oder Dolomit entstehen, andererseits auf Kosten von hydratisierten Karbonaten (Nesquehonit, Hydromagnesiit u. ä.).

Dem Studium der Stabilität der Minerale zufolge, das in unserem Laboratorium an Mineralen, die der Magnesitassoziation aus Evaporitlagerstätten entsprachen durchgeführt wurde, zeigte sich eine geringe Wahrscheinlichkeit eines epigenetischen Ursprungs von Magnesit gemäß der Gleichungen (1) und (2), wie dies die entsprechenden Ansichten voraussetzen. Gemäß den thermodynamischen Berechnungen, abgeleitet von der Voraussetzung, dass Dolomit und Kalzit als primär ausgeschiedene Minerale existieren, die von Magnesiumsulfat in Lösung (Meerwasser u. ä.) verdrängt werden, resultiert eine thermodynamische Unwahrscheinlichkeit der erwogenen Reaktionen (Tab. 1). Genauso unwahrscheinlich ist auch die Entstehung der hydratisierten Formen — Gipsstein und Nesquehonit anstatt Anhydrit und Magnesit (Reaktionen 4 und 5).



Erwägt man die Einwirkung der dissozierten Ionen Mg^{2+} und SO_4^{2-} und Dolomit, ist die Gleichung der Entstehung wasserfreier Formen unwahrscheinlich, jedoch die Entstehung von hydratisierten Formen von Mineralen (Formel 6) gelangt bereits an die Grenzen eines wahrscheinlichen Verlaufes:

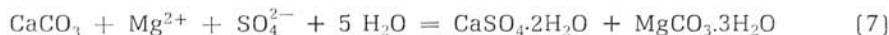


T a b e l l e 1

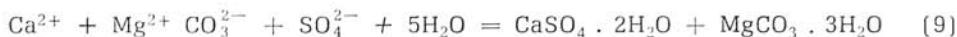
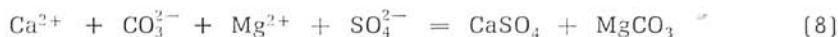
Die Werte der Gleichgewichtskonstanten, der bei der Entstehung von Magnesit in Assoziation mit Kalziumsulfaten voraussichtlichen Reaktionen (Einzelheiten im Text)

Nr.	log K	Reaktion Nr.	log K	Reaktion Nr.	log K
1	— 3,09	5	— 1,90	8	9,53
2	— 1,06	6	0,33	9	10,19
4	— 2,90	7	1,84	10	— 0,14

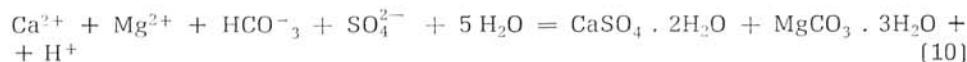
Es ist überaus interessant, dass energetisch, auf Grund thermodynamischer Berechnungen, die von Kalzit als primäres Mineral ausgehenden Reaktionen günstiger sind. Auch hier ist jedoch die Reaktion mit undissoziiertem $MgSO_4$ thermodynamisch unwahrscheinlich, aber die Einwirkung der dissozierten Ionenformen Mg^{2+} und SO_4^{2-} und die Entstehung der hydratisierten Mineralformen des Magnesiums und Kalziums gelangen in das Gebiet der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit (Formel 7):



Thermodynamisch am wahrscheinlichsten sind jedoch die von der syngenetischen Entstehung ausgehenden Reaktionen, egal ob direkt von Anhydrit und Magnesit (Reaktion 8) oder von Gipsstein und Nesquehonit (Reaktion 9). In beiden Fällen haben die Gleichungen hohe Werte der Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 1):



Da in natürlichen Wässern auch mit der Gegenwart des Hydrogenkarbonat-Anions HCO_3^- gerechnet werden muss, wurden die Wahrscheinlichkeitsberechnungen der Entstehungsreaktionen für die entsprechenden Minerale (Reaktion 10) durchgeführt. Zum Unterschied von z. B. der Reaktion (9), die unter Beteiligung von CO_3^{2-} äusserts wahrscheinlich erscheint, verschiebt die Einwirkung von HCO_3^- die thermodynamische Wahrscheinlichkeit in negative Gebiete (Tabelle I):



Die Erwägungen über die Wahrscheinlichkeiten der genannten Reaktionen gehen von den Gleichgewichtsreaktionen der jeweiligen Reaktionen aus. Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus den Gibsschen Energien für eine Temperatur von 25 °C und den Druck von 0,1 MPa (1 atm) gemäss der Fundamentalgleichung (11) berechnet:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (11)$$

Tabelle 2

Ergebnisse des Studiums der Reaktionen im System $MgCl_2 - Na_2CO_3 - H_2O$ (geschlossenes System, ursprüngliche Konzentration $MgCl_2 = 0,5$ m, ursprüngliches Volumen 4 ml, Dauer der Versuche — 190 Stunden)

Na_2CO_3 -Konzentration	20 °C		30 °C		50 °C		100 °C	
	pH	Kompon. der fest. Phase	pH	Kompon. der fest. Phase	pH	Kompon. der fest. Phase	pH	Kompon. der fest. Phase
0,2 m	7,5	Hydromagnesit	7,5	Hydromagnesit	5,4	Hydromagnesit	6,9	Hydromagnesit, unscheinbar Nesquehonit
0,5 m	7,9	Hydromagnesit	8,6	Hydromagnesit	7,5	Hydromagnesit	6,9	Hydromagnesit, unscheinbar Nesquehonit

Die Werte der Gibbschen Energieen für die einzelnen Reaktionskomponenten wurden dem Kompendium von G. B. Naumov et al. (1971) entnommen.

Gewissermassen beachtenswert bei den gemachten thermodynamischen Berechnungen ist der Umstand, dass die Reaktion mit Dolomit, den Entropieänderungen der entsprechenden Reaktionen nach bewertet, sich mit steigender Temperatur noch mehr zu unwahrscheinlichen Gebieten hin verschiebt, während dies bei den Reaktionen mit Kalzit gerade umgekehrt ist.

3. Die experimentelle Modellierung der Entstehung von Magnesit in Evaporiten

Von der gesamten Reihe an Experimenten, die im Rahmen der Beglaubigung der Voraussetzung zu den thermodynamischen, errechneten Reaktionen durchgeführt wurden, seien in der folgenden Übersicht nur die grundsätzlichen angeführt, welche in grundlegendem Masse zur Diskussion über die gegebene Problematik beitragen können.

Bei den Experimenten wurden einerseits offene, andererseits geschlossene Systeme auserwählt. Die geschlossenen Systeme ermöglichen die Durchführung der entsprechenden Prüfungen bei höheren CO_2 -Partialdruck (P CO_2). Offene Systeme stellen bei 100 °C Experimente dar, bei denen die Proben in Kolben mit Rückkühler erhitzt wurden. Geschlossene Systeme repräsentieren Experimente in verschmolzenen Ampullen aus schwerschmelzbarem Glas SIAL. Details der Experimente sind in den einzelnen Tabellen angeführt.

Eine Übersicht der wichtigsten Ergebnisse wird in den Tabellen 2 bis 5 dargeboten. In den Tabellen 2 bis 4 sind die Ergebnisse der Versuche aus den sog. einfachen Systemen, d. s. aus einfachen Stoffen zusammengesetzte Systeme, aus denen bestimmte Schlüsse auch für Systeme mit weiteren Komponenten gezogen werden können. Die Ergebnisse in Tabelle 5 sind aus, die voraussetzliche Reaktion der Entstehung der Assoziation Anhydrit — Magnesit modellierenden Reaktionen.

T a b e l l e 3

Ergebnisse des Studiums der Reaktionen im System $MgCl_2$ — $NaHCO_3$ — H_2O (geschlossenes System, ursprüngliche Konzentration d. $MgCl_2$ — 0,5 m, ursprüngliches Volumen 1 ml, Dauer der Versuche 272 bis 1300 Studien)

Konzentration des $NaHCO_3$	20 °C			30 °C			50 °C			100 °C		
	reag. % Mg	PCO_2 MPa	Kompo- nenten									
0,1 m	0	0,05	—	0,7	0,07	n. b.	4,2	0,06	n. b.	82,8	0,10	Magn.
0,5 m	10,7	0,12	Nes- qu.	13,6	0,13	Nes- qu.	28,4	0,26	Hy- drom.	84,5	0,46	Magn. Hy- drom.
1,0 m	16,7	0,28	Nes- qu.	31,3	0,30	Nes- qu.	68,4	0,72	Hy- drom.	13,1	1,20	Hy- drom.
1,5 m	5,6	1,08	Nes- qu.	12,4	1,14	Nes- qu.	52,2	1,40	Magn.	46,4	2,79	Hy- drom.

Anmerkung: Nesqu. — Nesquehonit, Hydrom. — Hydromagnesit, Magn. — Magnesit, n. b. — nicht bestimmt

Die Komponenten der festen Phasen an Reaktionsprodukten wurden röntgenographisch, in einigen Fällen auch mikroskopisch (Univ.-Doz. Dr. J. Tura n, CSc.) bestimmt. Die Menge der ausgeschiedenen festen Phasen entspricht dem reagierenden Anteil der vertretenen Komponenten, d. i. vor allem Mg und Ca. Die quantitative Bewertung des Reaktionsverlaufes wird in diesem Falle durch die analytische Bestimmung (komplexometrisch) der nicht reagierenden Komponenten unterlegt.

3.1. Ergebnisse des Studium der Reaktionen in einfachen Systemen mit Gehalten an Mg^{2+}

Ziel der Experimente war die Beglaubigung der Ausscheidungsbedingungen von Karbonaten des Magnesiums aus wässrigen Lösungen. Bei den Experimenten wurden Lösungen von Chloriden ($MgCl_2$) und Sulfaten ($MgSO_4$) angewendet. Als Fällmittel wurden Na_2CO_3 und $NaHCO_3$, und das in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Im geschlossenen System ist deren Unterschiedlichkeit vor allem in dem erhöhten PCO_2 dort zu sehen, wo als Fällmittel $NaHCO_3$ angewendet wurde. Unterschiedliche Ergebnisse zeigten sich in den Produkten — bei niedrigem PCO_2 entsteht im Intervall 20—25 °C Hydromagnesit, bei erhöhtem PCO_2 im Temperaturintervall 20—30 °C Nesquehonit, und bei 50—100 °C bilden sich bereits Hydromagnesit und Magnesit. Spezifische Bedingung zur Bildung der neutralen Formen des Magnesiumkarbonates (Magnesit, Nesquehonit) ist der erhöhte PCO_2 , während bei dessen niedrigen Werten die basische Form Hydromagnesit entsteht.

Das Studium der offenen Systeme bestätigte die vorherigen Schlüsse. Bei 4,5 °C kam es infolge der niedrigen Temperatur zu keinerlei Ausscheidung an

T a b e l l e 4

Ergebnisse des Studiums der Reaktionen im System $MgSO_4$ — $NaHCO_3$ — H_2O (offenes System, ursprüngliche Konzentration $MgSO_4$ — 0,1 m, ursprüngliches Volumen 40 ml, Dauer der Versuche 72 bis 312 Stunden)

Konzentra- tion des $NaHCO_3$	4,5 °C			20 °C			40 °C			100 °C		
	pH	reag. % Mg	Kompo- nenten	pH	reag. % Mg	Kompo- nenten	pH	reag. % Mg	Kompo- nenten	pH	reag. % Mg	Kompo- nenten
0,1 m	8,65	0	—	8,67	18,26	Nes- qu.	8,82	42,51	Hy- drom.	9,10	44,36	Bru- citz Hy- drom.
0,2 m	8,68	0	—	8,83	50,07	Nes- qu.	8,90	79,74	Hy- drom.	9,56	70,04	Bru- citz Hy- drom.
0,3 m	8,82	0	—	8,87	65,48	Nes- qu.	9,40	92,87	Hy- drom.	9,88	92,87	Bru- citz

CO_2 wodurch das Mg^{2+} in der Lösung als Komplex gebunden wurde und es zu keinerlei Ausscheidung einer Mg-Verbindung kam. Bei Temperaturen über 20 °C entwich aus Hydrogenkarbonatenlösungen CO_2 . Sein Entweichen ist bei 20 °C verhältnismässig gering, was sich günstig auf die Entstehung von Nesquehonit auswirkt. Bei 40 °C entsteht bereits Hydromagnesit und bei 100 °C kommt es zu einer totalen Hydrolyse der Mg(II)-Verbindungen und zur Entstehung von Brucit (neben Hydromagnesit).

3.2. Ergebnisse des Studiums der Reaktionen in Systemen mit Mg^{2+} und Ca^{2+}

Die thermodynamischen Voraussetzungen über den negativen Charakter metasomatischer Reaktionen der Verdrängung von Kalzit oder Dolomit durch Magnesiumsulfat (Reaktionen I, 2, 4, 5) wurden experimentell beglaubigt anhand eines Systems an Reaktionen in verschmolzenen Ampullen bei Temperaturen von 25, 50 und 100 °C, und dies bei Anwendung verschiedener $MgSO_4$ -Konzentrationen im Intervall 0,05 bis 1 m (Versuche Nr. 789 a bis 789 o und 790 a bis 790 o). In keinem dieser 96 bis 400 Stunden dauernden Reaktionen gelang es, ausser einem Anzeichen zur Entstehung von Dolomit durch Reaktion von Kalzit mit $MgSO_4$ bei 100 °C, irgend eine neue Reaktionskomponente festzustellen. Die Experimente schlossen desgleichen auch gewisse positive Anzeichen von Reaktionen mit Beteiligung dissoziierter Formen von Mg^{2+} und SO_4^{2-} , wie dies aus den thermodynamischen Berechnungen resultierte (Reaktion 6 und 7) aus.

Im Hinblick auf die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der den syngenetischen Entstehungen der Assoziationen Anhydrit — Magnesit, ggf. Gipsstein

T a b e l l e 5

Ergebnisse des Studiums der Reaktionen im System CaCl_2 — MgCl_2 — NaHCO_3 — H_2O (offenes System, 30 °C, ursprüngliche Konzentrationen: CaCl_2 — 0,03 m, MgCl_2 — 0,06 m, NaHCO_3 — 0,3 m, ursprüngliches Volumen 75 ml, eingeengt auf 1/2 des Volumens, Dauer der Versuche 48 Stunden)

	Verhältnis SO_4^{2-} : CO_3^{2-}			
	0 : 1	8 : 1	16 : 1	79 : 1
pH	7,06	7,85	7,97	8,60
reag. % Mg	2,18	14,75	45,83	85,31
Komponenten	Kalzit Aragonit	Gips, Aragonit, Nesquehonit (?)	detto	Gips, Aragonit, Nesquehonit (?)

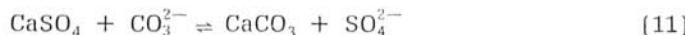
—Nesquehonit, Hydromagnesit u. ä. entsprechenden Reaktionen, wurde das Hauptaugenmerk der Modellierung der Entstehung dieser Minerale durch direkte Ausscheidung aus der Lösung gewidmet.

Aus der physikochemischen Analyse des gesamten Problems resultiert der eindeutige Schluss, dass die Assoziation Anhydrit — Magnesit, gegebenenfalls deren hydratisierte Derivate, in einem Milieu entstehen muss, in welchem die Sulfate gegenüber den Karbonaten ein markantes Übergewicht haben. Mit Rücksicht auf den Charakter der erwogenen Minerale, vor allem auf deren Löslichkeit kann geschlossen werden, dass genannte Mineralassoziation praktisch gleichzeitig entstehen müsste, was schliesslich mit den geologischen Theorien vom syngenetischen Ursprung des Magnesits in Evaporiten übereinstimmt.

Die Tatsache, dass unter natürlichen Bedingungen Magnesit fast immer jünger als Anhydrit in Erscheinung tritt, resultiert aus den Konzentrationsverhältnissen zur Zeit des Ausscheidens des Mineralgehaltes der Salzsole oder des Meerwassers. Unseren Experimenten zufolge [J. Babčan — J. Švec, 1979] werden aus Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , in genügender Konzentration enthaltenden Lösungen, immer zuerst Gips ausgeschieden; erst später wurde der Gipsstein durch die anwesenden Karbonatenanionen unter Bildung von Kalzit oder Aragonit verdrängt.

Aus der Theorie der Löslichkeit weniglöslicher Stoffe ist bekannt, dass die Anwesenheit einer der gemeinsamen Ionenarten dieser Stoffe, deren Löslichkeit grundlegend verringert. In Lösungen des Natriumsulfates ist die Löslichkeit von Gipsstein oder Anhydrit grundsätzlich niedriger als in reinem Wasser. Wenn laut Tabellen bei 25 °C in Wasser 0,001 mol·l⁻¹, d. i. 0,10 g Kalzits gelöst werden und 0,013 mol·l⁻¹, d. i. 2,23 g Gipssteins, so wird in einer Natriumsulfatlösung, mit steigender Na_2SO_4 -Konzentration die Löslichkeit von Gips oder Anhydrit sich jener des Kalzits nähern.

Die metasomatische Verdrängung der Minerale wird u. a. durch die niedrigere Löslichkeit eines Minerals gegenüber einem anderen in einem gegebenen Milieu hervorgerufen. Es ist bekannt, dass in CO_3^{2-} enthaltenden Lösungen es zur Verdrängung von Anhydrit oder Gipsstein durch Kalzit, ggf. Aragonit kommen kann. Dem Gleichgewicht der Reaktion nach, welche diese Verdrängung andeutet (11)



lässt sich thermodynamisch errechnen, dass Anhydrit neben Kalzit nur unter folgenden Konzentrationsverhältnissen existieren kann $\text{SO}_4^{2-} : \text{CO}_3^{2-} = 8650$, d. h. in Lösungen, in welchen die Konzentration der Sulfationen jene der Karbonaten um mehr als das 8650-fache übertrifft, sollte nicht Kalzit, sondern Gipsstein ausgeschieden werden. Für Evaporit-Magnesitlagen bedeutet dies, dass bei einer niedrigeren SO_4^{2-} Konzentration Kalzit anstatt Anhydrit oder Gipsstein entstehen müsste.

Für ein Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} und CO_3^{2-} enthaltendes System, welches eigentlich die Evaporit-Magnesitlagerstätten darstellen, kann der angeführte Schluss in diesem Sinne weiterentwickelt werden, dass die metasomatische Entstehung der Assoziationen Anhydrit—Magnesit oder Gipsstein—Magnesit, resp. Gipsstein—Nesquehonit u. ä. auf Kosten von Karbonaten (Kalzit, Dolomit) praktisch unmöglich ist, da dies eine unrealisierbar hohe Konzentration an Sulfaten in Lösung (in Form von Na_2SO_4 oder MgSO_4) erfordern würde.

Die Voraussetzungen der syngenetischen Entstehung der Assoziation von Ca-Sulfaten und Mg-Karbonaten wurden von uns experimentell durch vielfache Versuche beglaubigt. In der gesamten Reihe an Experimenten (791a bis 791j, 792a bis 792e, 793a bis 793e, 801a bis 801e usf.), in welchen die Konzentrationsverhältnisse von $\text{SO}_4^{2-} : \text{CO}_3^{2-}$, bis zu 79:1 geändert wurden, was praktisch einer gesättigten Na_2SO_4 — Lösung gleichkommt, gelang es nicht, eine reine Assoziation von Kalziumsulfat — Magnesiumkarbonat herzustellen. Im Reaktionsmilieu entstand nämlich immer zumindest Aragonit (Tab. 5).

Die Bestimmung von Nesquehonit, resp. Hydromagnesit in den Reaktionsprodukten wurde anhand von Röntgenbeugung durchgeführt. Die bisherigen Versuche erlaubten es nämlich nicht eine solche Menge an Präparaten zuzubereiten, um auch andere Bestimmungsmethoden — DTA u. ä. in Anwendung zu bringen. Auf die Genauigkeit der genannten Magnesiumkarbonate ist anhand der Hauptlinien im RTG-Difftraktogramm und der Menge des reagierenden Mg zu schliessen.

4. Schluss

Die theoretische Modellierung der Entstehung von Magnesit in Evaporiten, erbrachte praktisch eindeutig den Ausschluss einer metasomatischen Entstehung der Assoziation Anhydrit—Magnesit, gegebenenfalls deren hydratisierter Derivate Gipsstein—Nesquehonit, bzw. Gipsstein—Hydromagnesit auf Kosten der ursprünglichen Karbonate Kalzit oder Dolomit. Diese theoretische Modellierung stützt sich auf thermodynamische Berechnungen und die experimentelle Beglaubigung der voraussätzlichen Entstehungsprozesse, wie sie aus den bisherigen Ansichten resultieren. Aus den Berechnungen und den Experimenten resultiert, dass die Paragenese Kalziumsulfate—Magnesiumkarbonate in einem an Sulfaten enorm angereicherten Milieu entstehen musste. Kalziumsulfat wurde primär, wahrscheinlich in Form von Gipsstein, Magnesiumkarbonate in Form von Hydromagnesit ausgeschieden. Zu Gunsten dieser Ansicht zeugen die experimentell ermittelten Bedingungen einer gleichzeitigen Ausscheidung von Gipsstein und Hydromagnesit aus Lösungen — verhältnismässig erhöhter pH-Wert des Milieus ($\sim 8,6$ bis 9,0). Im Verlaufe der Diagenese gingen sodann die hydratisierten (Gipsstein), resp. basischen Formen

(Hydromanesit) der ursprünglichen Minerale zur endgültigen Assoziationen Anhydrit—Magnesit über.
Übersetzt von E. Walzel.

SCHRIFTTUM

- BABČAN, J. — ŠEVC, J., 1979: Štúdium stability minerálov. Manuskript, Archív Geologického ústavu PFUK, Bratislava, S. 81.
- FIJAL, J. — STANCZYK, I., 1970: Syngenit z Inowroclawia. Nowe dane o mineralach Polski (III). Prace mineral. (Warszawa), 24, S. 125—131.
- FRIEDRICH, O. M., 1963: Zur Genesis des Magnesits vom Kaswassergraben und über ein ähnliches Vorkommen im Lammertal. Radex Rdsch. (Wien), 2, S. 421—432.
- LEITMEIER, H., 1953: Die Entstehung der Spatmagnesite in Ostalpen. Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt. (Wien), 3, S. 305—331.
- LEITMEIER, H. — SIEGEL, W., 1954: Untersuchungen an Magnesiten am Nordrande der Grauwackenzone Salzburg und ihre Bedeutung für die Entstehung der Spatmagnesite der Ostalpen. Berg- Hüttenm. Monatsh. (Wien), 99, S. 201—208, 221—235.
- MIŠÍK, M., 1962: Príspevok k petrografii sadrovcoanhydritových hornín verfénu geomorf. Geolog. Zbor. SAV (Bratislava), 13, 1, s. 149—160.
- NAUMOV, G. B. — RYŽENKO, B. N. — CHODAKOVSKIJ, J. L., 1971: Spravočník termodynamických veličin. Atomizdat Moskva, S. 239.
- SGHALLER, W. T. — HENDERSON, E. P., 1932: Mineralogy of drill cores from the field of New Mexico and Texas. US Geol. Surv. Bull. (Washington), S. 833—838.
- SCHROLL, E., 1961: Über die Vorkommen von Magnesit in alpinen Salzlagerstätten. Radex Rdsch., Hf. (Wien), S. 704—707.
- STRACHOV, N. M., 1945: Osnovy teorii litogeneza. T. 3, Izd. AN SSSR, Moskva, S. 546.
- STAUART, F. H., 1949: The petrology of the evaporites of the Eskdale No 2 boring east Yorkshire, Part I. Mineral. Mag., (London), 28, S. 621—628.
- TURAN, J. — VANČOVÁ, L., 1976: Výskyty magnezitu v evaporitech Záp. Karpát. Západné Karpaty, ser. Mineralogia etc. (Bratislava), 2, S. 95—149.

Zur Veröffentlichung
empfohlen von J. JARCOVSKÝ

Manuskript eingegangen
am 17. September 1979