

JÁN BABČAN, JAROSLAV ŠEVC\*

## EINIGE ERGEBNISSE DER EXPERIMENTELLEN MODELLIERUNG DER METASOMATOSE VON KARBONATEN DURCH SILIKATE

(Abb. 1–3)

**Kurzfassung:** Auf hydrothermale Wege wurden die Ergebnisse des wechselseitigen Einwirkens von Kalzit, Dolomit und Magnesit mit amorphem  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen von 200–500 °C ermittelt. Die bei partiellem Wasserdampfdruck, entsprechenden Temperaturen und Druck des freigesetzten  $\text{CO}_2$  verlaufenden Reaktionen, waren bei Anwendung von Magnesit und Dolomit bereits bei 200 °C positiv, bei der Anwendung von Kalzit bei 300 °C.

Im System mit Kalzit entstanden bei 300 °C Xonolit  $\text{Ca}_6(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ , ab 400 °C neben Xonolit auch Wollastonit. Im System mit Magnesit bildeten sich bei 200 °C Serpentin und Talk, ab 400 °C auch Forsterit. Amorphes  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ergab in Reaktion mit Dolomit bei 200 °C Serpentin, bei 300 °C ein Gemenge von Serpentin, Monticellit und Talk und bei 400 °C kam zu diesen Komponenten noch Diopsid hinzu.

**Резюме** Гидротермальным методом обсуждались результаты взаимодействия кальцита, доломита и магнезита с аморфным  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при температурах 200–500 °C. Реакции проходящие при парциальном давлении водных паров при соответствующих температурах и давлении освобожденного  $\text{CO}_2$  при применении магнезита и доломита были положительными уже при 200 °C и при применении кальцита — при 200 °C.

В системе с кальцитом при 300 °C возникал ксонотлит  $\text{Ca}_6(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ , от 400 °C — кроме кренотлита также и волластонит. В системе с магнезитом при температуре 200 °C образовались серпентин и тальк, начиная с 400 °C — также форстерит. Аморфный  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дал реакций с доломитом при 200 °C серпентин, при 300 °C — смесь серпентина, монтичеллита  $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$  и талька, при 400 °C к этим составным прибавил также диопсид.

Die metasomatischen Silikate, deren Entstehung durch Verdrängung von Karbonaten erläutert wird, werden durch sehr bedeutende Minerale repräsentiert. Sie zählen zu den zahlenmässig geringen Mineralen verschiedener Kontaktzonen, vornehmlich metasomatischer, weiters gehören hierher Minerale verschiedener Skarnlagen u. ä. Die Entstehung von Mineralen der genannten metasomatischen Assoziationen stellt komplizierte Prozesse dar, die bislang nicht eindeutig geklärt sind.

Experimentell wurden bereits viele der metasomatischen Verdrängungen von Karbonaten durch Silikate nachgeahmt, jedoch grösstenteils nur bei höheren Temperaturen (500–600 °C). Niedertemperaturreaktionen, zumal sie langwierig sind, blieben unberücksichtigt. Auch ist die theoretische Seite dieser Prozesse bislang nicht geklärt. Es ist z. B. bekannt, dass durch das Einwirken von festen Karbonaten auf Lösungen der Kieselsäure, es zu deren Ausfällung kommt, der Mechanismus dieses Vorganges ist jedoch unbekannt. Es ist nämlich bisher nicht gelungen festzustellen, ob es sich bei diesem Prozess um eine chemische Reaktion handelt.

\* Doz. Dipl.-Ing. J. Babčan, CSc., RNDr. J. Ševc, Geologisches Institut der Komenský-Universität, 811 00 Bratislava, Zadunajská 15.

Die metasomatische Verdrängung von Kalkstein durch Quarz, sog. Jasperoid, welche in einem gewissen Masse das Wesen der Reaktionen zwischen Karbonaten und  $\text{SiO}_2$  in Lösung erörtern könnte, beschrieb bereits i. J. 1868 J. E. Spurr. Von den neueren Feststellungen könnte die Annahme einer möglichen Verdrängung von Kalzit durch  $\text{SiO}_2$ -Minerale die Beobachtungen von S. K. Smirnova (1968) der Korrodierung und Verdrängung von Kalzit durch  $\text{SiO}_2$  unter Bildung von radial strahlenförmiger Sphärolite bestätigen. Der Mechanismus der Verdrängung von Kalzit durch  $\text{SiO}_2$ -Minerale, lässt sich aufgrund der bisherigen Erkenntnisse nicht erörtern. Es kann lediglich vermutet werden, dass die Verdrängung durch Lösungen hervorgerufen wird, welche die totale Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  und die Ausscheidung von  $\text{SiO}_2$  an seiner Stelle bewirken. Es könnten diess entweder genügend saure Lösungen (mit einem pH-Wert  $< 3$ ) oder relativ niedertemperierte (bis etwa  $60^\circ\text{C}$ ) Bikarbonatlösungen sein.

Einen anderen, weitaus wichtigeren Typ von Metasomatose, stellt die Anionenmetasomatose dar, wobei das Anion  $\text{CO}_3^{2-}$  durch ein Silikotanion ersetzt wird. Das Wesen der Reaktion liegt darin, dass die weniger flüchtige Säure, gemäss Gleichung (1), die flüchtigere aus deren Salzen verdrängt:



Aus dem Le Chatelier-Braunschen Prinzip resultiert, dass die Reaktion vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck sehr abhängig ist. In offenen Systemen sollte die angedeutete Reaktion (1) sehr intensiv verlaufen, während es bei geschlossenen Systemen eventuell gar nicht zu einem solchen Verlauf kommt.

Wie bereits erwähnt, wurden bereits viele metasomatische Reaktionen vom Typ (1) experimentell nachgeahmt, jedoch nur bei höheren Temperaturen. Für die geochemische Applikation bedient man sich oftmals jener Ergebnisse, welche beim Studium einiger, für die Silikat-Technologie gewichtiger Systeme gewonnen wurden. So wurden z. B. für die im System  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  verlaufenden Reaktionen Schlüsse aus dem Studium des Systems  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  gezogen. Neure Ergebnisse (z. G. P. Zarajskij et al. 1974) weisen auf die beschränkten Möglichkeiten einer Übernahme der Ergebnisse aus der Keramik – oder Zementforschung in die geochemische Problematik hin.

Die Gründe hierfür sind schliesslich recht klar. Das freie  $\text{CaO}$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$  enthaltende Milieu ist sehr alkalisch, während im Milieu mit  $\text{CaCO}_3$  selbst nach erfolgter Hydrolyse und der Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  bestimmender Faktor des Milieus ist, welcher ein enormeres Ansteigen des pH-Wertes nicht zulässt.

Im Hinblick auf die bisherigen Probleme bei der Interpretation, zumal von metasomatischen Niedertemperaturreaktionen in Karbonatsystemen sowie auch aufgrund einiger positiver Ergebnisse (z. B. J. P. Ščerbaň – M. I. Širokich 1969), entschlossen sich die Verfasser zur Beglaubigung einiger Reaktionen der Systeme Karbonate – amorphes  $\text{SiO}_2$ .

Zur Wahl von amorphem  $\text{SiO}_2$  führte vor allem die Voraussetzung, dass metasomatisierende Wirkungen die löslichen Formen  $\text{SiO}_2 - \text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  u. ä. haben, welche durch die Einwirkung von Wasser auf Quarz und andere seiner kristallinen oder amorphen Formen entstehen. Es ist bekannt, dass von allen  $\text{SiO}_2$ -Formen das amorphe  $\text{SiO}_2$  die grösste Löslichkeit hat und somit kann bei seiner Anwesenheit die intensivste Wirkung der Metasomatose erwartet werden.

*Methodik der Forschung und Übersicht der Ergebnisse*

Die Modellierung von metasomatischen Reaktionen in den Systemen Karbonate —  $\text{SiO}_2$  (darunter ist hier, sowie auch im weiteren Text amorphes  $\text{SiO}_2$  zu verstehen), wurde auf hydrothermale Wege verwirklicht, und dies einesteils in verschmolzenen Glasampullen (Temperaturen bis  $200^\circ\text{C}$ ), anderenteils in Fe-Autoklaven; allerdings waren die Proben allenfalls in kleinen Platintiegeln untergebracht.

In allen Fällen wurden bei den Ausgangsstoffen gleiche Gewichtsverhältnisse eingehalten, d. h. vor allem des Wassers, und das sowohl in den Glasampullen, als auch in den Autoklaven (10 Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Korrekturen der Volumenunterschiede aufgrund verschiedener Gewichtsverhältnisse der festen Stoffe wurden nicht durchgeführt.

Als Grundstoffe wurden natürliche Minerale (Kalzit — Lipová, Magnesit — Jedlovce, Dolomit — Lúčky) verwendet, welche vorher zu analytischer Feinheit (0,056 mm) zerrieben wurden. Amorphes  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  wurde aus technischem Wasserglas durch Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure gewonnen, danach wurde mehrmals in verdünnter  $\text{HCl}$  (1 + 5) dekantiert, eingedampft und bei Labortemperatur getrocknet.

Bei den Versuchen wurden die Verhältnisse der Grundkomponenten gemäss den molekularen Gewichtsverhältnissen geändert (beim  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bezogen sich die Berechnungen auf wasserfreie Substanz). Die Experimente zielten nicht auf das Erreichen der Gleichgewichtszustände ab, sondern es galt bloss, die Positivität des Verlaufes der vorausgesetzten Reaktionen festzustellen. Informationshalber sei hier nur erwähnt, dass bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  die Dauer der Experimente 72–2100 Stunden, bei  $300^\circ\text{C}$  96–480 Stunden, bei  $400^\circ\text{C}$  120–500 Stunden und bei  $500^\circ\text{C}$  48–120 Stunden betrug.

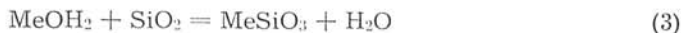
Die Drücke, bei welchen die Versuche gemacht wurden, wurden nicht gemessen. Ihr Wert resultiert aus dem Partialdruck des Wasserdampfes bei den angeführten Temperaturen und dem Druck des durch die Reaktionen freiwerdenden  $\text{CO}_2$ . Die Reaktionsprodukte wurden einer röntgendiffraktographischen Analyse unterzogen und semiquantitativ wurden die Gehalte an einzelnen Bestandteilen bewertet.

*1. Versuche mit den Grundstoffen*

Voraussetzung zur Reaktion der Karbonate mit  $\text{SiO}_2$  ist vor allem das Freiwerden des  $\text{CO}_2$  aus den Karbonaten. Bei hydrothermalen Bedingungen kommt ausser einer direkten Reaktion der Karbonate mit  $\text{SiO}_2$ , noch die Hydrolyse der Karbonate nach folgender Gleichung in Frage



wobei das anfallende Hydroxid  $\text{Me}(\text{OH})_2$  mit weiteren  $\text{SiO}_2$ -Anteilen reagieren kann



Die hydrolytische Zersetzung der Karbonate und das Freiwerden von  $\text{CO}_2$  wird in letzter Zeit für die mögliche potentielle Quelle des  $\text{CO}_2$  betrachtet (J. G.

Kissin – S. I. Pachomov, 1969). Unsere Experimente (Tab. 1) bestätigten, ausser bei Kalzit, die Zersetzung der Karbonate durch Wasser bereits bei einer Temperatur von 200 °C. Versuchsbedingungen: Einwaage 0,1 g Karbonats, Zugabe von 1 ml Wasser, Gesamtvolumen der Ampulle ca. 2 ml. Die Ergebnisse sind durch die im anwesenden Wasser absorbierte Menge an  $\text{CO}_2$  teilweise verzerrt, sie bestätigen jedoch die hydrolytische Zersetzung der Karbonate positiv.

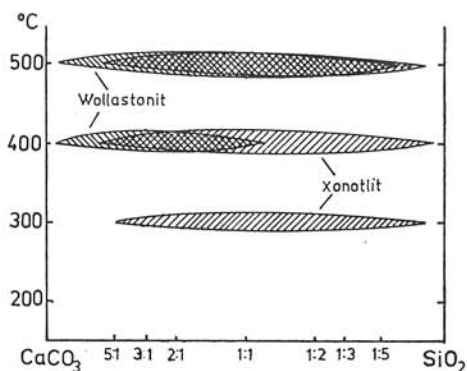


Abb. 1. Schematische Veranschaulichung der Entstehung der Reaktionsphasen im System Kalzit-amorphes  $\text{SiO}_2$

Zu einer überaus grösseren Freigabe von  $\text{CO}_2$  kam es bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$ . Die Ergebnisse in Tab. 2 illustrieren dies anschaulich und bestätigen, zu welchem tiefem Reaktionsverhältnis es zwischen den Karbonaten und dem  $\text{SiO}_2$  kam. Die Ergebnisse in den Tabellen 1 und 2 sind nicht absolut miteinander vergleichbar, da sie zu verschiedenen Bedingungen gewonnen wurden. Versuchsbedingungen mit  $\text{SiO}_2$ : Einwaage des Gemenges an Karbonat und  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  0,17-0,62 g in Abhängigkeit vom molekularen Verhältnis Karbonat:  $\text{SiO}_2$  im Gemenge, Dauer des Versuches 2100 Stunden, Temperatur 200 °C.

Aus den Ergebnissen resultiert nicht eindeutig, dass ein höherer Gehalt an  $\text{SiO}_2$  auch eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Freisetzung zur Folge hat. Das Ergebnis der Reaktion hängt augenscheinlich von den anfallenden Reaktionsprodukten ab.

## 2. Ergebnisse der Reaktionen im System Kalzit – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die Ergebnisse der Reaktionen im System Kalzit – amorphes  $\text{SiO}_2$  bei deren variablem Molekularverhältnis, werden schematisch in Abbildung 1 veranschaulicht. Den experimentellen Ergebnissen nach, kommt es zwischen den angeführten Komponenten bereits bei 300 °C zu einer deutlichen Reaktion und als erstes, neues Produkt ihres gegenseitigen Einwirkens entsteht Xonolit  $\text{Ca}_6\text{OH}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ , bei 400 °C sodann Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$ .

Im Diagramm wird die Rekristallisation amorphen  $\text{SiO}_2$  zu Cristobalit und das Entstehen von Quarz nicht veranschaulicht. Cristobalit und geringfügig auch Quarz, scheinen in den Diffraktogrammen bereits bei 200 °C auf, sehr intensiv jedoch erst bei 300 °C.

Xonolit wird allgemein für ein Zwischenprodukt der hydrothermalen Synthese des Wollastonit betrachtet und es kann angenommen werden, dass er bereits

Tabelle 1. Ergebnisse der orientierungsmässigen Beobachtung der hydrolytischen Zersetzung von Karbonaten, der Menge des freigesetzten  $\text{CO}_2$  nach (200 °C)

Karbonat	Kalzit	Magnesit	Dolomit	Siderit
Freigesetztes $\text{CO}_2$ in mg	0,0	6,0	1,1	2,0

Tabelle 2. Übersicht der Ergebnisse der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  aus Karbonaten bei Reaktion mit amorphem  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in mg (200 °C)

Verhältnis Karbonat: $\text{SiO}_2$	Kalzit	Dolomit	Magnesit
5 : 1	0,0	9,0	19,2
3 : 1		9,1	24,1
2 : 1	0,0	11,6	
1 : 1	0,0	7,8	22,8
1 : 2		7,9	16,2
1 : 3	0,2	7,8	19,4
1 : 5	0,2	6,5	18,0

bei Temperaturen unter 400 °C zu Wollastonit übergeht. Im komplizierten System, wie es zwischen  $\text{CaCO}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  entsteht, können auch andere Ca-Hydrosilikate entstehen, deren Identifikation durch die Ungenauigkeiten in den Vergleichstabellen, welche oftmals diametral abweichende Angaben beinhalten, erschwert wird.

Im Vergleich mit entsprechenden Reaktionen zwischen den Oxiden CaO und  $\text{SiO}_2$ , sind die Reaktionen mit Karbonaten zu höheren Temperaturen hin verschoben, gleichwohl wurde aber durch diese Versuche bewiesen, dass Wollastonit in der Natur, zumal bei verschiedenen metamorphen Reaktionen in Gegenwart von Wasser, bei grundsätzlich niedrigeren Temperaturen entstehen kann, als bislang allgemein anerkannt wird. Das Entstehen von Xonolit, als Zwischenglied des Übergangs Kalzit – Wollastonit, indiziert die Möglichkeit der Bildung von Wollastonit auch unterhalb 300 °C.

### 3. Ergebnisse der Reaktionen im System Magnesit — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

In Übereinstimmung mit der Erkenntnis, dass Magnesit als natürliches Äquivalent der chemischen Verbindung Magnesiumkarbonat, zu hydrothermalen Bedingungen unbeständig ist – er zerfällt zu Brucit und  $\text{CO}_2$  – können theoretisch die Reaktionen des freigewordenen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit dem  $\text{SiO}_2$  bereits bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen erwartet werden. Die in Abbildung 2 zusammengefassten Ergebnisse unserer Experimente bestätigen dies anschaulich.

Magnesit reagiert, wie dies aus dem Diagramm ersichtlich ist, mit dem  $\text{SiO}_2$  bereits bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  und das Resultat stellt verhältnismässig gut kristallisierter Serpentin und Talk dar. Der Intensität der Reaktionen nach kann geschlossen werden, dass diese bereits auch beträchtlich unterhalb  $200^\circ\text{C}$  verlaufen müssen. Mit Anwachsen der Temperatur steigt die Intensität der Reaktionen und Serpentin wird ab  $400^\circ\text{C}$  durch Forsterit ersetzt. Auch die Talkbil-

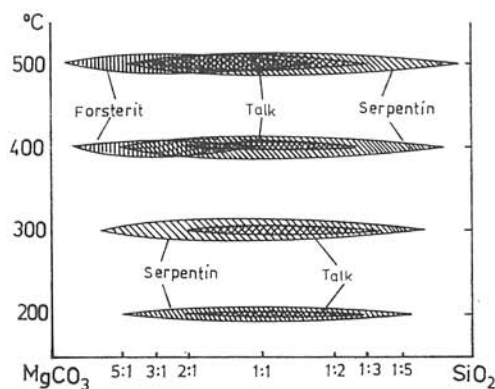


Abb. 2. Schematische Veranschaulichung der Entstehung der Reaktionsphasen im System Magnesit-amorphes  $\text{SiO}_2$

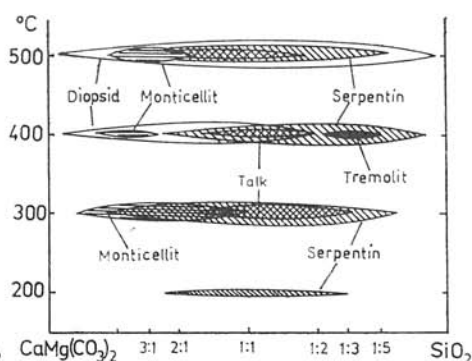


Abb. 3. Schematische Veranschaulichung der Entstehung der Reaktionsphasen im System Dolomit-amorphes  $\text{SiO}_2$

dung wird verstärkt, jedoch nicht so ausgeprägt und es hat den Anschein, dass sie eher durch das Verhältnis von  $\text{MgCO}_3$  zu  $\text{SiO}_2$  bedingt ist als durch die Temperatur.

Die Reaktionen zwischen  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  (Quarz) wurden ebenfalls bereits mehrmals beobachtet. Von den neueren Ergebnissen sei hier wenigstens eine der allerletzten Arbeiten (G. P. Zarajskij et al., l. c.) erwähnt, in welcher die Kinetik dieser Reaktionen anhand von Kolonnen, jedoch nur bei der Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  und bei einem Gesamtdruck von  $1000\text{ kg/cm}^2$  verfolgt wurde. Am Kontakt von Magnesit und Quarz kam es im Milieu, gebildet durch  $1\text{ M NaCl}$ , zur Bildung einer Kolonne aus Forsterit (in der zum  $\text{MgCO}_3$  näheren Zone), und Anthophyllit (in unmittelbarer Nachbarschaft mit Quarz), während die mittlere Zone von Talk gebildet wurde.

Im Verlaufe unserer, bei niedrigeren Temperaturen und in wässrigem Milieu verwirklichten Experimente, wurde die Bildung von Anthophyllit nicht verzeichnet. Bis auf den genannten Anthophyllit, kann eine verhältnismässig gute Übereinstimmung der Experimente konstatiert werden, zumal aber die Bestätigung der Voraussetzung, dass Magnesit und amorphes  $\text{SiO}_2$  miteinander schon bei sehr niedrigen Temperaturen reagieren können. Aus den Versuchen resultieren auch gewisse Entwürfe zur Formulierung der Voraussetzungen über Reaktionen eines wechselseitigen Überganges und die Stabilität in den Systemen Forsterit–Serpentin–Talk.



#### 4. Ergebnisse der Reaktionen im System Dolomit — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wie bekannt, löst sich Dolomit bei höheren Temperaturen ungeachtet dessen, ob in trockenen Systemen oder bei hydrothermalen Bedingungen in seine Komponenten  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  auf, wobei die Gesetzmässigkeiten dieses Zerfalls, zumal bei hydrothermalen Bedingungen, noch nicht vollends erforscht sind. Die freigewordenen Komponenten  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  reagieren sodann selbstständig oder können erneut gemeinsame Minerale bilden.

Mit Rücksicht auf die Reaktionsergebnisse einfacher Ca- und Mg-Karbonate mit  $\text{SiO}_2$  nach Erwägung der obenangeführten Eigenschaften des Dolomits ist es klar, dass im System Dolomit — amorphes  $\text{SiO}_2$  eine grosse Menge an Reaktionsprodukten anfallen kann. Laut G. P. Z a r a j s k i j et al. (1. c.) entstanden im System Dolomit—Quarz bei 600 °C als Reaktionsprodukte Wollastonit, Diopsid, Monticellit und Forsterit.

Im Temperaturintervall zwischen 200–500 °C und bei variierenden Verhältnissen Dolomit :  $\text{SiO}_2$  wurden von den Verfassern in den Endprodukten der Experimente eine weitaus buntere Palette an Reaktionsprodukten festgestellt, als dies die schematische graphische Darstellung in Abbildung 3 illustriert.

Zur Vereinfachung der komplizierten Ergebnisse ist im Diagramm Kalzit nicht eingezeichnet, der sich praktisch im gesamten Ausmass der Experimente bildete. Bei 200 °C reagierte mit  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nur der Magnesitbestandteil des Dolomits unter Bildung von Serpentin, ähnlich wie im System Magnesit —  $\text{SiO}_2$ . Bei 300 °C reagierten mit dem  $\text{SiO}_2$  bereits beide Komponenten unter Bildung von Monticellit  $\text{CaMgSiO}_4$ , vor allem aber der Magnesitbestandteil unter Bildung von Serpentin und Talk. Bei 400 und 500 °C entstehen ausser einfachen, bereits von der Forschung der Systeme Kalzit —  $\text{SiO}_2$  und Magnesit —  $\text{SiO}_2$  her bekannten Silikaten, auch binäre Silikate Monticellit und Diopsid, in einem sehr engen Bereich bei 400 °C auch Tremolit.

Die Ergebnisse, welche hier beim Studium des Systems Dolomit — amorphes  $\text{SiO}_2$  gewonnen wurden, illustrieren recht anschaulich, dass die Prozesse der Verdrängung des Dolomits durch Silikate prinzipiell möglich sind und dass, ähnlich wie in den Systemen mit Kalzit und Magnesit, diese Reaktionen bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen verlaufen können.

#### *Diskussion und Schlussfolgerungen*

Die Verdrängung von Karbonaten durch Silikate wurde durch das Einwirken amorphen  $\text{SiO}_2$  auf Karbonate unter Mitwirkung von Wasser bei Temperaturen von 200–500 °C modelliert. Die Modellierung ging von der Voraussetzung aus, dass hydrothermale,  $\text{SiO}_2$  in Form von echter oder kolloidaler Lösung beinhalten Lösungen, eine Verdrängung von Karbonaten durch Silikate verursachen können. Das Prinzip dieser Reaktionen besteht darin, dass flüchtigere Säuren ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) aus deren Salzen durch weniger flüchtigere ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  u. ä.) verdrängt werden.

Die Experimente bestätigten die Berechtigung dieser Erwartungen und zeigten, dass die intensivsten Reaktionen im System mit Magnesit verlaufen können, schwächere im System mit Kalzit, während im System mit Dolomit die Reaktionsintensitäten ungefähr die Mitte bilden.

Es zeigte sich, dass die Reaktionen der Verdrängung bereits bei 200 °C deutlich verlaufen. In den Systemen mit  $Mg^{2+}$  (Magnesit, Dolomit) entsteht bei diesen Temperaturen Serpentin, bei 300 °C entsteht im Magnesitsystem noch Talk, bei Dolomiten entsteht ausser Talk auch Monticellit. Bei noch höhern Temperaturen (300–400 °C) tritt im Magnesitsystem Forsterit in Erscheinung, im Dolomitsystem Tremolit und ebenfalls Forsterit, zumal jedoch Diopsid.

Im System Kalzit –  $SiO_2 \cdot nH_2O$  stellt den positiven Beweis der Reaktion einer Verdrängung des Karbonats die Entstehung von Xonolit dar, bei 400 °C tritt neben Xonolit Wollastonit in Erscheinung.

Die gewonnenen Ergebnisse haben nicht nur bei der Erörterung metasomatischer, aber auch bei jener von metamorphen Prozessen grosse Bedeutung. Im Bereich der metasomatischen Prozesse bestätigten sie deren theoretische Voraussetzungen zur Gänze. Auf dem Gebiet der metamorphen Prozesse zeigten sie die Möglichkeit ihrer Verwirklichung bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es sogar möglich die Mutmassung z. B. von der sehr niedrigen Entstehungstemperatur des Wollastonits und dem separaten Mechanismus dieses Prozesses auszusprechen. Diese Vermutung geht von der Tatsache aus, dass das Mineral Xonolit  $Ca_6(OH)_2Si_6O_{17}$  für Protowollastonit angesehen wird und der Beweis seiner Entstehung schon bei 300 °C, bzw. bereits unterhalb dieses Wertes, kann die bisher anerkannte untere Grenze der Entstehungstemperatur des Wollastonits, grundlegend zu niedrigeren Temperaturen hin verschieben.

Den realisierten Versuchen nach, kann sogar die Hypothese der Möglichkeit einer anderen, als kontaktmässigen Entstehung des Wollastonits ausgesprochen werden. Wollastonit kann demnach auch im Verlaufe von hydrothermalen Reaktionen entstehen, was die bislang unklaren Fälle der Entstehung von Wollastonit erörtern könnte, die mit den Prozessen der Kontaktmetamorphose nicht in Zusammenhang gebracht werden können.

Übersetzt von E. WALZEL.

#### SCHRIFTTUM

- KISSIN, J. G. – PACHOMOV, S. I. 1969: K geochimiji uglekisloty v glubinnych zonach podzemnoj gidrosfery. Geochimija, (Moskau), S. 460–471.
- SMIRNOVA, S. K. 1968: Chalcedon iz sernych mestoroždenij Surchadarjinskoj oblasti. Uzb. geol. ž. (Taškent), No-6, S. 51–55.
- ŠČERBAN, J. P. – SIROKICH, I. N. 1969: Eksperimentaľnyje dannyje ob ustojčivosti kremnisto-magnezitovoj mineral'noj associjacii v gidrotermal'nych uslovijach. Geologia i geofizika, (Novosibirsk), S. 116–118.
- ZARAJSKIJ, G. P. – ŽARIKOV, V. A. – STOJANOVSKAJA, F. M. 1974: Eksperimentaľnoje issledovanie bimetasmatičeskogo vzajmodejstva okislov i karbonatov kaľcija i magnija s kvarcom. In: Metasomatizm i rudoobrazovanie, Izd. Nauka, Moskau, S. 290–302.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. CAMBEL.  
Manuskript eingegangen am 20. 6. 1976.