

JÁN BABČAN*

**DIE EXPERIMENTELLE MODELLIERUNG METASOMATISCHER
VERDRÄNGUNG IN DEN SYSTEMEN KALZIT \rightleftharpoons DOLOMIT
 \rightleftharpoons MAGNESIT**

(Abb. 1–21)

Kurzfassung: Beim Studium der Reaktionen in Kalzit, Dolomit und Magnesit, sowie Lösungen von CaCl_2 und MgCl_2 enthaltenden Systemen wurde die prinzipielle Möglichkeit der Reaktion als Modell der gegenseitigen Verdrängung eines Karbonates durch ein anderes beglaubigt. Es wurde bestätigt, dass Kalzit durch das Einwirken von Mg^{2+} (MgCl_2) durch Dolomit und Magnesit verdrängt werden kann. Magnesit kann durch Ca^{2+} (CaCl_2) zu Kalzit oder Dolomit überführt werden und Dolomit kann mit Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} unter Entstehung von Kalzit bzw. Magnesit reagieren.

Viele Erkenntnisse bestätigten die bisherigen Literaturangaben, einige gewonnene Erkenntnisse sind grundsätzlich neu. So wurde festgestellt, dass Dolomit aus Kalzit bereits bei Temperaturen unter 100 °C entstehen kann; Kalzit kann durch Mg^{2+} direkt zu Magnesit, ohne Dolomit als Zwischenprodukt, verdrängt werden – bei 100 °C entstand im System nur Dolomit, bei 150 °C ein Gemenge von Dolomit und Magnesit und bei 200 °C nur Magnesit. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde auch bei den Reaktionen des Magnesits mit Ca^{2+} festgestellt.

Bedeutend ist die Feststellung eines stabilen ternären Systems Kalzit – Dolomit – Magnesit mit einem Optimum bei 150 °C. Seine Entstehung wird bedingt durch einen bestimmten CO_2 -Partialdruck und durch eine bestimmte NaCl -Konzentration in Lösung. Die Entstehung des ternären Systems wird gedeutet durch die nahen Löslichkeitswerte von Kalzit, Dolomit und Magnesit zu den angeführten Bedingungen.

Резюме: При изучении реакций в системах, содержащих кальцит, доломит и магнезит, а также растворы CaCl_2 и MgCl_2 , была рассмотрена вероятность реакций в виде модели взаимозамещения другими карбонатами. Подтверждилось предположение, что кальцит под действием Mg^{2+} (MgCl_2) может быть замещен доломитом и магнезитом. Присутствие Ca^{2+} (CaCl_2) может изменить магнезит в кальцит и доломит, а реакцией с Ca^{2+} доломит меняется в кальцит, с Mg^{2+} в магнезит.

Много данных подтвердили литературные сведения. Некоторые полученные данные совершенно новые. Так например, было констатировано, что доломит может образоваться из кальциита уже при температуре 100 °C, кальцит может быть изменен Mg^{2+} прямо в магнезит без промежуточного ряда доломита. В системе образовывался при 100 °C только доломит, при 150 °C смесь доломита и магнезита, при 200 °C только магнезит.

Подобная температурная зависимость была установлена и у реакции магнезита с Ca^{2+} . Большой интерес представляет появление трех – компонентной стабильной системы кальцит-доломит-магнезит с оптимальной температурой 150 °C. Ее образование обусловлено парциальным давлением CO_2 и известной концентрацией NaCl в растворе. Образование трехкомпонентной системы объясняется близкими величинами растворимости кальциита, доломита и магнезита в выше приведенных условиях.

* Dipl.-Ing. J. Babčan, CSc., Geologisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava, Zadunajská 15.

Trotz vieler Beobachtungen in der Natur, thermodynamischer Berechnungen und Erwägungen, und ungeachtet der experimentellen Arbeiten in früheren Zeiten, ist das Problem der Entstehung einiger Karbonate, zumal jener, von denen die Wissenschaft annimmt, dass sie nicht primär, sondern sekundär — durch Verdrängung der ursprünglichen, offenbar kristallinen oder wenigstens festen Karbonate — entstanden sind, noch immer nicht eindeutig gelöst.

Dies gilt auch im Falle der Bildung von Dolomit, wo als ursprüngliches Mineral vor allem Kalzit und vom physikgeochemischen Standpunkt auch Magnesit in Erwägung gezogen wird. Ein weiteres Mineral mit ähnlicher Entstehung könnte Magnesit darstellen, wo es sich um metasomatische Entstehung aus Kalzit, Dolomit und eventuell aus Ankerit handeln könnte. Ankerit selbst kann theoretisch durch Verdrängung aller Grundglieder dieser Gruppe, d. h. Kalzit, Dolomit und Magnesit, entstehen.

Die mit dieser Arbeit vorgelegten Resultate, stellen nur einen Beitrag zur Lösung der angeführten komplizierten Problematik dar. Unsere experimentellen Arbeiten wurden determiniert durch die uns zur Verfügung stehende Geräte-Ausstattung, d. h. eine Maximaltemperatur von 200 °C und einen Maximaldruck von 30 atm CO₂. Das gesamtheitliche Vorhaben der Experimente war gegeben durch die bisherigen Bestrebungen, die Probleme der Verdrängung einzelner Karbonate isoliert zu lösen. Beim Abschluss der Experimente zeigte sich eine gewisse Möglichkeit der Verallgemeinerung von metasomatischen Prozessen. Dies ist Gegenstand unserer jetzigen experimentellen Arbeiten.

Straffe Übersicht der Literaturangaben

Im Hinblick auf die gelöste Problematik ist es nicht Aufgabe dieses Kapitels, eine Übersicht der bisherigen Ansichten zum Problem der metasomatischen Entstehung von Dolomit und Magnesit, einschliesslich einer Übersicht der experimentellen Arbeiten, zu bieten. Es seien hier nur jene wichtigsten Literaturangaben angeführt, welche die Entwicklung der Ansichten zum Wesentlichen dieses Prozesses erörtern.

Die Theorien einer Entstehung von Dolomit, evtl. Magnesit auf metasomatischem Wege wurden bereits vor verhältnismässig langer Zeit ausgesprochen. Die ältesten Arbeiten sind etwa jene von K. A. Redlich (1903, 1909), J. Kern (1911), O. P. Jenkins (1918), G. W. Bain (1924) u. a. Später befassten sich mit diesen Fragen M. Rosza (1926), T. Koto (1929), W. Petraschek (1932), O. M. Friedrich (1951), J. G. De Llarena (1953), D. Andrusov (1955), B. Zorkovský (1955), G. V. Chillingar (1956), N. M. Strachov (1958) u. v. a. Eine Übersicht dieser Art ist im zweibändigen Kompendium von G. V. Chillingar et al. (1967) zu finden.

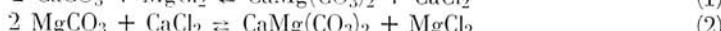
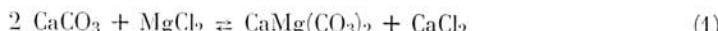
Die experimentellen Arbeiten mit moderner Zielsetzung sind wesentlich jünger. Bemerkenswert sei hier die moderne Zielsetzung, da einige Experimente, z. B. die Verdrängung von Kalzit durch Dolomit unter Einwirkung einer Mg(HCO₃)₂-Lösung bereits vor 100 Jahren von Hoppe und Seyler (1875), beschrieben wurden. Einige verhältnismässig modernere Arbeiten, z. B. jene von A. M. Mitchell (1923) über die Synthese des Dolomits aus einem Gemisch von Kalzit und Magnesit bei Zimmertemperatur und einem Druck von 11 bis 20 atm CO₂, aber auch weiterer Autoren, fanden wegen dem Zweifel an der Identifikation der Reaktionsprodukte keinen Widerhall.

Viele experimentelle Synthesen einzelner Karbonate werden in diese Übersicht nicht eingereiht, da sie nicht voll den Vorstellungen von ihrer Entstehung auf metasomatischem Wege durch Verdrängung anderer Karbonate entsprechen. Der Autor ist sich

dabei dessen bewusst, dass eine genaue Festlegung der Grenze zwischen typisch „metasomatischer“ Entstehungsart von Karbonaten und deren Entstehung aus Lösungen nicht möglich ist, weil sich bestimmte Probleme mit der bisherigen Begrenzung des Begriffes „Metasomatose“ zeigten.

Die erste experimentelle Modellierung der Metasomatose von Kalzit durch Dolomit nach modernen Begriffen wurde von D. L. Graf und J. R. Goldsmith (1956) beschrieben. Dolomit und eine dolomitähnliche Substanz, sog. Protodolomit synthetisierten sie bei einer Temperatur von 25 bis 400 °C, wobei als Ausgangsstoffe Aragonit, verschiedene Mg-Ca-Karbonaten-Gele, Mg-Kalzit u. ä. dienten. Es gelang den Autoren bei unterschiedlichen CO₂-Drücken bereits bei niedrigen Temperaturen eine durch Zusammensetzung dem Dolomit entsprechende kristalline Substanz zu gewinnen, jedoch mit einem höheren Ca-Anteil (Protodolomit = Ca : Mg > 1). Einige Experimente in ähnlichem Sinne wurden von G. Baron (1960) wiederholt.

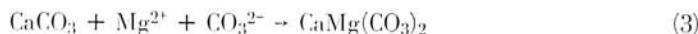
H. E. Usdowski (1967) studierte unter anderen das System CaCO₃-MgCO₃-CaCl₂-MgCl₂-H₂O. Im Temperaturintervall von 120–180 °C gelangte er zu dem Schluss, dass beide Arten der Dolomitbildung, nämlich so durch die Verdrängung von Kalzit durch Mg²⁺-Ionen, als auch jene von Magnesit durch Ca²⁺-Ionen möglich sind:



Genannter Autor konstatierte, dass die Reaktion (1) bei 120 °C nur dann realisierbar ist, wenn als Ausgangsstoff Aragonit, nicht jedoch Kalzit verwendet wird. Bei 100 °C gelang es ihm jedoch nicht Dolomit, ja nicht einmal Protodolomit herzustellen, selbst bei Verwendung von Aragonit als Ausgangsstoff. Selbst halbjährige Versuche blieben erfolglos. Bei dieser Temperatur gelang es auch nicht die Reaktion (2) zu realisieren.

Im Rahmen der Versuche um die Modellierung mariner Prozesse verfolgte H. E. Usdowski auch Sulfat-Systeme. Auch in diesen Fällen misslang der Übergang zu Dolomit bei Temperaturen unter 120 °C und bei dieser Temperatur gelang er nur unter Verwendung von Aragonit. Gemeinsames Merkmal für beide verfolgten Systeme war, dass die Entstehung des Dolomits günstig durch den erhöhten Gehalt an CO₂ (p_{CO₂}) im System beeinflusst wurde. In umgekehrtem Sinne kommt es nämlich zur Hydrolyse der Mg-Verbindungen unter Bildung von Mg(OH)₂.

Als bestimmte Eigenheit seien hier die Experimente von F. Lippmann (1967) angeführt. Bei 27 °C gelang es ihm Norsethit BaMg(CO₃)₂ zuzubereiten und dies durch Einwirkung von MgCl₂ und NaHCO₃ enthaltende Lösungen auf festen Witherit BaCO₃. Die Ergebnisse der Experimente verwendete er als Grundlage zur Diskussion über die Modellierung der Dolomitisation. Im Hinblick auf eine gewisse Analogie zwischen Norsethit und Dolomit setzt er für die Entstehung des letztgenannten folgenden Reaktionsmechanismus voraus:



P. E. Rosenberg und H. D. Holland (1964) befassten sich mit dem Studium des Gleichgewichtes im System Kalzit-Dolomit-Magnesit bei Temperaturen zwischen 275 und 400 °C. Die Experimente wurden unter erhöhtem CO₂-Partialdruck durchgeführt, um die Hydrolyse von Mg²⁺ zu verhindern. Aus dem Studium ging hervor, dass das Stabilitätsfeld des Dolomits gegenüber dem Kalzit durch die Werte 0.925 bis 0.975 des Verhältnisses $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}}$ gegeben ist, wohingenen es gegenüber von Magnesit

von 0.700 bei 275 °C bis 0.875 bei 500 °C schwankt. Das Stabilitätsfeld des Dolomits erweitert sich mit sinkender Temperatur, da die Lösungen mit zunehmender Temperatur progressiv reicher an Kalzium werden (Mg^{2+} -Hydrolyse).

Das wasserfreie Magnesium-Karbonat-Magnesit wurde durch direktes Erwärmen von $CaCO_3$ mit einer Lösung von $MgCl_2$ bei erhöhtem CO_2 -Partialdruck gewonnen (W. A. Deer et al., 1962). In jüngster Zeit konzentrieren sich jedoch die experimentellen Arbeiten mehr auf den möglichen Übergang



als auf die direkte Umwandlung von Kalzit zu Dolomit. Zu dieser Gruppe von Arbeiten gehören zumal auch jene von W. J ohann es (1966, 1967, 1970). Aus seinen Arbeiten resultierte beim Vergleich mit dem Ergebnissen von Rosenberg und Holland,

dass die durch das Verhältnis $\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ gegebenen Gleichgewichtsbeziehungen zu

höheren Temperaturen hin verschoben sind, d. h. Dolomit ist seinen Experimenten nach grundsätzlich stabiler. Von bestimmtem Interesse mag sein, dass W. J ohann es (1970) die erhöhte Abhängigkeit der Gleichgewichtsverhältnisse des Überganges Kalzit \rightarrow Dolomit \rightarrow Magnesit vom CO_2 -Partialdruck ausgesprochen nicht registrierte, obwohl dies vor ihm viele Autoren beobachteten, und wie dies auch theoretisch zu erwarten ist. In der zitierten Arbeit betont er, dass im Gebiet bis zu 24 Molprozent CO_2 in Lösung, dieses die Werte der Gleichgewichtsverhältnisse von Ca^{2+} ; $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ nicht beeinflusst. Die Gegenwart von $NaCl$ in der Lösung beeinflusst die Gleichgewichtsverhältnisse und zwar so, dass sich die Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung erhöht, was einen ungünstigen Einfluss auf die Entstehung von Magnesit bedeuten sollte.

Ankerit wurde trotz seiner Wichtigkeit und trotz seiner voraussätzlichen Entstehung auf metasomatischem Wege bislang auf diese Art nicht zubereitet. Bei unseren bisherigen Experimenten (bei niedrigen Temperaturen) erhielten wir für gewöhnlich ein Gemenge von Kalzit und Siderit. Es ist augenscheinlich, dass die Verdrängung der übrigen Karbonate durch Ankerit spezielle Bedingungen erfordert, die zu realisieren es bisher nicht gelang.

Methodik der Forschung

Die Erforschung der Reaktionen und der Gleichgewichte in den studierten Systemen wurde praktisch zu gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie in den vorhergehenden Arbeiten des Autors (J. Babčan 1970, 1974a, 1974b) bereits beschrieben wurden. Es wurden die gleichen Reagenzien, Vorrichtungen und Geräte sowie Arbeitsvorgänge angewendet.

Die Art der Bewertung der Resultate stimmt im Grundsätzlichen mit den vorhergehenden überein, unterscheidet sich aber quantitativ in den Angaben über die Verteilung der Komponenten in den Reaktionsprodukten. Als Grundlage zur quantitativen Bewertung der Ergebnisse dienten chemische und röntgenographische Analysen. Bei Kenntnis der Zusammensetzung der festen Produkte und Komponenten in der Lösung wurde der Anteil der Minerale im Gemenge entweder quantitativ berechnet, falls die Endprodukte ein binäres System darstellten, oder semiquantitativ, falls in den Produkten drei Komponenten (Kalzit, Dolomit, Magnesit) festgestellt wurden. In diesem Falle wurde der Gehalt an einzelnen Komponenten nur auf Grund der Ergebnisse der diffraktographischen Analyse abgeschätzt.

Alle Systeme wurden sowohl vom Standpunkt der Kinetik der verlaufenden Reaktionen verfolgt, als auch von dem der Gleichgewichtszustände. Bei der Verfolgung der Kinetik wurden die Experimente nach Verlauf der entsprechenden Zeit „gestoppt“ und die Komponenten sowohl in der Lösung, als auch die Komponenten in den festen Produkten analysiert. Die Ergebnisse des Studiums der Kinetik der Reaktionen werden als „Ungleichgewichtszustände“ bezeichnet. Als Gleichgewichtszustände wurden solche von Experimenten betrachtet die bei 100 °C 1634 Stunden, bei 150 °C 550 Stunden und bei 200 °C 235 Stunden dauerten.

In den graphischen Veranschaulichungen entspricht bei der quantitativen Charakterisierung der Reaktionsprodukte das weisse Feld der Rechtecke dem Kalzit, das schwarze dem Magnesit und das schraffierte dem Dolomit.

Das System Kalzit-MgCl₂

Die Ergebnisse des Studiums des Ungleichgewichtszustandes des Systems Kalzit-MgCl₂, welches auf die Erforschung der Bedingungen zur Verdrängung von Kalzit durch Dolomit und Magnesit abzielte, werden in den Abbildungen 1 bis 3 veranschaulicht. Die Ergebnisse des Studiums der Gleichgewichtszustände sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst und werden graphisch in den Abbildungen 4 und 5 veranschaulicht.

Die Ergebnisse des Studiums der Ungleichgewichtszustände erbrachten einige beachtenswerte Feststellungen. Vor allem schon jene, dass es zur Verdrängung von Kalzit durch Dolomit bereits bei 100 °C binnen 24 Stunden kommt (Abb. 1). Wie bereits zitiert wurde, bestreitet H. E. U s d o w s k i die Möglichkeit einer solchen Reaktion, falls nicht Aragonit verwendet wird. Unterhalb 100 °C gelang es ihm selbst unter Anwendung von Aragonit nicht, die Reaktion der Verdrängung von CaCO₃ durch Dolomit zu bestätigen.

Ausser den angeführten Temperaturen wurde hier noch bei 50 °C experimentiert. Die Ergebnisse werden jedoch weder in den Tabellen, noch in den Abbildungen angeführt weil wir bezweifelten und keine Gewähr dafür hatten, dass die ursprünglichen, nahezu 1000 Stunden dauernden Experimente bei dieser Temperatur tatsächlich bis zum Gleichgewichtszustand geführt wurden. Bei 50 °C wurde jedoch die Entstehung von Dolomit in den Reaktionsprodukten registriert.

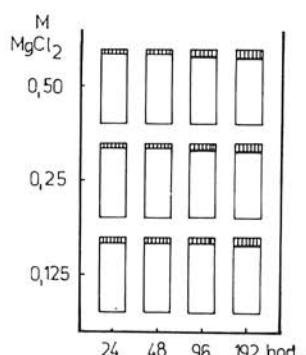


Abb. 1. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Kalzit-MgCl₂ bei 100 °C (Ungleichgewichtszustände)

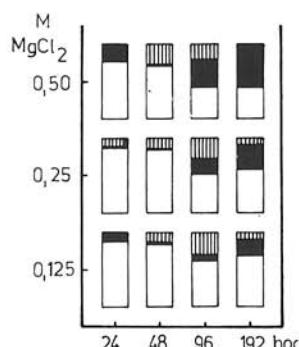


Abb. 2. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Kalzit-MgCl₂ bei 150 °C (Ungleichgewichtszustände)

Eine weitere Eigenheit ist, dass die Reaktion zwischen Kalzit und $MgCl_2$ nicht immer unter Entstehung von Dolomit als Zwischenprodukt verlaufen muss. Dolomit entsteht als erster nur bei niedrigen Temperaturen und niedrigen $MgCl_2$ -Konzentrationen, jedoch auch dies muss nicht Regel ohne Ausnahme sein, wie Abb. 2 mit 24 Stunden dauernden Experimenten bestätigt.

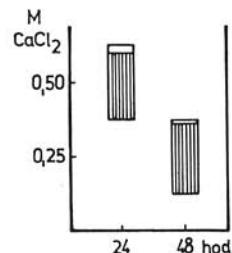


Abb. 3. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Kalzit- $MgCl_2$ bei 200 °C (Ungleichgewichtszustände)

In Gleichgewichtssystemen (Abb. 4) sind die Ergebnisse bereits eindeutig. Bei 100 °C entsteht bei allen verfolgten $MgCl_2$ -Konzentrationen nur Dolomit. Bei 150 °C werden Mischprodukte gewonnen und bei 200 °C entsteht in den Reaktionsprodukten, bei allen $MgCl_2$ -Konzentrationen nur Magnesit.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit jenen von W. Johannes (1966) wird in Abb. 6 veranschaulicht. Unsere Abhängigkeit des Grammionenverhältnisses zur Temperatur, ermittelt im Temperaturbereich 100—200 °C, liegt in dem begrenzten Gebiet; durch seine Versuche bei 150 °C nähert sie sich jedoch mehr den Versuchen mit an-

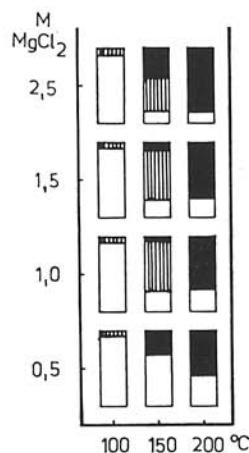


Abb. 4. Konzentrations- und Temperaturverhältnis der Reaktionen im System Kalzit- $MgCl_2$ (Gleichgewichtszustände)

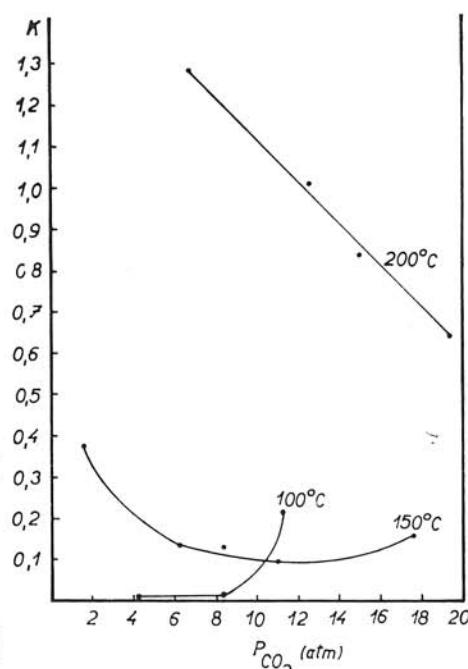


Abb. 5. Isothermen des Verhältnisses von Gleichgewichtskonstante der Reaktionen und CO_2 -Partialdruck im System Kalzit- $MgCl_2$

T a b e l l e 1. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Kalzit-MgCl₂-CO₂

T °C	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺					
100	0,019	0,421	—	0,04	0,03	93 K	7 D
	0,019	0,467	4,2	0,04	0,03	93 K	7 D
	0,019	0,471	8,3	0,04	0,03	93 K	7 D
	0,120	0,387	11,30	0,24	0,21	63 K	37 D
150	0,158	0,278	1,6	0,36	0,38	70 K	30 M
	0,078	0,390	6,3	0,17	0,13	85 K	15 M
	0,078	0,391	8,4	0,16	0,13	85 K	15 M
	0,097	0,411	17,6	0,19	0,16	83 K	17 M
200	0,321	0,156	6,8	0,67	1,28	40 K	60 M
	0,313	0,190	12,5	0,62	1,01	41 K	59 M
	0,276	0,202	15,1	0,58	0,84	49 K	51 M
	0,237	0,200	19,5	0,51	0,64	56 K	44 M

 $G_p = \frac{\text{Grammionenverhältnis}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$

K — Gleichgewichtskonstante der Reaktion

T a b e l l e 2. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Kalzit-MgCl₂-NaCl-CO₂

T °C	C _{NaCl} (M/l)	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)	
		Ca ²⁺	Mg ²⁺					
100	0,00	0,019	0,421	—	0,04	0,03	93 K	7 D
	0,25	0,029	0,464	—	0,06	0,04	93 K	7 D
	0,50	0,029	0,469	—	0,06	0,04	93 K	7 D
	1,00	0,029	0,464	—	0,06	0,04	93 K	7 D
	3,00	0,021	0,491	1,1	0,04	0,03	92 K	8 D
	6,00	0,019	0,487	1,1	0,04	0,02	93 K	7 D
150	0,00	0,158	0,278	1,6	0,36	0,38	70 K	30 M
	0,25	0,098	0,452	1,3	0,18	0,14	76 K	14 D 10 M
	0,50	0,118	0,348	1,7	0,25	0,22	71 K	20 D 9 M
	1,00	0,172	0,314	2,0	0,35	0,34	58 K	30 D 12 M
	3,00	0,117	0,380	1,5	0,23	0,18	72 K	17 D 11 M
	6,00	0,156	0,357	1,2	0,30	0,25	65 K	24 D 11 M
200	0,00	0,321	0,156	6,8	0,67	1,28	40 K	— 60 M
	0,25	0,318	0,129	7,2	0,71	1,51	38 K	10 D 52 M
	0,50	0,323	0,144	9,5	0,69	1,34	37 K	10 D 53 M
	1,00	0,321	0,10	8,4	0,68	1,25	38 K	9 D 53 M
	6,00	0,313	0,144	8,2	0,69	1,15	39 K	10 D 51 M
	3,00	0,331	0,128	7,9	0,72	1,22	35 K	13 D 52 M

nähernd 0,2-molaren, bei 200 °C jenen mit 9-molaren Lösungen. Die Unterschiede werden wahrscheinlich durch die unterschiedlich angewendeten Drücke verursacht. W. Johannes arbeitete bei einem Druck von 2000 Bar auf die Wände der Goldampullen, was sich sicher auch auf die CO₂-Partialdruckänderung, und zumal bei 200 °C auf das Auftreten der MgCl₂-Hydrolyse auswirkt. Es sei darauf verwiesen, dass sich das von uns bei 100 °C ermittelte Gleichgewicht auf das System Kalzit-Dolomit bezieht.

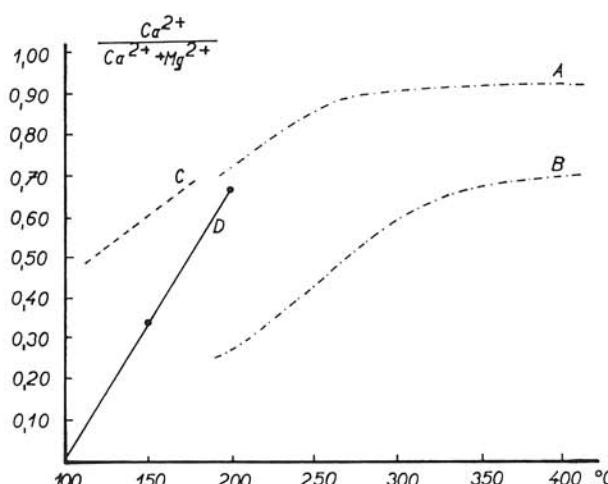


Abb. 6. Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Komponenten im System Ca²⁺-Mg²⁺-CO₃²⁻-Cl⁻-H₂O (A — für 0,2 M MgCl₂; B — für 9 M MgCl₂; C — Resultate von H. E. Udosowski, zitiert laut W. Johannes, 1966; D — Ergebnisse vorliegender Arbeit bei 0,5 M MgCl₂)

Der CO₂-Partialdruck beeinflusst recht offenkundig die Werte der Gleichgewichtskonstante der Reaktionen, zumal bei 200 °C. Das ist eine, von den Ergebnissen von W. Johannes sich unterscheidende Beobachtung.

Der Einfluss der NaCl-Konzentration auf den Reaktionsverlauf stimmt im Ganzen mit den Beobachtungen von W. Johannes in dem Sinne überein, dass sie die Gleichgewichtskonstante beeinflusst. Unsere Beobachtungen gehen dahingehend weiter, dass ihnen zu folge NaCl auch auf den Charakter der Produkte Einfluss hat (Tabelle 2). Während sich in den Systemen ohne NaCl bei 200 °C und Gleichgewichtsbedingungen nur Magnesit bildete, entstand als neue Komponente in Gegenwart von NaCl auch Dolomit.

Für die geochemische Applikation resultiert aus unseren Ergebnissen die Schlussfolgerung, dass es vom Gesichtspunkt der Experimente möglich ist Kalzit durch Dolomit, Magnesit sowie durch deren Gemenge zu verdrängen. Der Charakter der Endprodukte steht in Abhängigkeit von Temperatur und NaCl-Konzentration. Im breiten MgCl₂-Konzentrationsintervall entsteht bei Temperaturen von 100 °C und niedriger nur Dolomit, bei 200 °C nur Magnesit; die Temperatur von 150 °C bildet einen gewissen Übergang. Die erhöhte NaCl-Konzentration in Lösung kann die Reaktionen in Richtung zur Bildung von Dolomit auch bei höheren Temperaturen beeinflussen.

Zur Ergänzung der Information über das System Kalzit-Mg²⁺ wurde hier eine experimentelle Verfolgung der Systeme Kalzit-MgSO₄ durchgeführt. Diese Beobachtungen

T a b e l l e 3. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Magnesit-CaCl₂-CO₂

T °C	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺						
100	0,266	0,114	—	0,70	0,65	25 D	75 M	
	0,294	0,154	4,9	0,66	0,75	29 D	71 M	
	0,308	0,161	8,7	0,66	0,75	31 D	69 M	
	0,292	0,166	11,8	0,64	0,82	32 D	68 M	
150	0,302	0,472	0,7	0,64	0,87	26 K	10 D	64 M
	0,311	0,119	7,2	0,72	0,57	18 K	7 D	75 M
	0,331	0,109	10,7	0,75	0,49	18 K	5 D	77 M
	0,314	0,117	12,8	0,73	0,56	19 K	6 D	75 M
200	0,333	0,097	4,0	0,77	0,47	19 K	81 M	
	0,370	0,097	7,7	0,79	0,42	19 K	81 M	
	0,374	0,100	11,2	0,79	0,43	20 K	81 M	
	0,354	0,105	14,8	0,77	0,48	19 K	80 M	

T a b e l l e 4. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Magnesit-CaCl₂-NaCl-CO₂

T °C	(M/l) C _{NaCl}	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)		
		Ca ²⁺	Mg ²⁺						
100	0,00	0,266	0,114	—	0,70	0,65	25 D	75 M	
	0,25	0,272	0,240	—	0,53	1,31	45 D	55 M	
	0,50	0,257	0,212	—	0,55	1,22	40 D	60 M	
	1,00	0,272	0,236	—	0,53	1,33	38 D	62 M	
	3,00	0,263	0,183	—	0,59	1,10	35 D	65 M	
	6,00	0,316	0,104	—	0,75	0,54	20 D	80 M	
150	0,00	0,302	0,172	0,7	0,64	0,87	26 K	10 D	64 M
	0,25	0,272	0,156	0,7	0,64	0,87	30 K	—	70 M
	0,50	0,292	0,175	0,8	0,62	0,94	33 K	—	67 M
	1,00	0,311	0,156	0,8	0,67	0,80	30 K	—	70 M
	3,00	0,318	0,170	0,8	0,65	0,90	32 K	—	68 M
	6,00	0,333	0,120	—	0,73	0,63	23 K	—	77 M
200	0,00	0,333	0,097	4,0	0,77	0,47	19 K	—	81 M
	0,25	0,342	0,125	5,0	0,73	0,59	14 K	—	86 M
	0,50	0,350	0,097	4,5	0,78	0,46	19 K	—	81 M
	1,00	0,354	0,100	5,1	0,78	0,48	19 K	—	81 M
	3,00	0,331	0,097	5,1	0,77	0,53	19 K	—	81 M
	6,00	0,370	0,080	3,7	0,82	0,40	15 K	—	85 M

sind grundlegend schwieriger als beim System Kalzit- $MgCl_2$, zumal was die Auswertung der Gleichgewichtsverhältnisse betrifft. In diesem System entsteht nämlich auch das verhältnismässig wenig lösliche $CaSO_4$ ob in Form von Gipsstein oder als Anhydrit, welches die exakte Auswertung der Reaktionskonstanten verhindert. Deshalb wurde dieses System hier nur qualitativ verfolgt.

Es wurde festgestellt, dass es in dem genannten, geschlossenen System zu wechselseitigen Reaktionen, und somit zur Bildung von neuen Mineralen nur bei der von uns verfolgten Höchsttemperatur von 200 °C kommt; dabei treten in den Reaktionsprodukten neben Kalzit, Magnesit und Anhydrit in Erscheinung. Die Reaktion verläuft offensichtlich nach einem anderen Mechanismus als im System Kalzit- $MgCl_2$, wo es zu einer klaren Magnesitbildung bereits bei 150 °C kommt. Die Reaktion wird wahrscheinlich durch das wenig lösliche Kalziumsulfat beeinflusst, welches sich an der Oberfläche der Karbonatenkörner bildet, und erst bei der Temperatur von 200 °C kommt es zu einer

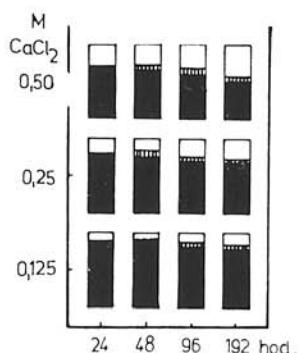


Abb. 7. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Magnesit- $CaCl_2$ bei 100 °C (Ungleichgewichtszustände)

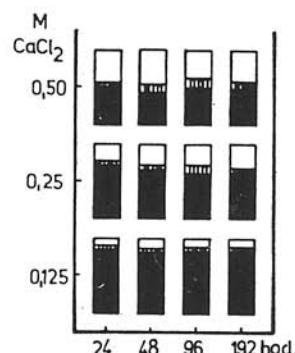


Abb. 8. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Magnesit- $CaCl_2$ bei 150 °C (Ungleichgewichtszustände)

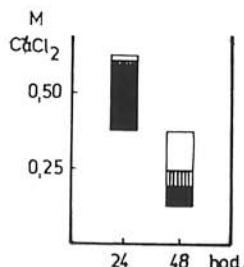


Abb. 9. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Magnesit- $CaCl_2$ bei 200 °C (Ungleichgewichtszustände)

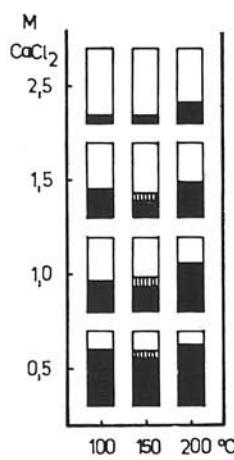


Abb. 10. Konzentrations- und Temperaturverhältnis der Reaktionen im System Magnesit- $CaCl_2$ (Gleichgewichtszustände)

bedeutenderen Diffusion der Ca^{2+} -Ionen und zur Bildung von Magnesit und Anhydrit in einer solchen Menge, dass die Gegenwart dieser Minerale auch röntgendiffraktographisch erfasst werden konnte.

Das System Magnesit- CaCl_2

Das Studium dieses Systems zielte auf die Erforschung der Verdrängungsbedingungen von Magnesit durch Dolomit und Kalzit ab. Eine Übersicht der Ergebnisse, die bei diesem Studium auf ähnliche Art und bei ähnlicher Zielsetzung wie beim System Kalzit- MgCl_2 gewonnen wurden, wird in den Tabellen 3 und 4, sowie durch die Abbildungen 7 bis 11 geboten.

Bereits das Studium der Reaktionskinetik, also das Studium der Ungleichgewichtszustände (Abb. 7 bis 9) wies eindeutig auf die verhältnismässig günstigen Möglichen-

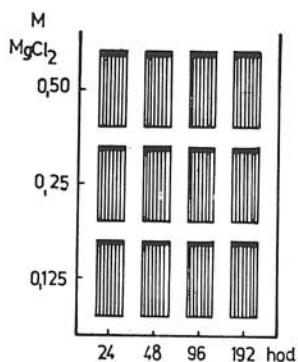
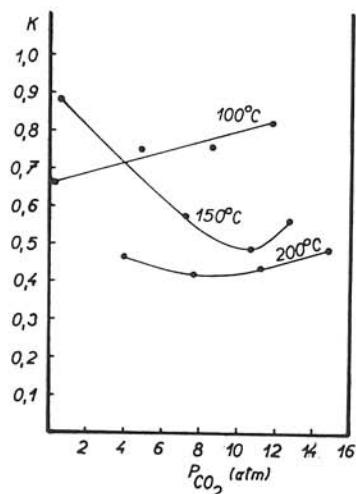


Abb. 11. Isothermen des Verhältnisses der Gleichgewichtskonstanten zu den CO_2 -Partialdrücken im System Magnesit- CaCl_2 - CO_2 ■ Abb. 12. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- MgCl_2 bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ungleichgewichtszustände)

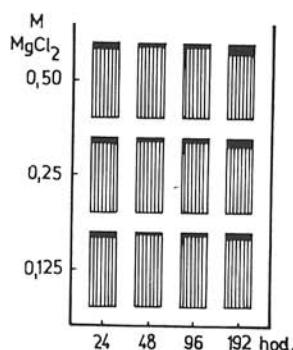


Abb. 13. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- MgCl_2 bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ungleichgewichtszustände)

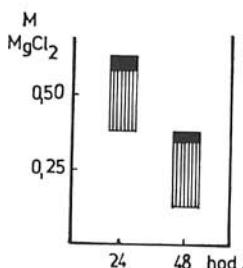
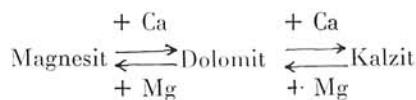


Abb. 14. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- MgCl_2 bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ungleichgewichtszustände)

keiten der Verdrängung von Magnesit durch Kalzit hin. Es ist dies eine überraschende Feststellung, welche bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurde.

In Übereinstimmung mit den Studiumsergebnissen beim System Kalzit-MgCl₂ gilt für das System Magnesit-CaCl₂, dass niedrigere Temperaturen und höhere CaCl₂-Konzentrationen sich günstig auf die Reaktionen der Verdrängung vom Magnesit durch Kalzit auswirken. Die Bildung von Dolomit gehört in diesen Systemen eher zu den Raritäten. Dolomit tritt häufiger in Systemen mit unausgewogenem Gleichgewicht auf und könnte zugunsten der Theorie der Übergänge



also vom Übergang des Magnesits zu Kalzit über Dolomit als Zwischenglied, zeugen.

Die Angaben in Abb. 7, gültig für sehr kurze Reaktionszeiten (24 Stunden), bestätigen jedoch diesen Schluss nicht, ebensowenig wie die Gleichgewichtssysteme mit langen Reaktionszeiten (Abb. 10). Dem Studium der Gleichgewichtssysteme ist zu entnehmen, dass die Endprodukte der Reaktionen praktisch eine Funktion der Temperatur darstellen. Bei 100 °C wurden in den studierten Systemen nur Kalzit und Magnesit festgestellt, ähnlich auch bei der Temperatur von 200 °C nur mit für das unveränderte Magnesit günstigeren Verhältnissen. Bei 150 °C zeigt sich auch bei diesem System eine gewisse Stabilität des ternären Systems Kalzit-Dolomit-Magnesit, in welchem der Dolomitgehalt mit steigender CaCl₂-Konzentration sinkt.

Der Einfluss des CO₂-Partialdruckes auf den Reaktionsverlauf, bewertet aufgrund der Gleichgewichtskonstanten, ist nicht so markant wie dies beim System Kalzit-MgCl₂ der Fall war. Bei der Temperatur von 100 °C und in einem gewissen Sinne auch bei 150 °C (Abb. 11) hat CO₂ analogen Einfluss. Bei 200 °C ist die Wirkung des CO₂ gänzlich

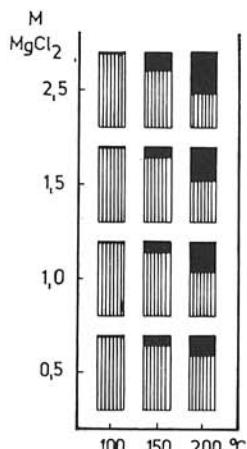


Abb. 15. Konzentrations- und Temperaturverhältnis der Reaktionen im System Dolomit-MgCl₂ (Gleichgewichtszustände)

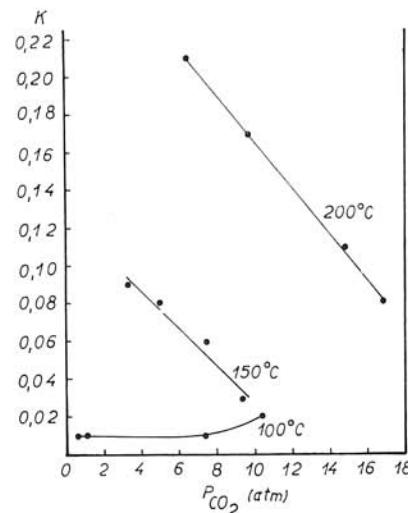


Abb. 16. Isothermen des Verhältnisses der Gleichgewichtskonstanten zu den CO₂-Partialdrücken im System Dolomit-MgCl₂-CO₂

Tabelle 5. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Dolomit-MgCl₂-CO₂

T °C	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺					
100	0,008	0,498	0,7	0,02	0,01	98 D	2 M
	0,009	0,498	1,0	0,02	0,01	98 D	2 M
	0,009	0,518	7,4	0,02	0,01	98 D	2 M
	0,012	0,516	10,1	0,02	0,02	98 D	2 M
150	0,061	0,452	3,3	0,12	0,09	85 D	15 M
	0,055	0,455	5,0	0,11	0,08	89 D	11 M
	0,041	0,471	7,5	0,08	0,06	93 D	7 M
	0,023	0,454	9,4	0,05	0,03	95 D	5 M
200	0,119	0,348	6,7	0,25	0,21	74 D	26 M
	0,114	0,406	9,9	0,22	0,17	86 D	14 M
	0,078	0,428	14,9	0,15	0,11	84 D	16 M
	0,058	0,454	16,9	0,11	0,08	89 D	11 M

Tabelle 6. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Dolomit-MgCl₂-NaCl-CO₂

T °C	C _{NaCl} (M/l)	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)	
		Ca ²⁺	Mg ²⁺					
100	0,00	0,008	0,498	0,7	0,02	0,01	98 D	2 M
	0,25	0,010	0,445	—	0,02	0,01	98 D	2 M
	0,50	0,008	0,487	—	0,01	0,01	99 D	1 M
	1,00	0,010	0,487	—	0,02	0,01	98 D	2 M
	3,00	0,009	0,469	—	0,02	0,01	99 D	1 M
	6,00	0,007	0,494	—	0,01	0,01	99 D	1 M
150	0,00	0,061	0,452	3,3	0,12	0,09	85 D	15 M
	0,25	0,058	0,454	1,2	0,08	0,06	89 D	11 M
	0,50	0,031	0,455	1,3	0,06	0,04	94 D	6 M
	1,00	0,029	0,479	1,2	0,06	0,04	95 D	5 M
	3,00	0,029	0,479	1,3	0,06	0,04	95 D	5 M
	6,00	0,019	0,467	1,4	0,04	0,02	97 D	3 M
200	0,00	0,019	0,348	6,7	0,25	0,21	74 D	26 M
	0,25	0,135	0,326	6,8	0,29	0,25	69 D	31 M
	0,50	0,140	0,312	6,6	0,31	0,27	67 D	33 M
	1,00	0,146	0,302	8,6	0,33	0,26	65 D	35 M
	3,00	0,101	0,358	5,9	0,22	0,15	79 D	21 M
	6,00	0,097	0,380	6,4	0,20	0,13	80 D	20 M

verschieden; dies entspricht dem nahezu erwarteten konträren Einfluss wie beim System Kalzit- $MgCl_2$. Das Gepräge der Wirkung des CO_2 ist hier jedoch nicht so überzeugend.

Das in der Lösung sich befindliche $NaCl$ kam erst bei der Temperatur von $150^\circ C$ deutlich in Erscheinung, und zwar dadurch, dass es die Bildung des Dolomits unterdrückte. Im Hinblick auf die Ergebnisse des ähnlichen Studiums im System Kalzit- $MgCl_2$ kann dieser Einfluss als antipolar und für erwartungsgemäß erachtet werden.

Das System Dolomit- $MgCl_2$

Ziel des Studiums des Systems Dolomit- $MgCl_2$ war die Ermittlung der Bedingungen einer möglichen Verdrängung von Dolomit durch Magnesit. Die anhand des Studiums gewonnenen Ergebnisse werden in den Abbildungen 12 bis 16 und den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst.

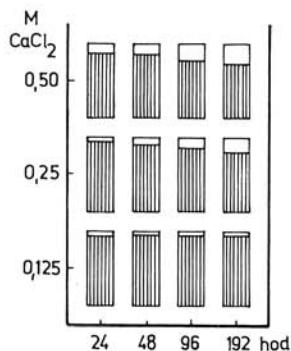


Abb. 17. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- $CaCl_2$ bei $100^\circ C$ (Ungleichgewichtszustände)

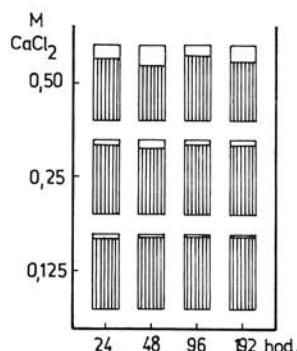


Abb. 18. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- $CaCl_2$ bei $150^\circ C$ (Ungleichgewichtszustände)

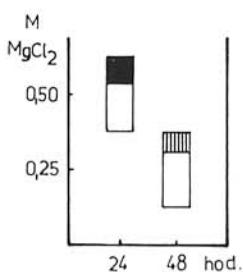


Abb. 19. Zeit- und Konzentrationsverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- $CaCl_2$ bei $200^\circ C$ (Ungleichgewichtszustände)

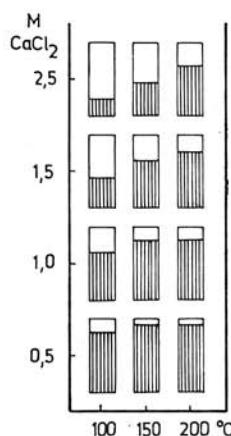


Abb. 20. Konzentrations- und Temperaturverhältnis der Reaktionen im System Dolomit- $CaCl_2$ (Gleichgewichtszustände)

Alle Ergebnisse bestätigten einhellig die Zustimmung mit den Theorien über die Umwandlung des Dolomits zu Magnesit durch Einwirkung von Mg^{2+} -Ionen. Sowohl das Studium der Ungleichgewichts-, als auch das der Gleichgewichtssysteme bestätigte das direkte Verhältnis des Einflusses von Temperatur und Konzentration der verwendeten Lösung auf die Intensität der Reaktionen.

Der Einfluss des CO_2 (Abb. 16) auf den Reaktionsverlauf steht mit dem System Kalzit- $MgCl_2$ bei 100 und 200 °C. in gewissem Sinne auch mit den Isothermen bei 150 °C in Übereinstimmung. Die Auswertung der Reaktionen bei 200 °C wurde durch den gegenwärtigen Bruzit, der durch Hydrolyse von $MgCl_2$, bzw. von $MgCO_3$ in Milieus mit niedrigen CO_2 -Partialdrücken entsteht, negativ beeinflusst.

$NaCl$ beeinflusst die Reaktionen bei 100 °C nicht, bei 150 °C senkt es die Werte der Gleichgewichtskonstanten, bei 200 °C steigert es in einer bestimmten Konzentration, dann senkt es erneut deren Werte. Auch in diesem System tritt bei allen Systemen bei 200 °C Bruzit in Erscheinung.

Das System Dolomit- $CaCl_2$

Das experimentelle Studium dieses Systems zielte auf die Erforschung der Bedingungen einer möglichen Verdrängung von Dolomit durch Kalzit ab. Die gewonnenen Ergebnisse werden graphisch in den Abbildungen 17 bis 21 und den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

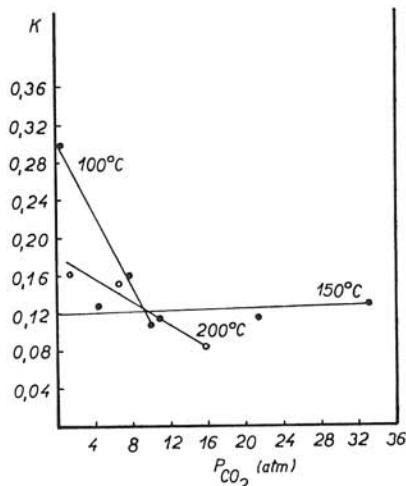


Abb. 21. Isothermen des Verhältnisses der Gleichgewichtskonstanten zu den CO_2 -Partialdrücken im System Dolomit- $CaCl_2$ - CO_2

Die Ergebnisse des Studiums des Systems Dolomit- $CaCl_2$ können sowohl mit den Ergebnissen im System Dolomit- $MgCl_2$, als auch mit jenen im System Magnesit- $CaCl_2$, verglichen werden. Im ersten Falle kann konstatiert werden, dass die Reaktionen des Dolomits mit $CaCl_2$ intensiver sind als jene mit $MgCl_2$. Dies steht gesamtheitlich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Studiums des Systems Magnesit- $CaCl_2$.

Überraschender jedoch ist, dass die Reaktionen zwischen Magnesit und $CaCl_2$ in absoluten Werten, d. i. in der Menge des neugebildeten Kalzits, bedeutend intensiver sind als dies beim System Dolomit- $CaCl_2$ der Fall ist. Dies kann bei allen verfolgten Konzentrationen und Temperaturen beobachtet werden. Diese Erscheinung kann bislang nicht erklärt werden.

T a b e 11 e 7. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Dolomit-CaCl₂-CO₂

T °C	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺				
100	0,370	0,080	— 1,1 7,9 10,1	0,82	0,31	18 K 82 D
	0,438	0,036		0,92	0,17	8 K 92 D
	0,451	0,039		0,92	0,16	8 K 92 D
	0,469	0,037		0,93	0,11	8 K 92 D
150	0,418	0,031	— 4,7 21,4 32,8	0,93	0,41	7 K 93 D
	0,410	0,037		0,92	0,43	8 K 92 D
	0,409	0,031		0,93	0,41	7 K 93 D
	0,355	0,031		0,92	0,43	7 K 93 D
200	0,406	0,043	1,3 6,8 10,7 15,7	0,91	0,16	7 K 93 D
	0,407	0,040		0,91	0,45	7 K 93 D
	0,412	0,029		0,93	0,41	6 K 94 D
	0,441	0,025		0,95	0,09	5 K 95 D

CO₂ wirkt auf den Reaktionsverlauf unausgeglichen ein (Abb. 21), bei der höchsten und der niedrigsten Temperatur senkt es augenfällig die Werte der Gleichgewichtskonstanten, bei 150 °C verhält es sich annähernd neutral.

NaCl hat eine insgesamt senkende Tendenz, seine Gegenwart senkt die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen praktisch bei allen verfolgten Temperaturen.

Diskussion und gesamtheitliche Bewertung der Ergebnise

Experimentell bestätigte sich die Möglichkeit aller, in den die wichtigsten Karbonate der alkalischen Erden (Kalzit, Dolomit, Magnesit), und Lösungen der Ca- und Mg-Chloride enthaltenden Systemen, erwarteten Reaktionen. Von den gewonnenen Ergebnissen seien nur die wichtigsten genannt.

a) Die Reaktion des Kalzits mit MgCl₂ kann sowohl zur Bildung von Dolomit, als auch zu der von Magnesit führen. Niedrigere Temperaturen und niedrigere MgCl₂-Konzentrationen wirken sich günstiger auf die Bildung von Dolomit, höhere Temperaturen und höhere MgCl₂-Konzentrationen wieder auf jene des Magnesits aus.

b) Die Reaktion von Dolomit mit MgCl₂ führt zur Bildung von Magnesit. Auch hier besteht ein direktes Verhältnis zwischen Temperatur und Konzentration von MgCl₂ einerseits und dem Reaktionseffekt.

c) Beachtenswert ist, dass Kalzit mit MgCl₂ unter Bildung von Magnesit intensiver reagiert als Dolomit, und dies unter ansonsten gänzlich übereinstimmenden Bedingungen.

d) Die Verfolgung der Reaktionskinetik deutete an, dass der Übergang Kalzit → Magnesit nicht die Bildung von Dolomit als Zwischenglied erfordert. Dies bestätigt schliesslich die obenerwähnte Feststellung von der intensiveren Verdrängung von Kalzit durch Magnesit als die des Dolomits durch Magnesit.

T a b e l l e 8. Gleichgewichtsverhältnisse bei Reaktionen im System Dolomit-CaCl₂-NaCl-CO₂

T °C	C _{NaCl} (M/l)	In Lösung (M/l)		P _{CO₂} (atm)	G _p	K	Vertretung der Komponenten im Produkt (%)
		Ca ²⁺	Mg ²⁺				
100	0,00	0,370	0,080	—	0,82	0,31	18 K 82 D
	0,25	0,409	0,058	—	0,88	0,21	13 K 87 D
	0,50	0,381	0,064	—	0,86	0,26	15 K 85 D
	1,00	0,415	0,073	—	0,85	0,27	17 K 83 D
	3,00	0,409	0,039	—	0,91	0,15	8 K 92 D
	6,00	0,415	0,032	—	0,93	0,11	7 K 93 D
150	0,00	0,418	0,031	—	0,93	0,11	7 K 93 D
	0,25	0,428	0,019	—	0,96	0,07	4 K 96 D
	0,50	0,428	0,022	—	0,95	0,08	5 K 95 D
	1,00	0,425	0,022	—	0,95	0,08	5 K 95 D
	3,00	0,428	0,023	0,85	0,95	0,09	5 K 95 D
	6,00	0,430	0,027	0,85	0,94	0,11	6 K 94 D
200	0,00	0,406	0,042	1,3	0,91	0,16	7 K 93 D
	0,25	0,410	0,045	1,0	0,90	0,17	10 K 90 D
	0,50	0,409	0,039	1,0	0,91	0,17	8 K 92 D
	1,00	0,413	0,036	1,1	0,92	0,17	8 K 92 D
	3,00	0,418	0,039	1,5	0,91	0,17	8 K 92 D
	6,00	0,448	0,011	2,4	0,98	0,05	2 K 98 D

c) Die Reaktion von Magnesit mit CaCl₂ verläuft sowohl unter Bildung von Kalzit als auch von Dolomit. In Übereinstimmung mit der erwarteten umgekehrten Reaktion wie im System Kalzit-MgCl₂ ist für den Übergang Magnesit → Kalzit niedrige Temperatur günstiger.

f) Die Reaktion von Dolomit mit CaCl₂ führt zur Bildung von Kalzit. Der Vergleich der absoluten Mengen an Reaktionsprodukten zeugt auch hier von intensiveren Reaktionen im System Magnesit-CaCl₂ als im System Dolomit-CaCl₂.

g) Der umfangreichen Forschung ist die Feststellung zu entnehmen, dass Systeme mit neugebildetem Dolomit meist bei einer Temperatur von 150 °C in Erscheinung treten, während eine Temperatur von 100 °C günstiger für die Bildung von Kalzit, und diejenige von 200 °C für die Bildung von Magnesit ist.

h) Zum Unterschied von allen bisher angeführten Diagrammen der Gleichgewichte in den Systemen Ca²⁺-Mg²⁺-CO₃²⁻-Cl⁻ in metasomatische Reaktion voraussetzenden Systemen, entstehen auch ternäre Systeme. Die bisherigen Gleichgewichte wiesen immer nur binäre Systeme auf.

i) Die Entstehung von Dolomit und auch von Magnesit durch Verdrängung von Kalzit, aber auch umgekehrte Reaktionen gelang es uns, zum Unterschied zu anderen Autoren, welche diese Möglichkeit ausschliessen, bereits bei 100 °C zu beweisen.

j) Das Studium der nur im System Kalzit-MgSO₄ verwirklichten Sulfatsysteme erbrachte gänzlich unterschiedliche Ergebnisse als im Falle der Chloridsysteme. Wie aus dem Studium resultiert, könnten hier metasomatische Reaktionen nur bei entschieden höheren Temperaturen verlaufen, wenigstens was geschlossene Systeme betrifft.

k) Für die Prozesse in der Natur kann aus den erreichten Ergebnissen der Schluss

von den Möglichkeiten aller Reaktionen des metasomatischen Typs gefolgt werden. Eine gründlichere Applikation auf natürliche Vorgänge, erfordert ein ergänzendes Studium der Löslichkeit von Mineralen in verschiedenen Milieus, welches die Konzentrationsänderungen der eigentlich metasomierenden Faktoren (CaCl_2 , MgCl_2), CO_2 -Partialdruck, NaCl -Konzentration u. ä. in Erwägung zieht. Die Summe dieser Erkenntnisse sollte die theoretische Begründung der Optimalität der einzelnen Reaktionen und deren Abweichung von den erwarteten Ergebnissen liefern.

Schlussfolgerungen

Beim Studium von Reaktionen in Kalzit, Dolomit und Magnesit und Lösungen von CaCl_2 und MgCl_2 enthaltenden Systemen, wurde die prinzipielle Möglichkeit der gegenseitigen Verdrängung eines Karbonates durch ein anderes beglaubigt. Es wurde bestätigt, dass Kalzit unter Einwirkung von Mg^{2+} (MgCl_2) sowohl von Dolomit als auch von Magnesit verdrängt werden kann. Magnesit können Ca^{2+} -Ionen (CaCl_2) zu Kalzit oder Dolomit überführen und Dolomit kann mit Ca^{2+} unter Bildung von Kalzit und mit Mg^{2+} unter Bildung von Magnesit reagieren.

Viele Erkenntnisse bestätigten bisherige Literaturangaben, einige gewonnene Erkenntnisse dagegen sind grundsätzlich neu. So wurde festgestellt, dass Dolomit aus Kalzit bereits bei einer Temperatur von 100 °C entstehen kann. Kalzit kann durch Mg^{2+} direkt zu Magnesit, ohne Dolomit als Zwischenstufe verdrängt werden: bei 100 °C entstand im System nur Dolomit, bei 150 °C ein Gemenge von Dolomit und Magnesit, bei 200 °C nur Magnesit. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde auch bei den Reaktionen des Magnesits mit Ca^{2+} festgestellt.

Wesentlich ist die Feststellung der Existenz eines ternären stabilen Systems Kalzit-Dolomit-Magnesit mit einem Optimum bei 150 °C. Seine Entstehung wird durch einen bestimmten CO_2 -Partialdruck und eine bestimmte NaCl -Konzentration in der Lösung bedingt. Die Bildung des ternären Systems wird durch die nahen Löslichkeitswerte von Kalzit, Dolomit und Magnesit bei den angeführten Bedingungen erklärt.

Übersetzt von E. WALZEL.

SCHRIFTTUM

- ANDRUSOV, D. 1955: O pôvode slovenských dolomitov a dolomitických pieskov. Geol. sborník SAV, 6, S. 184–198.
- BABČAN, J. 1970: Die Niedertemperatursynthese von Siderit. Geol. zborn. Slov. akad. vied (Bratislava), XVI, 1, S. 89–97.
- BABČAN, J. 1974a: Die Modellierung der Niedertemperaturmetasomatose von Karbonaten durch Siderit. Geol. zborn. Slov. akad. vied (Bratislava), XXV, 1, S. 53–63.
- BABČAN, J. 1974b: Experimentálny výskum metasomatózy karbonátov minerálmi Fe^{3+} . Acta geol. geogr. Univ. Comen. (Bratislava), 27, S. 167–182.
- BAIN, G. W. 1924: Types of magnesite deposits and their origine. Econ. Geol., 19, S. 412–423.
- CHILINGAR, G. V. 1956: Note on direct precipitation of dolomite out of sea water. Compass, 34, S. 29–34.
- CHILINGAR, G. V. 1967: In: Larsen and G. V. Chilingar, 1967: Diagenesis in Sediments. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam etc., 1967, 460 pp.
- DEER, W. A. – HOWIE, R. A. – ZUSMANN, J. 1962: Rock forming minerals. Non silicates. Longmans, London.
- DOELTER, C. 1905: Physikalisch-chemische Mineralogie. Verlag J. A. Barth, Leipzig, 230 p. p.
- FRIEDRICH, O. M. 1951: Zur Genese der Ostalpinen Spatmagnesit- und Talklagerstätten. Radex Rdsch., S. 281–98.

- GRAF, D. L. — GOLDSMITH, J. R. 1956: Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *J. Geol.*, 64, S. 173—186.
- HÖPPE — SEYLER, 1875: zitiert laut C. Doepler, 1905.
- JENKINS, O. P. 1918: Notes on the possible of the magnesite near valey Washington. *Econ. Geol.*, 23, S. 381—395.
- JOHANNES, W. 1966: Experimentelle Magnesitbildung aus Dolomit + $MgCl_2$. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 13, S. 51—58.
- JOHANNES, W. 1967: Experimente zur metasomatischen Magnesitbildung. *N. J. Mineral. Mh.*, S. 321—333.
- JOHANNES, W. 1970: Zur Entstehung von Magnesitvorkommen. *N. Jb. Miner. Abh.* 113, S. 274—325.
- KERN, J. 1911: Bericht über ein Vorkommen von kristallinen Magnesit im Kronlande Salzburg. *Mon. Abschr.*, S. 1—18.
- KATO, T. 1929: The origin of the Manchurian Magnesite deposits. *Econ. Geol.*, 24, S. 90—93.
- LIPPMANN, F. 1967: Die Synthese von Norsethite $BaMg(Co_3)_2$ bei 20 °C und 1 atm. *N. Jb. Miner. Abh.*, S. 23—29.
- De LLARENA, J. G. 1953: Über die sedimentäre Entstehung des Ostalpinen Magnesite „Typus Veitsch“. *Montan. Ztg.* 69, S. 55—62.
- MITCHELL, A. E. 1923: Studies on the dolomites system. *Journal chem. Soc.*, S. 123—1055.
- PETRASCHKEK, W. 1932: Die Magnesite und Siderite der Alpen. *Sitz. Berichte d. Akad. der Wiss. (Wien), Math.-natur. Klasse, Abt. I.*, Bd. 141, S. 195—242.
- REDLICH, K. A. 1903: Über das Alter und die Entstehung einiger Erz- und Magnesitlagerstätten der Steyerischen Alpen. *Jhb. d. K. K. geol. R. A.*, Bd. 53, Hf-2, S. 285—294.
- REDLICH, K. A. 1909: Die Typen der Magnesitlagerstätten. *Z. prakt. Geol.*, Jhg. 17, S. 300—310.
- ROSENBERG, P. E. — HOLLAND, H. D. 1964: Calcite-dolomite-magnesite stability relations in solutions at elevated temperatures. *Science*, 145, S. 700—701.
- ROSZA, M. 1926: Die Entstehung des Dolomits im Gesichtspunkte der Sedimentation primären Magnesiumkarbonats. *Zbl. Chem.*, A., S. 217—233.
- STRACHOV, N. M. 1958: Fakty i hypotezy, kassajušie sa genezisa dolomitovych porod. *Izv. AN SSSR, ser. geologič.* No. 6, S. 1—18.
- USDOWSKI, H. E. 1967: Die Genese von Dolomit in Sedimenten. Springer-Verlag, Berlin etc.
- ZORKOVSKÝ, V. 1955: K otázke vzniku magnezitov. *Geolog. sborník SAV*, Bratislava, 6, S. 131—142.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. CAMBEL.