

JÁN BABČAN*

DIE MODELLIERUNG DER NIEDERTEMPERATUR-METASOMATOSE VON KARBONATEN DURCH SIDERIT

(Abb. 1—10)

Резюме: Изучение реакции между раствором FeCl_2 и карбонатами щелочей — кальцитом, доломитом, магнезитом и анкеритом — было основанием для моделирования процессов замещения этих карбонатов сидеритом. На основании исследования измерений кинетики реакции и данных о их состоянии равновесия было определено, что

- замещение карбонатов сидеритом возможно уже при температуре 25 °C;
- с самыми подходящими карбонатами для замещения являются кальцит и доломит;
- оптимальными условиями для замещения, например, кальцита является температура 50 °C и парц. давление CO_2 5—6 атм.;
- повышающееся парц. давление CO_2 имеет у кальцита в основном положительное влияние на прохождение реакции, у магнезита — негативное, у доломита смешанное;
- повышенная концентрация NaCl влияет на процесс реакции отрицательно у всех карбонатов.

Kurzfassung: Das Studium der Reaktionen zwischen einer Lösung von FeCl_2 und den Karbonaten alkalischer Erden — Kalzit, Dolomit, Magnesit und Ankerit — bildet die Grundlage zur Modellierung von Prozessen der metasomatischen Verdrängung dieser Karbonate durch Siderit. Aufgrund der Forschung von Messungen der Kinetik der Reaktionen und der Werte deren Gleichgewichtszustände wurde festgestellt, dass

- die Verdrängung von Karbonaten durch Siderit bereits bei 25 °C möglich ist
- die zur Verdrängung geeigneten Karbonate Kalzit und Dolomit sind
- die optimalsten Bedingungen zur Verdrängung z. B. von Kalzit eine Temperatur von 50 °C und der Partialdruck des CO_2 um 5—6 atm darstellen
- ein erhöhter CO_2 -Partialdruck bei Kalzit einen positiven, bei Magnesit einen negativen und bei Dolomit einen gemischten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt
- die erhöhte NaCl -Konzentration bei allen Karbonaten den Verlauf der Reaktionen negativ beeinflusst.

Nach den noch vor nicht allzu langer Zeit geltenden Ansichten (J. D. Dana — E. S. Dana 1946, W. A. Deer et al., Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1930 u. a.) sollte Siderit erst bei 130 °C durch Reaktionen, ähnlich der metasomatischen Verdrängung von Karbonaten durch lösliche Fe^{2+} -Verbindungen entstehen. In seiner vorhergehenden Arbeit (J. Babčan 1970) beschrieb der Autor die Synthese des Siderits im System Fe^{2+} — CaCO_3 — H_2O bereits bei 25 °C und bewies so die Möglichkeit der metasomatischen Verdrängung von Karbonaten durch Siderit schon bei relativ sehr niedrigen Temperaturen.

Genannte Feststellung gab den Anlass zur detaillierten experimentellen Erforschung der Bedingungen zur Niedertemperatur-Verdrängung von Karbonaten durch Siderit. Die Experimente knüpfen in einem gewissen Sinne an die Ergebnisse von W. Johannes (1968, 1969), der allerdings im Bereich der höheren Temperaturen von 150 bis 400 °C arbeitete, an.

Der Vollständigkeit halber muss ergänzt werden, dass obzwar in neuerer Literatur

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

die Möglichkeit einer Niedertemperatur-Synthese von Siderit durch die Verdrängung von Karbonaten ausgeschlossen wird, älteres Schrifttum eine solche bestätigt. So beschrieb B. Brůžs (1926) die Zubereitung von Siderit durch langzeitiges Erwärmen von Fe^{2+} -Verbindungen mit Aragonit, Kalzit und Witherit in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100–150 °C. A. Büchner (1828) erwähnt die Entstehung von Siderit durch Mischen einer Lösung von FeCl_2 mit pulverförmigem CaCO_3 in einem verschlossenen Gefäß bei Labortemperatur. Ähnliche Ergebnisse zeigte auch F. Höppe – Seyler (1875).

Methodik der Forschung

Ausgangsstoffe für die Modellierung der metasomatischen Verdrängung von Karbonaten durch Siderit bilden einerseits Präparate vom Reinheitsgrad p. A., andererseits natürliche Minerale — Kalzit (Lokalität Ružová und Lipová — Jeseníky), Dolomit (Lúčky), Magnesit (Podrečany), Ankerit (Dobšiná).

Dem Studium dienten FeCl_2 -Lösungen verschiedener Konzentration von 0.02 bis 1 M. meist 0.5 M. Die FeCl_2 -Lösungen wurden vor jedem Experiment extra durch Lösen von pulverförmigem Eisen in HCl unter Ausschluss von Luft zubereitet. In jeder Charge zubereiteten FeCl_2 wurde analytisch der Fe^{2+} -Gehalt beglaubigt.

Alle Experimente, deren Ergebnisse bei der Auswertung des Reaktionsverlaufes und bei den Berechnungen der Gleichgewichte verwendet wurden, wurden in zugeschmolzenen Ampullen aus schwerschmelzbarem Sial-Glas ausgeführt. Die Ampullen hatten einen Innendurchmesser von 5–7 mm, ihr Innenvolumen bewegte sich im Intervall zwischen 2.32 und 2.50 ml. Die Ampullen wurden in Metallhülsen gegeben und in einen Thermostat mit Neigebewegung bei einer Temperaturschwankung von ± 1 °C gebracht.

Die Experimente mit den Fe^{2+} -Verbindungen wurden unter striktem Ausschluss atmosphärischen Sauerstoffs gemacht. Aus den Ampullen wurde vor dem Füllen mit der FeCl_2 -Lösung die Luft durch einen CO_2 -Strom verdrängt. Der jeweiligen Menge an FeCl_2 -Lösung (1 ml) wurde das feingepulverte Karbonat (Korngrösse unter 0.06 mm) hinzugefügt und die Ampullen verschmolzen.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Ampullen in einer speziellen Vorrichtung, welche die quantitative Bestimmung des durch die Lösung nicht sorbierten CO_2 ermöglicht, zerbrochen. Der lösliche Anteil der Reaktionsprodukte wurde abfiltriert und in ihm die zugehörigen Komponenten (Fe^{2+} , Ca^{2+} resp. Mg^{2+}) bestimmt. Die festen Reaktionsprodukte, sowie die unreaktierten Karbonate wurden sofort, noch in nassem Zustand der röntgendiffraktographischen Analyse unterzogen.

Die Komponenten in der Lösung (Fe, Ca, Mg) wurden hauptsächlich chelatometrisch, niedrigere Konzentrationen durch Atom-Absorptions-Spektrophotometrie mit dem Gerät Perkin-Elmer, niedrigere Fe^{2+} -Konzentrationen photometrisch (nach Oxydation zu Fe^{3+}) bestimmt.

Bei der Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen wurden stets die Verhältnisse der Gleichgewichtsänderungen der reagierenden Komponenten zu Temperatur und Zeit verfolgt. Die Experimente wurden so gelenkt, dass jeweils der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wann sich die Konzentration der reagierenden Komponenten nicht oder nur unscheinbar änderten.

Die Gleichgewichtsbedingungen wurden ausgewertet teils nach dem in der physikalisch-chemischen Praxis geläufigen Verfahren, d. i. durch Errechnung der Gleich-

gewichtskonstanten (K), teils nach dem bei W. Johannes (l. c.) verwendeten, d. i. durch Ermittlung des sog. Grammionverhältnisses (G_p).

Für Reaktionen des Typs



wurden die jeweiligen Werte berechnet nach den Ausdrücken

$$K = \frac{a_{\text{Me}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad G_p = \frac{c_{\text{Me}^{2+}}}{c_{\text{Me}^{2+}} + c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2)$$

wobei $a_{\text{Me}^{2+}}$, resp. $a_{\text{Fe}^{2+}}$ die Aktivitäten, $c_{\text{Me}^{2+}}$, resp. $c_{\text{Fe}^{2+}}$ die analytisch bestimmten Konzentrationen der jeweiligen Komponenten darstellen. Die Aktivität der Komponenten wurde nach dem Ausdruck

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (3)$$

errechnet, wobei der Aktivitätskoeffizient γ_i von der Debye-Hückelschen Gleichung und den jeweiligen im Kompendium von G. B. Naumov et al. (1971) sowie den in der Arbeit von H. C. Helgeson (1964) angeführten Konstanten abgeleitet wurde.

Der erhöhte CO_2 -Druck bei den einzelnen Experimenten wurde erreicht einseitig durch die Reaktion der Karbonate mit der HCl, welche bei der Zubereitung von FeCl_2 in kleinem Überschuss verwendet wurde, anderenteils durch die Reaktion der genau berechneten, äquivalenten und dem Reaktionsmilieu beigegebenen Mengen an NaHCO_3 und HCl.

Nach Abschluss jeden Experimentes wurde gravimetrisch das freie CO_2 bestimmt. Das von der Lösung sorbierte CO_2 wurde nach dem Henryschen Verhältnis errechnet, wobei die jeweilige Temperatur berücksichtigt wurde. Aus der Summe des Kohlendioxids wurde sodann der Partialdruck des CO_2 nach der Zustandsgleichung für reale Gase errechnet.

Übersicht der Ergebnisse

Das System Kalzit — FeCl_2

Durch orientierungsmässige Forschung wurde das Verhältnis der Reaktion zur Zeit, bei der Temperatur von 25, 50 und 100 °C und der Konzentration 0,5 und 1,0 M FeCl_2 im System Kalzit — FeCl_2 verfolgt. Es wurde festgestellt, dass bei 25 °C und 0,5 M FeCl_2 das Gleichgewicht nach 192 Stunden erreicht wurde, bei 100 °C und 0,5 M FeCl_2 nach 6 Stunden, bzw. nach 12 Stunden bei der Konzentration 1,0 M FeCl_2 . Der zeitliche Verlauf der Reaktionen bei 100 °C wird in Abbildung 1 illustriert. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass vom CaCO_3 immer etwas mehr reagierte, als dies dem durch die Reaktion entstandenen FeCO_3 entsprechen würde.

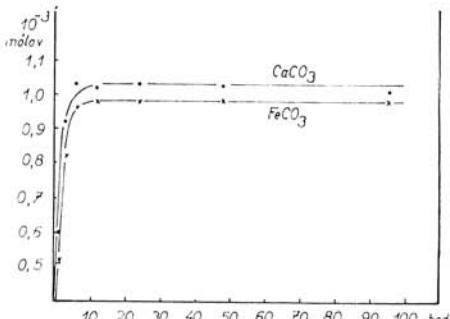


Abb. 1. Der zeitliche Verlauf der Reaktionen im System FeCl_2 — Kalzit bei 100 °C.

Die Ursache liegt darin, dass ein Teil des CaCO_3 zur Neutralisation der freien Säure in der FeCl_2 -Lösung aufgebraucht wurde, welche zum Zwecke der Verhinderung einer spontanen Hydrolyse des FeCl_2 zugesetzt wurde.

Eine Übersicht der Gleichgewichtsverhältnisse im System Kalzit— FeCl_2 wird durch die graphischen Darstellungen in den Abbildungen 2 und 3 geboten. Jene in Abbildung 2 wurde zumal zum Zwecke des Vergleiches mit den Ergebnissen ähnlicher Experimente von W. Johannes (1968) zusammengestellt. Ins Diagramm wurden alle jene Ergebnisse der Experimente aufgenommen, welche ohne künstliche Steigerung des CO_2 -Partialdruckes gewonnen wurden. Die volle Linie des Diagramms entspricht den Ergebnissen dieser Arbeit, die unterbrochene denen der Arbeit von W. Johannes. Der graphischen Darstellung ist eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse im gemeinsamen Abschnitt 150—200 °C zu entnehmen, obwohl die verglichenen Ergebnisse durch recht unterschiedliche Verfahren gewonnen wurden.

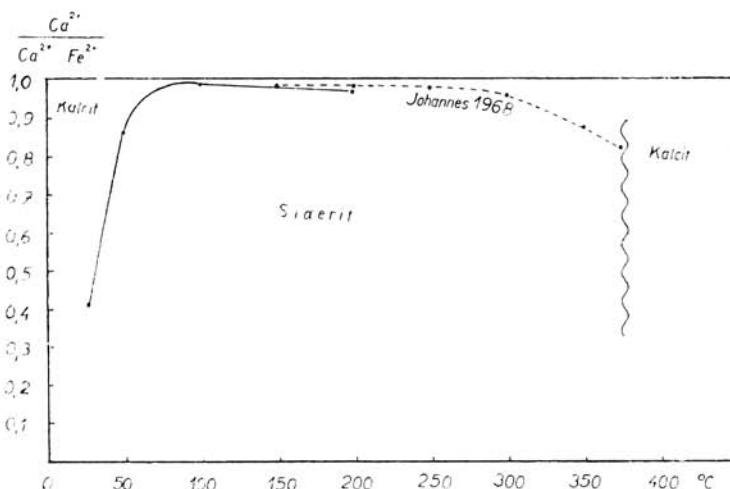


Abb. 2. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Fe^{2+} — Ca^{2+} —Kalzit—Siderit— Cl — H_2O .

Im Diagramm der Abbildung 3 ist der offenkundige Einfluss des CO_2 auf die Verdrängung des Kalzits durch Siderit zu sehen. Ausser bei der Isotherme von 50 °C verschiebt der erhöhte CO_2 -Partialdruck die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen zu höheren Werten. Bei der 50 °C-Isotherme ist das Verhältnis des Verlaufes der K-Werte zur Temperatur völlig atypisch. Bei 50 °C liegt der günstigste CO_2 -Partialdruck für die Verdrängungsreaktion bei 5—6 atm.

Bei höheren Temperaturen, konkret bei 100 und 150 °C, besteht im studierten Intervall des CO_2 -Partialdruckes zwischen p_{CO_2} und den Gleichgewichtskonstanten Linearität. Der Richtungskoeffizient der Linie bei 200 °C ist jedoch bedeutend kleiner was zur Schlussfolgerung führen könnte, dass in Richtung zu noch höheren Temperaturen (über 200 °C), sich der positive Einfluss des CO_2 auf den Verlauf der Verdrängung des Kalzits durch Siderit noch verringert. Anschaulich illustriert dies die Isobare $p = 10$ atm CO_2 des Verhältnisses der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen im studierten System, im Intervall von 50 bis 200 °C, Abbildung 4.

Ein analoges Verhältnis, wie es für die Isobare $p_{\text{CO}_2} = 10$ atm in Abbildung

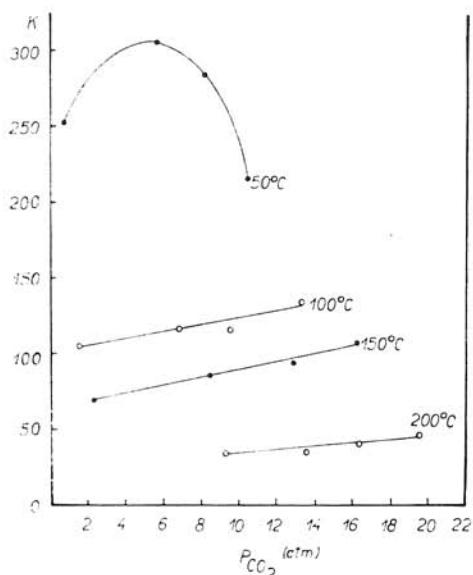


Abb. 3. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktionen zu p_{CO_2} und Temperatur im System $Fe^{2+} - Ca^{2+} -$ Kalzit – Siderit – Cl – CO_2 – H_2O .

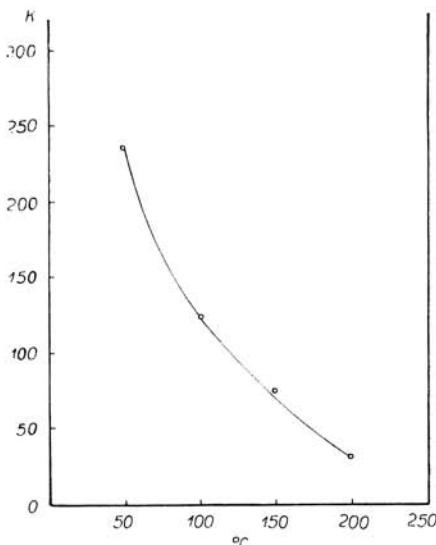


Abb. 4. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktionen zur Temperatur bei $p_{CO_2} = 10$ atm im System $Fe^{2+} - Ca^{2+} -$ Siderit – Cl – CO_2 – H_2O .

4 veranschaulicht wird, lässt sich auch für andere, beliebige CO_2 -Drücke, ausgenommen bei der Temperatur von 50 °C, ableiten. Jedoch kann trotz einer gewissen Atypie der Ergebnisse bei 50 °C die eindeutige Schlussfolgerung von der Optimalität der Verdrängungsreaktion des Kalzits durch Siderit bei 50 °C und dem angeführten Druck von 5–6 atm CO_2 ausgesprochen werden. Der Vollständigkeit halber muss noch bemerkt werden, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion im genannten System bei 25 °C den Wert 0.70 ± 0.02 hatte.

Da in natürlichen hydrothermalen und anderen Lösungen für gewöhnlich auch NaCl zugegen ist wurde beschlossen, auch dessen Einfluss auf die Prozesse der Verdrängung des Kalzits durch Siderit zu erforschen. Aus der graphischen Darstellung in Abbildung 5 ist der negative Einfluss auf die Werte der Gleichgewichtskonstante der erwogenen Reaktionen, und somit auf deren Intensität offenkundig.

Das System Magnesit – $FeCl_2$

Die Ergebnisse des orientierungsmässigen Studiums der Reaktionen im System Magnesit – $FeCl_2$ zeigten, dass sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt. Bei 25 °C wurde festgestellt, dass die Erreichung des Gleichgewichtes mindestens 800, bei 100 °C um 400 und bei 200 °C ungefähr 50 Stunden erfordert.

Die Ergebnisse der gleichzeitigen Verfolgung der Gleichgewichtsverhältnisse und der Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck der Reaktionen zwischen $FeCl_2$ und Magnesit werden in den graphischen Darstellungen der Abbildungen 6 bis 8 zusammengefasst.

Wie die Werte der Gleichgewichtszustände zeigen, können für die Reaktion zwischen

FeCl₂ und Magnesit mehrere Besonderheiten bemerkt werden. Vor allem müssen die grundsätzlich niedrigeren Werte der Gleichgewichtskonstanten, entgegen jenen im System mit Kalzit betont werden. Weiters ist interessant, dass in dem studierten Gebiet von 25 bis 200 °C, die Werte der Gleichgewichtskonstanten zwei Maxima haben (Abbildung 7 und 8). Das erste liegt um 90 bis 100 °C, das zweite bei 200 °C.

Die Beziehungen in Abbildung 7 weisen auf den negativen Einfluss des CO₂ auf die Werte der Gleichgewichtskonstanten, und somit auch auf den Verlauf der Reaktionen zwischen FeCl₂ und Magnesit hin. Für die einzelnen Isobaren ist jedoch dieses Verhältnis abnormal, wie dies für die Isobare pCO₂ = 10 atm die graphische Darstellung in Abbildung 7 illustriert. Bei allen Isobaren sind jeweils zwei Maxima ersichtlich, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde.

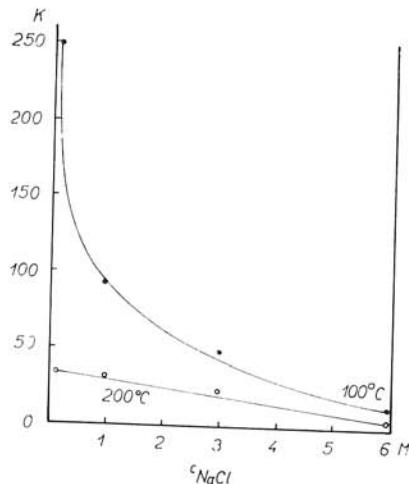


Abb. 5. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktionen zur NaCl-Konzentration und Temperatur im System $\text{Fe}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ - Kalzit - Siderit - NaCl - H₂O.

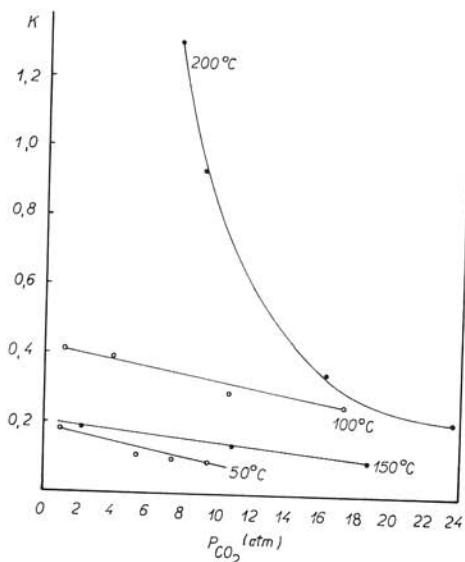


Abb. 6. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion zum CO₂-Partialdruck und zur Temperatur im System $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ - Magnesit - Siderit - Cl⁻ - CO₂ - H₂O.

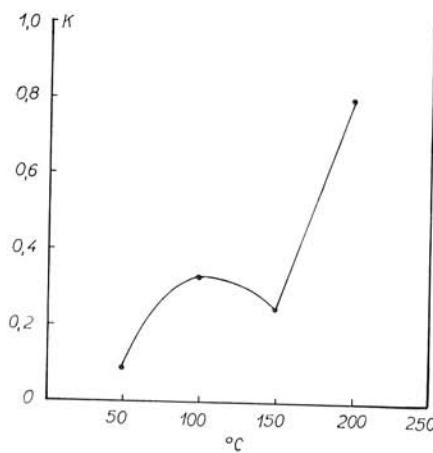


Abb. 7. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktionen zur Temperatur beim CO₂-Partialdruck - 10 atm im System $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ - Magnesit - Siderit - Cl⁻ - CO₂ - H₂O.

In den Diagrammen der Abbildung 8 werden die Ergebnisse der Experimente dieser Arbeit und die Ergebnisse aus der Arbeit von W. Johannes (1966) zusammengefasst. Der Vergleich zeigt einen bedeutenden Unterschied der Resultate, was zumal im Hinblick auf die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse beim Studium des Systems Kalzit — FeCl_2 beton werden muss. Die Ursachen der unterschiedlichen Resultate sind bislang noch nicht erörtert. Die bisherigen Ergebnisse weisen auf den möglichen Unterschied, verursacht durch unterschiedliche Arbeitsverfahren hin.

W. Johannes verfolgte die Reaktionen im System Magesit — Fe^{2+} unter den gleichen Bedingungen wie im System Kalzit — Fe^{2+} . Zur Verhinderung der Oxydation des zweiwertigen Eisens fügte er dem System Oxalsäure hinzu, welche sich bei höheren Temperaturen nach der Gleichung



zersetzt, also CO als Reduktionsmittel und überdies CO_2 freisetzt.

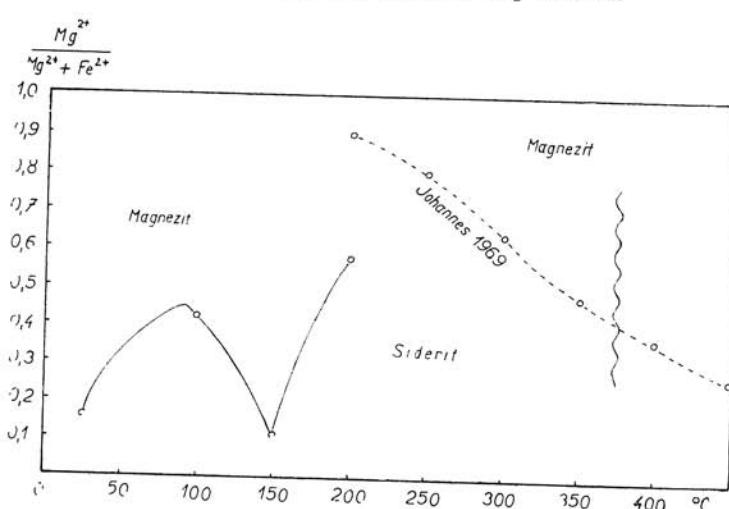


Abb. 8. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Fe^{2+} — Mg^{2+} — Magnesit — Siderit — Cl^- — CO_2 — H_2O .

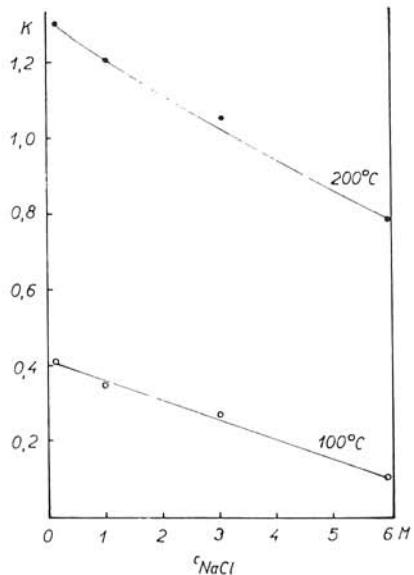
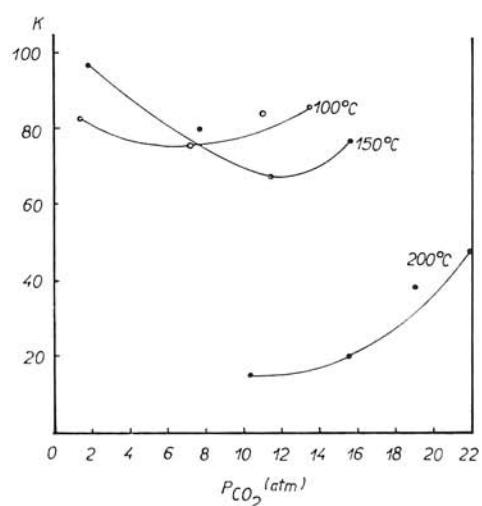
Bei der Wiederholung der Experimente nach W. Johannes in zugeschmolzenen Ampullen unter Beigabe von Oxalsäure wurde festgestellt, dass sich im System FeCl_2 — Magnesit ein gelber, kristalliner Niederschlag bildete. Sein kristalliner Charakter wurde durch die röntgenographische Analyse bewiesen. Eine ähnliche Erscheinung, allerdings geringeren Ausmaßes, wurde auch im System mit Kalzit festgestellt.

Aufgrund der aufgeführten Ergebnisse kann vorausgesetzt werden, dass im studierten System mit FeCl_2 , Magnesit und Oxalsäure ein Teil des Fe^{2+} in den gelben, kristallinen Niederschlag gelangt, was erhöhte G_p -Werte [$\text{Mg}^{2+} : (\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$] in den W. Johannes'schen Ergebnissen im Verhältnis zu jenen dieser Arbeit verursachen kann, bei welcher keine Oxalsäure verwendet wurde. Die Entstehung besagten Niederschlages, seine Zusammensetzung und sein Charakter sind jetzt Gegenstand intensiven Studiums.

NaCl beeinflusst auch in diesem System die Werte der Gleichgewichtskonstanten negativ, wie dies die Verhältnisse in Abbildung 9 illustrieren.

T a b e l l e 1. Werte der Gleichgewichtszustände des Systems $\text{Fe}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Dolomit} - \text{Siderit} - \text{Cl}^- - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Temp. °C	Konzentration in Lösung Mol. l ⁻¹			P_{CO_2} (atm)	K
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}		
25	0,064	0,048		nicht bestimmt	0,35
100	0,340	0,300	$8,06 \cdot 10^{-3}$	1,70	97,44
	0,325	0,305	$9,40 \cdot 10^{-3}$	8,61	80,86
	0,360	0,280	$9,06 \cdot 10^{-3}$	12,41	85,61
	0,360	0,280	$9,35 \cdot 10^{-3}$	14,80	82,99
150	0,460	0,325	$8,93 \cdot 10^{-3}$	1,85	109,60
	0,460	0,310	$1,16 \cdot 10^{-2}$	10,22	81,98
	0,460	0,320	$9,23 \cdot 10^{-3}$	17,53	105,47
200	0,364	0,197	$3,95 \cdot 10^{-2}$	11,03	17,12
	0,360	0,245	$4,35 \cdot 10^{-2}$	15,69	17,85
	0,345	0,257	$6,65 \cdot 10^{-2}$	21,80	11,78

Abb. 9. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion zur NaCl-Konzentration und Temperatur im System $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Magnesit} - \text{Siderit} - \text{Cl}^- - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.Abb. 10. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion zum CO_2 -Partialdruck und zur Temperatur im System $\text{Fe}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Dolomit} - \text{Siderit} - \text{Cl}^- - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Das System Dolomit — FeCl_2

Die Werte der Gleichgewichtszustände aus der Erforschung des Systems Dolomit — FeCl_2 werden in Tabelle 1 zusammengefasst. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass bei Temperaturen ungefähr bis 150 °C sich an der Reaktion mit FeCl_2 die Komponenten CaCO_3 und MgCO_3 in übereinstimmendem Verhältnis mit deren Vertretung in der Struktur des Dolomits beteiligen. Bei der Temperatur von 200 °C jedoch, kommt es zu sehr unterschiedlichem Verhalten dieser Komponenten. Der Bestandteil CaCO_3 , beurteilt nach der Menge Ca^{2+} in Lösung, ist grundsätzlich reaktiver als die Komponente MgCO_3 .

Der Einfluss von CO_2 auf die Verdrängung des Dolomits durch Siderit stellt in grober Annäherung ungefähr einen gewissen Mittelstand dar zwischen analogen Reaktionen von Kalzit und Magnesit, wie dies die Verhältnisse in Abbildung 10 illustrieren. Bei niedrigeren CO_2 -Drucken entspricht die Senkung der Werte der Gleichgewichtskonstanten dem beim Magnesit beobachteten Verhältnis, d. h. es kommt zu einer Senkung der K-Werte. Bei höheren Partialdrucken des CO_2 kommt es zu einer Steigerung der K-Werte, ähnlich wie im System mit Kalzit.

Das System Ankerit — FeCl_2

Die Werte der Gleichgewichtszustände der Reaktionen des Ankerits mit FeCl_2 werden in Tabelle 2 angeführt. Bei den Versuchen wurde der Einfluss des CO_2 nicht verfolgt. Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass Ankerit in seinen Reaktionen mit FeCl_2 dem Dolomit ähnelt. Der Unterschied liegt in den grundsätzlich niedrigeren Werten der Gleichgewichtskonstanten. Dies kann unter anderem auch durch den verhältnismässig bedeutenderen Gehalt (28,556 %) der Komponente FeCO_3 im studierten Ankerit hervorgerufen worden sein, was eventuelle Hindernisse beim Zerfall, bzw. bei der Zersetzung der Ankeritstruktur durch Einwirkung der FeCl_2 -Lösung verursachen kann.

Diskussion der Ergebnisse

Die in allen Karbonat-Systemen verwirklichten Experimente zeigten deutlich die Möglichkeit einer metasomatischen Verdrängung der Karbonate durch Siderit bereits bei relativ sehr niedrigen Temperaturen, beginnend bei 25 °C. Wenngleich die Gleichgewichtskonstanten bei diesen Bedingungen verhältnismässig niedrige Werte haben, bestätigen sie doch die potentielle Möglichkeit der Bildung von Siderit unter diesen Voraussetzungen. Im System Kalzit — FeCl_2 bildeten sich z. B. bei 25 °C im Gemenge mit Kalzit beim Gleichgewichtszustand um 30 % Siderit.

Tabelle 2. Werte der Gleichgewichtszustände des Systems $\text{Fe}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ankerit} - \text{Siderit} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$.

Temp. °C	Konzentration in Lösung (Mol. 1^{-1})			K
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	
25	0,105	0,036	0,352	0,35
100	0,350	0,150	0,088	6,47
150	0,366	0,122	0,052	10,65
200	0,370	0,170	0,100	6,57

Der Beweis, der die metasomatische Verdrängung von Karbonaten durch Siderit imitierenden Niedertemperatur-Reaktion, stellt in der Weltfachliteratur ein spezifisches Novum dar, da die bisherigen experimentellen Arbeiten eine Möglichkeit solcher Reaktionen unter 130 °C nicht voraussetzen.

Die realisierte Forschung zeigte, dass sich mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit der Verdrängung von Karbonaten durch Siderit erhöht, jedoch nur bis zu einer maximalen Temperatur von 100 °C; dann tritt eine Senkung ein, wie dies aus der Senkung der Werte der Gleichgewichtskonstanten hervorgeht. Dies gilt für Dolomit und Ankerit. Beim Kalzit liegt das Optimum der Reaktion bedeutend niedriger — um 50 °C.

Magnesit stellt in dieser Hinsicht eine sehr bedeutsame Anomalie dar. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden Reaktionen weisen im studierten Gebiet zwei deutliche Maxima auf — eines im Intervall zwischen 90 und 100 °C, das zweite um, evtl. bedeutend über 200 °C. Das Maximum dieses zweiten Intervalls wurde bislang nicht beglaubigt und die Wahrscheinlichkeit seines Verlaufes kann auch aus der Analogie mit den Versuchen von W. J o h a n n e s nicht vorausgesagt werden.

Der erhöhte Partialdruck von CO_2 hat auf den Verlauf der Verdrängung von Karbonaten durch Siderit uneinheitlichen Einfluss. Beim Magnesit sinken die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Verdrängungsreaktionen im indirekten Verhältnis zum Druck. In den Kalzitsystemen hat der erhöhte Partialdruck des CO_2 positiven, in jenen der Dolomit anfangs negativen, bei erhöhtem Druck positiven Einfluss auf den Verlauf der Reaktionen.

Aufgrund der bisherigen Studien ist es schwierig die angedeuteten Anomalien zu deuten. Es bestehen jedoch positive Anzeichen, dass der Unterschied des Verhaltens des einzelnen Karbonate durch deren unterschiedliche Löslichkeit im jeweiligen Milieu und durch die jeweiligen Bedingungen (Temperatur, CO_2 -Partialdruck) gegeben ist. Die Senkung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen in Richtung zu höheren Temperaturen hin kann durch die Entstehung löslicher Komplexverbindungen auf der Basis von Karbonaten bedingt sein. Die im vorhergehenden Abschnitt kommentierten Ergebnisse über die Systeme Fe^{2+} — Karbonate — Cl^- — CO_2 — H_2O , geben diesen Schlussfolgerungen bestimmte Voraussetzungen.

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben es für die geochemische Applikation zu konstatieren, dass theoretisch die metasomatische Entstehung von Siderit auch bei grundsätzlich niedrigeren Temperaturen, als bisher erwogen zugelassen werden kann. Die erreichten Resultate schliessen die Möglichkeit der Entstehung von Siderit auf diesem Wege bei höheren Temperaturen nicht aus. Sie erweitern nur grundsätzlich das Gebiet der möglichen Entstehung von Siderit, zumal zu niedrigeren Temperaturen hin.

Schlussfolgerung

Das Studium der Reaktionen zwischen FeCl_2 -Lösung und Karbonaten alkalischer Erden als Voraussetzung zur Modellierung metasomatischer Verdrängung dieser Karbonate durch Siderit, erbrachte folgende Erkenntnisse:

- a) Die Verdrängung von Karbonaten durch Siderit ist bereits bei der Temperatur von 25 °C möglich.
- b) Die geeigneten Karbonate bei der Verdrängung sind Kalzit und Dolomit.
- c) Die optimalen Bedingungen zur Verdrängung z. B. von Kalzit sind eine Temperatur von 50 °C und der CO_2 -Partialdruck von 5–6 atm CO_2 .
- d) Ein gesteigerter CO_2 -Partialdruck hat bei Kalzit überwiegend positiven Einfluss

auf den Verlauf der Reaktion, beim Magnesit negativen und beim Dolomit gemischten Einfluss.

c) Eine erhöhte NaCl-Konzentration beeinflusst den Verlauf der Reaktionen bei allen Karbonaten negativ.

Aufgrund der erreichten Ergebnisse ist es möglich, die metasomatische Entstehung des Siderits auch bei grundsätzlich niedrigeren Temperaturen als bisher erwogen als real zu erachten. Die Studie schliesst die Möglichkeit der Entstehung von Siderit auf diesem Wege bei höheren Temperaturen nicht aus. Sie erweitert nur grundsätzlich das Gebiet der möglichen Entstehung von Siderit zumal zu niedrigeren Temperaturen hin.

Übersetzt von E. WALZEL.

SCHRIFTTUM

- BABČAN, J. 1970: Die Niedertemperatursynthese von Siderit. Geol. zborn. Slov. akad. vied (Bratislava), 21, Nr. 1, S. 89–97.
- BRUŽS, B. 1926: J. phys. Chem. 30, S. 686 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 1930).
- BUCHNER, A. 1828: Report Pharm. Büchner, 28, S. 401 (zitiert laut Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 1930).
- DANA, J. D. – DANA, E. S. 1953: The System of Mineralogy, Tom 2, 3-ed. russische Übersetzung, Moskva, Izd. Inostr. lit., 7715 S.
- DEER, W. A. – HOWIE, R. A. – ZUSMAN, J. 1962: Rock-forming Minerals, 5 – Non Silicates, London, Longmans London, 408 S.
- GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 1930, System-Nummer 59, Teil B, Lief. 1–5, 8. Auflage, Berlin, Verlag Chemie Berlin, 1165 S.
- HELGESON, H. C. 1964: Complexing and hydrothermal Ore Deposition, Oxford, Pergamon Press Oxford tec., 128 S.
- HOPPE-SEYLER, F. 1875: Z. Geol. Ges. 23, S. 529 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 1930).
- JOHANNES, W. 1968: Experimentelle Sideritbildung aus Calcit + FeCl_2 . Contr. Mineral. Petrology (Berlin – New York), 17, S. 155–164.
- JOHANNES, W. 1969: Siderit-Magnesit-Mischkristallbildung im System Mg^{2+} – Fe^{2+} – CO_3^{2-} – Cl^- – H_2O . Contr. Mineral. Petrology (Berlin – New York) 18, S. 311–318.
- NAUMOV G. B. – RYZENKO, B. N. – CHODAVSKIJ, I. I. 1971: Spravočník termodinamických veličin, Moskva, Atomizdat, 239 S.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. CAMBEL.

REZENSION

- O. SAMUEL – K. BORZA – E. KÖHLER: MICROFAUNA AND LITHOSTRATIGRAPHY OF THE PALEOGENE AND ADJECENT CRETACEOUS OF THE MIDDLE VÄH VALLEY (WEST CARPATHIAN). S. 1–218; slowakisches Resumee S. 219–246; Textbeilagen 1–4; Abbildungen 1–23; Beilagen 1–3, Tabellen 1–39; Tafeln I–CLXXX. Verlag Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1972.

Die Arbeit bringt die Resultate des mikrobiostatigraphischen und lithologisch-sedimentologischen Studiums des „Periklippen-Paläogens“ und der anliegenden Kreide der Klippenzone zwischen den Städten Púchov und Žilina (mittleres Waagtal). Es ist dies ein tektonisch recht kompliziertes Gebiet, welches bereits im vorigen Jahrhundert die Geologen interessierte. Die mikropaläontologischen und sedimentologischen Forschungen der Autoren bestätigten teilweise oder präzisierten einige bisherige Ansichten. Der überwiegende Teil der Ansichten betrifft Stratigraphie dieses Gebietes bedurfte jedoch der Revidierung.