

Chemische Untersuchungen an alpinen Kluftharbonaten

Autor(en): **Weibel, Max**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **44 (1964)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-34344>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Chemische Untersuchungen an alpinen Klufthkarbonaten

Von *Max Weibel* (Zürich)

Mit 1 Textfigur

Abstract

Ca, Mg, Fe, Mn, and Sr are determined in 17 calcites, 6 dolomites, 21 ferroan dolomites (including ankerites), and 3 magnesites/siderites from Alpine cleft occurrences of Switzerland. Calcite contains up to 1.5 mol% MgCO_3 , 0.9 mol% FeCO_3 , 2.3 mol% MnCO_3 , and 0.4 mol% SrCO_3 . In ferroan dolomite a maximum FeCO_3 content of 31 mol% is found in a specimen from the Grimsel region, corresponding to a Fe:Mg ratio of 2.5:1. MnCO_3 ranges up to 2.7 mol% and SrCO_3 up to 0.2 mol%. The results are discussed in terms of the phase relations in the partial systems of CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , and MnCO_3 .

Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit den Karbonatmineralien der alpinen Zerrklufthparagenesen. Die häufigsten Vertreter, auf die wir uns hier beschränken, gehören dem System CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 an und umfassen Calcit CaCO_3 , Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Eisendolomit (inklusive Ankerit) $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{CO}_3)_2$, Magnesit MgCO_3 und Siderit FeCO_3 . Alle diese Mineralien können einen merklichen Anteil von MnCO_3 enthalten, während SrCO_3 nur in Spuren aufgenommen wird. Wegen der verschiedenartigen Mischkristallbildungen sind diese Karbonate besonders interessant und in jüngster Zeit auch eingehend synthetisch untersucht worden (Arbeiten von GOLDSMITH, GRAF u. a.).

Andere Karbonatmineralien der alpinen Zerrklüfte, die aber an Bedeutung hinter den erstgenannten zurücktreten, sind Aragonit, Strontianit, Cerussit und Synchronit. Der Vollständigkeit halber seien zwei Silikate, die CO_3 -Gruppen enthalten, miterwähnt, Kainosit und Skapolith, die ebenfalls wenn auch sehr selten auf alpinen Klüften angetroffen werden.

Die Untersuchungen wurden einmal mit dem Ziel begonnen, die chemische Variabilität der fünf wichtigsten alpinen Kluftkarbonate kennenzulernen. Ferner bestand die Vermutung, dass die chemische Zusammensetzung der Karbonate ähnlich wie bei den Adularen (WEIBEL, 1961) von der regionalen Verbreitung abhängig ist, eine Annahme, die sich in der Folge allerdings nicht bestätigen liess.

Röntgenographische Untersuchungen sind an den analysierten Kluftkarbonaten nicht ausgeführt worden. Soweit steht nicht von vornherein fest, dass die Mineralproben alle homogen und frei von Einschlüssen oder Entmischungen waren. Immerhin handelte es sich durchwegs um wohlausgebildete Kristalle, von denen etliche völlige Durchsichtigkeit aufwiesen.

Analysenmethoden

Im Gegensatz zu GOLDSMITH, GRAF, WITTERS and NORTHROP (1962), die der Emissions-Spektralanalyse den Vorzug gaben, wurden hier mit Ausnahme der Sr-Bestimmungen chemische Methoden angewendet. Diese sind bei gleichem Zeitaufwand zum Teil genauer. Für die fünf analysierten Elemente sind nachstehend die Verfahren aufgezählt.

Ca. Komplexometrisch. Indikator HHSNN (Calconcarbonsäure, Indikator nach PATTON und REEDER). Fe und Mn werden mit Triäthanolamin gebunden. Mg bildet einen unangenehmen Niederschlag, der aber auf den Umschlagpunkt keinen Einfluss hat. Sr wird mittitriert.

Mg. Dolomite und Siderite: Komplexometrisch. Indikator Erio T. Fe wird mit Kupferron extrahiert. Ca, Mn und Sr werden mittitriert und sind bei der Ausrechnung zu berücksichtigen. Calcite: Kolorimetrisch nach UMLAND und HOFFMANN (1957), wobei Mg in Gegenwart von Butylamin selektiv als Oxinat in Chloroform extrahiert wird.

Fe. Kolorimetrisch mit Dipyridyl.

Mn. Kolorimetrisch als Permanganat. Chlorionen stören.

Sr. Röntgenfluoreszenzanalytisch.

Genauigkeit. Bei den Analysenwerten muss mit den folgenden Fehlergrenzen gerechnet werden. CaCO_3 in den Dolomiten: $\pm 0,5\%$. MgCO_3 in den Dolomiten: $\pm 0,5\%$. MgCO_3 in den Calciten: 10—20% des Resultates. FeCO_3 : 1—2% des Resultates, bei den niederen Gehalten mehr. MnCO_3 ; 5% des Resultates. SrCO_3 : 20% des Resultates.

Die Mg-Bestimmungen bereiteten am meisten Schwierigkeiten und mussten oft zwei- oder dreimal wiederholt werden. Ein Fehler der Ca-Bestimmung addiert sich im ungünstigen Fall zum Fehler der Titration $\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Mn}$. Das kleinere Atomgewicht von Mg gegenüber Ca bewirkt aber, dass der Fehler für Mg nicht wesentlich über dem von Ca liegt. Die Titration von $\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Mn}$ gegen Erio T hat einen schärferen Endpunkt als diejenige von Ca gegen HHSNN.

Calcite

Calcit ist eines der gewöhnlichsten alpinen Zerrklufftmineralien, das zusammen mit Quarz in den meisten Paragenesen auftritt. Typische Mineralgesellschaften bildet Calcit mit Fluorit im zentralen Aaregranit, mit Eisendolomit und Periklin in Klüften schiefriger Gesteine, so bei Hospental, mit Titanit und Amiant in Amphiboliten zum Beispiel im Maderanertal, mit Granat in Kalksilikatfelsen und mit Albit in Bündnerschiefern wie bei Thusis. Der Habitus des Calcites ist meist flachrhomboedrisch bis dünntafelig (Papierspat), seltener skalenoeedrisch oder gar prismatisch wie bei einem neuen Fund im Val Tremola.

Tabelle 1. *Calcite aus alpinen Zerrklüften*

	Gew.-% MgCO ₃	Gew.-% FeCO ₃	Gew.-% MnCO ₃	Gew.-% SrCO ₃
1 Göschener Alp	0,08	0,05	0,13	0,08
2 Intschitobel	0,25	0,45	0,9	0,55
3 Riedertobel	0,45	1,0	2,6	0,41
4 Sellenertobel	0,3	0,5	1,1	0,66
5 Lungental	0,4	0,06	0,8	0,12
6 Griessertal	0,06	0,02	0,05	0,12
7 Griessertal	0,5	0,7	1,8	0,07
8 Griessertal	0,15	0,2	0,4	0,23
9 Staldental	0,1	0,1	0,55	0,16
10 Giuvstöckli	0,7	0,5	0,95	0,20
11 Giuvstöckli	0,5	0,4	1,0	0,23
12 Druntobel	0,04	0,02	0,35	0,025
13 Val Lumpegna	0,04	0,004	0,08	0,07
14 P. Blas	0,15	0,15	0,3	0,08
15 Muota Naira	0,1	0,01	0,35	0,08
16 P. Gannaretsch	0,04	0,01	0,1	0,03
17 Alp Soliva	1,3	0,6	1,3	0,21

Bei 1100° und genügenden CO₂-Drucken ist Calcit mit Dolomit unbeschränkt mischbar, bei Raumtemperatur befindet sich dagegen praktisch Mg-freier Calcit mit praktisch stöchiometrischem Dolomit im Gleichgewicht. Bei 500° sind bis 5 Mol% MgCO₃ in CaCO₃ löslich (GOLDSMITH, 1960; GOLDSMITH and HEARD, 1961). Bemerkenswerterweise sind die gefundenen Mg-Werte in den untersuchten Calciten sehr gering und deuten relativ niedere untere Grenzen der Bildungstemperaturen an.

FeCO₃ ist bei einer gegebenen Temperatur in Calcit mehr löslich als MgCO₃ (GRAF, 1960, I). Dennoch liegen die gefundenen Daten für Fe

nicht über denen für Mg. MnCO_3 wird oberhalb 400° bis zu 50 Mol% von CaCO_3 aufgenommen (GOLDSMITH, 1959). In den Kluftcalciten wurden bis 2,3 Mol% MnCO_3 festgestellt. Sr liegt auffallend tief, was wohl mit der andersgearteten Struktur von SrCO_3 zusammenhängt.

Calcit Nr. 1 von der Göschener Alp ist ein chemisch ziemlich reiner Papierspat. Dagegen ist die reinste Probe, die gefunden wurde, Nr. 13 vom Val Lumpegna bei Disentis, von gewöhnlichem, rhomboedrischem Habitus. Auch weitere Vergleiche lassen keine Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Morphologie herauslesen.

Dolomite — Eisendolomite (inklusive Ankerite)

PALACHE, BERMAN and FRONDEL (1951) reservieren die Bezeichnung Ankerit für dolomitartige Verbindungen, bei denen mehr als 50% der Mg-Positionen des Dolomits von Fe eingenommen sind ($\text{Fe} : \text{Mg} > 1 : 1$). GOLDSMITH (1959) bezeichnet mit Ankerit auch eisenärmere Dolomite, bei denen nur 20% der Mg-Positionen durch Fe besetzt sind ($\text{Fe} : \text{Mg} > 1 : 4$). Eine Abgrenzung lässt sich wegen häufiger Abweichungen von der Idealformel ohnehin nicht streng durchführen, und es wird hier der neutralere Begriff Eisendolomit (ferroan dolomite) vorgeschlagen, der alle Dolomite mit mindestens 5 Mol% FeCO_3 umfassen soll.

Eigentlicher Dolomit ist auf den alpinen Zerrklüften viel seltener als Eisendolomit, der neben Calcit das wichtigste alpine Kluftkarbonat darstellt. Vieles, was im Schrifttum über die alpinen Mineralvorkommen sowie in den Sammlungen unter der Bezeichnung Dolomit figuriert, gehört zu Eisendolomit. Kristalle von Dolomit im strengen Sinn kennt man vornehmlich von Klüften in Dolomitgesteinen wie am Calanda, im Baltschiedertal, im Binnatal und am Campolungopass. Gesicherte Fundpunkte sind überdies Simplontunnel, Kemmleten und Scalgia (Mompé-Medel). Auf den beiden letzteren kommt Dolomit neben Talk in Serpentin vor. Dolomit erscheint in gekrümmten Aggregaten (Calanda), in Rhomboedern (Kemmleten) und in flächenreicheren, wasserklaren Kristallen (Lengenbach im Binnatal).

Eisendolomit kommt meist mit Calcit, Quarz, Periklin, Rutil und Turmalin an vielen Stellen des Gotthardmassivs und der südlich gelegenen Teile der Alpen vom Simplontunnel bis ins Oberhalbstein (Stollen bei Rona) vor. Hingegen ist Eisendolomit in der nördlichen Hälfte des Aarmassivs, so auch im Maderanertal, sehr selten. Sporadisch wurde das Mineral in den Helvetischen Kalkalpen und im Jura festgestellt. Eisen-

dolomit bildet mit Vorliebe gekrümmte Aggregate, die zu der typischen, sattelförmigen Verzerrung neigen. Die Erscheinung beruht auf der sukzessiven Verdrehung kleiner Subindividuen.

Tabelle 2. *Dolomite aus alpinen Zerrklüften*

	Gew.-% CaCO ₃	Gew.-% MgCO ₃	Gew.-% FeCO ₃	Gew.-% MnCO ₃	Gew.-% SrCO ₃	Total
1 Tamins	54,5	45,1	0,3	0,05	0,04	100,0
2 Kemmleten	53,0	43,5	2,4	0,8	0,15	99,8
3 Scaleglia	53,7	43,9	2,0	0,4	0,12	100,1
4 Scaleglia	53,3	44,1	2,2	0,4	0,19	100,2
5 Simplontunnel	54,4	43,8	1,5	0,1	0,06	99,9
6 Lengenbach	54,2	45,8	0,08	0,09	0,015	100,2

	Mol.-% CaCO ₃	Mol.-% MgCO ₃	Mol.-% FeCO ₃	Mol.-% MnCO ₃	Mol.-% SrCO ₃
1	50,4	49,4	0,2	—	—
2	49,3	48,0	1,9	0,7	0,1
3	49,8	48,2	1,6	0,3	0,1
4	49,4	48,5	1,7	0,3	0,1
5	50,5	48,2	1,2	0,1	—
6	49,9	50,0	—	0,1	—

Zwischen Dolomit und Eisendolomit besteht eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Die eisenreichsten Glieder, die in der Natur beobachtet wurden, haben ein Fe : Mg-Verhältnis von etwa 2,5 : 1 (Erzberg, Steiermark, nach GOLDSMITH u. d. a., 1962; und Grimsel, Kraftwerk Oberhasli, nach vorliegender Arbeit). Dieser Maximalgehalt an FeCO₃ fällt mit dem der eisenreichsten synthetischen Produkte zusammen, die bei 700—800° mit Dolomitstruktur erhalten wurden. Bei noch höheren FeCO₃-Anteilen geht die geordnete Atomverteilung des Dolomits verloren, da so eisenreiche Glieder nur bei ganz beträchtlichen CaCO₃-Überschüssen stabil sind. Eine reine Verbindung CaFe(CO₃)₂ ist auch synthetisch bisher nicht bekannt (GOLDSMITH u. d. a., 1962).

Da bei 600° nur noch 23 Mol% FeCO₃ von Dolomit aufgenommen wird, ist vermutet worden, dass sich sehr eisenreiche Dolomite in der Natur metastabil bildeten. Der Eisengehalt der Dolomite ist jedenfalls ein zweifelhaftes Thermometer (GOLDSMITH u. d. a., 1962). Die alpinen Eisendolomite besitzen recht variable FeCO₃-Werte, doch liegt das Fe : Mg-Verhältnis selten über 1 : 1. Sehr viele der analysierten Proben entstammen dem Simplontunnel zwischen den Kilometern 4 und 10 ab

Tabelle 3. *Eisendolomite aus alpinen Zerrklüften*

	Gew.-% Gew.-% Gew.-%			Gew.-% Gew.-%			Total	Mol.-%			Mol.-%		
	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	SrCO ₃		CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	SrCO ₃
1 Grimsel KWO	52,5	11,0	34,9	1,7	0,07	0,07	100,2	54,1	13,4	31,0	1,5	—	—
2 Twingischlucht	52,5	31,0	14,8	1,6	0,04	0,04	99,9	50,7	35,5	12,4	1,4	—	—
3 Stollen Nalps	49,2	21,5	27,3	2,0	0,15	0,15	100,1	49,1	25,5	23,6	1,7	0,1	0,1
4 Val Blaava	51,0	37,6	9,0	2,1	0,15	0,15	99,8	48,5	42,3	7,4	1,7	0,1	0,1
5 Lukmanierschlucht	49,3	25,5	23,3	1,6	0,29	0,29	100,0	48,7	29,8	19,9	1,4	0,2	0,2
6 Lukmanierschlucht	48,9	25,3	23,6	1,8	0,23	0,23	99,8	48,4	29,7	20,2	1,6	0,15	0,15
7 Simplontunnel	53,0	37,8	9,2	0,25	0,25	0,25	100,5	50,0	42,2	7,5	0,2	0,15	0,15
8 Simplontunnel	51,4	30,0	15,8	3,1	0,03	0,03	100,3	49,7	34,5	13,2	2,6	—	—
9 Simplontunnel	51,0	29,9	16,2	3,2	0,03	0,03	100,3	49,4	34,4	13,5	2,7	—	—
10 Simplontunnel	50,9	30,6	17,0	1,5	0,02	0,02	100,0	49,3	35,2	14,2	1,3	—	—
11 Simplontunnel	52,0	25,7	19,5	2,6	0,12	0,12	99,9	51,1	30,0	16,6	2,2	0,1	0,1
12 Simplontunnel	52,0	25,9	19,8	2,0	0,10	0,10	99,8	51,2	30,2	16,9	1,7	—	—
13 Simplontunnel	49,5	25,7	23,5	1,1	0,04	0,04	99,8	48,8	30,1	20,1	1,0	—	—
14 Simplontunnel	48,9	25,6	24,1	1,3	0,08	0,08	100,0	48,3	30,0	20,6	1,1	—	—
15 Simplontunnel	51,2	22,5	24,6	1,2	0,10	0,10	99,6	51,1	26,6	21,3	1,0	—	—
16 Simplontunnel	50,0	22,7	26,7	0,6	0,23	0,23	100,2	49,7	26,8	22,9	0,5	0,15	0,15
17 Piottinostollen	49,2	26,4	23,2	1,1	0,23	0,23	100,1	48,4	30,8	19,7	1,0	0,15	0,15
18 Piottinostollen	48,3	26,8	23,7	1,1	0,27	0,27	100,2	47,5	31,2	20,1	1,0	0,2	0,2
19 Piottinostollen	49,2	23,5	25,2	1,6	0,10	0,10	99,6	49,1	27,8	21,7	1,4	—	—
20 Piottinostollen	50,4	21,5	26,4	1,5	0,15	0,15	99,9	50,3	25,5	22,8	1,3	0,1	0,1
21 Piottinostollen	50,7	17,6	29,4	2,1	0,10	0,10	99,9	51,3	21,2	25,7	1,8	—	—

Nordportal, wo ausserordentlich reiche Karbonatparagenesen angetroffen wurden.

Der CaCO_3 -Gehalt liegt bei unseren Analysen häufiger unter 50 Mol% als darüber, im Gegensatz zu den Befunden von GOLDSMITH u. d. a. (1962), welche als typische Werte 50—56 Mol% CaCO_3 sowohl für natürliche wie für Mn-freie synthetische Eisendolomite angeben. Ein zunehmender CaCO_3 -Überschuss mit wachsendem FeCO_3 -Anteil stände im Einklang mit den Phasenbeziehungen im System CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 . Demgegenüber weisen die fast eisenfreien, eigentlichen Dolomite innerhalb der Fehlergrenzen stöchiometrische Zusammensetzungen auf. Bei 600° beträgt die Löslichkeit von CaCO_3 in Dolomit nur $\frac{1}{2}$ Mol%, und die von MgCO_3 ist praktisch null (GOLDSMITH, 1960).

Mangan kann in der Dolomitstruktur vermutlich Ca- wie Mg-Positionen einnehmen. Bei 500° besteht eine kontinuierliche Mischkristallreihe von $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ nach $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, wobei aber die dolomitreichen Glieder ein CaCO_3 -Manko aufweisen. Demnach wäre in natürlichen, eisenfreien Dolomiten mit wesentlichen MnCO_3 -Gehalten etwas weniger als 50 Mol% CaCO_3 zu erwarten (GOLDSMITH and GRAF, 1960). Die durchgeführten Analysen ergaben bei Eisendolomit 2,7 Mol% MnCO_3 als höchsten Wert. Der reinste Dolomit, der angetroffen wurde, liegt in den wasserklaren Lengenbach-Kristallen vor.

Magnesite — Siderite

Magnesit und Siderit sind unter den Kluftmineralien der Schweizer Alpen selten. Vielleicht würde man den beiden etwas häufiger begegnen, wenn sie in den Klüften nicht so leicht der Verwitterung anheimfielen. Jedenfalls stammen die wenigen bekannten Funde mehrheitlich aus Stollen. Durchsichtige Magnesitkristalle traten an einer Stelle im Simplontunnel auf. Eisenhaltig findet sich das Mineral in den Talkvorkommen bei Scaleglia (Mompé-Medel). Siderit scheint etwas verbreiteter als Magnesit zu sein und ist von der Grimsel (Kraftwerk Oberhasli), vom Simplontunnel, vom Binnastollen und vom Monte Piottina bekannt, meist in Gesellschaft mit Eisendolomit. In der Lukmanierschlucht finden sich Limonitpseudomorphosen, die als umgewandelter Siderit gedeutet werden. Oft hat der Magnesit und Siderit eine flachrhomboedrische Ausbildung mit Annäherung an Linsengestalt.

Zwischen MgCO_3 und FeCO_3 besteht vollständige Mischbarkeit zumindest bis auf 300° herunter (GOLDSMITH u. d. a., 1962). Für die vor-

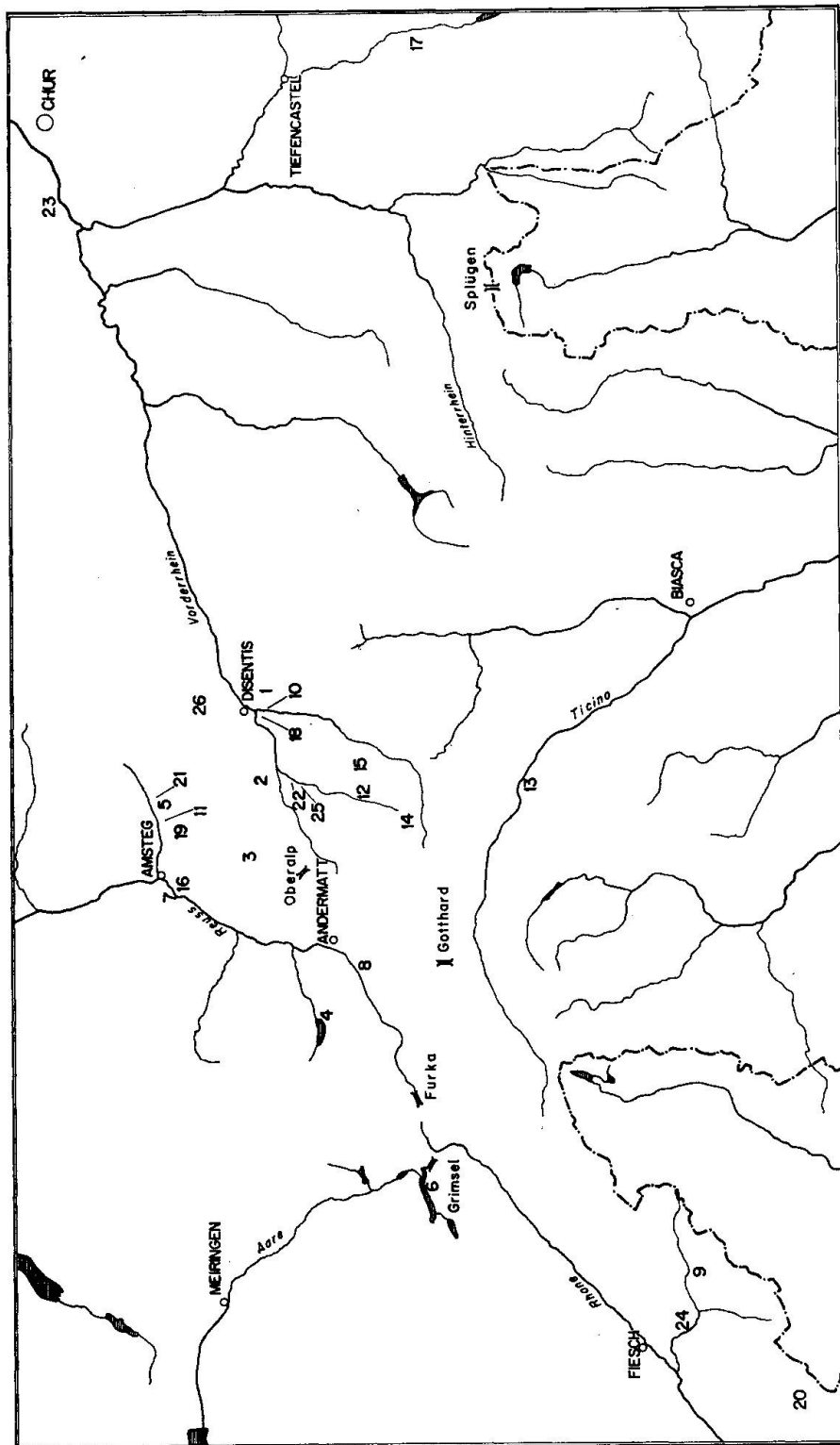


Fig. 1. Lage der Mineralfundpunkte.

- | | | | | | | | | | |
|---|---------------|---|-------------------|----|-------------------|----|---------------|----|----------------|
| 1 | Alp Soliva | 6 | Grimsel-Kraftwerk | 10 | Lukmanierschlucht | 16 | Riedertobel | 21 | Staldental |
| 2 | Druntobel | 7 | Oberhasli | 11 | Lungental | 17 | Rona | 22 | Stollen Nalps |
| 3 | Giuvstöckli | 8 | Intschitobel | 12 | Muota Naira | 18 | Scaleghia | 23 | Tamins |
| 4 | Göschener Alp | 9 | Kemmlen | 13 | Piottinostollen | 19 | Sellenerobel | 24 | Twingischlucht |
| 5 | Griessertal | | Lengenbach | 14 | Piz Blas | 20 | Simplontunnel | 25 | Val Blaua |
| | | | | 15 | Piz Gannaretsch | | | 26 | Val Lumpegna |

Tabelle 4. *Magnesite und Siderite aus alpinen Zerrklüften*

	Gew.-% MgCO ₃	Gew.-% FeCO ₃	Gew.-% MnCO ₃	Gew.-% CaCO ₃	Total
1 Scaleglia	87,1	10,4	1,0	1,2	99,7
2 Simplontunnel	37,0	62,4	0,4	—	99,8
3 Piottinostollen	29,4	67,0	3,4	—	99,8

	Mol-% MgCO ₃	Mol-% FeCO ₃	Mol-% MnCO ₃	Mol-% CaCO ₃
1	90,3	7,9	0,8	1,0
2	44,7	54,9	0,4	—
3	36,5	60,4	3,1	—

liegende Arbeit standen nur drei Proben zur Verfügung, von denen Nr. 2 aus dem Simplontunnel etwa die Mitte der Mischungsreihe repräsentiert. Die Mangengehalte bewegen sich im gleichen Rahmen wie bei den Eisendolomiten. Sehr eisenreiche Siderite mit 90 Mol% FeCO₃ sind in den Grimsel-Kraftwerkstollen gefunden worden (mündliche Mitteilung von Herrn Dr. STALDER, Bern).

Die Arbeit wurde durch einen Kredit des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht. Herr Prof. Dr. E. Niggli in Bern überliess dem Verfasser zahlreiche Proben aus dem Simplontunnel. Auch den Herren P. Thommen und R. Gubser gebührt Dank für ihre tatkräftige Mithilfe bei den Analysen.

Literatur

- GOLDSMITH, J. R. (1959): Some aspects of the geochemistry of carbonates. In ABELSON, P. H., *Researches in geochemistry*, 336—358, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- (1960): Exsolution of dolomite from calcite. *J. Geol.* 68, 103—109.
- GOLDSMITH, J. R. and GRAF, D. L. (1960): Subsolidus relations in the system CaCO₃-MgCO₃-MnCO₃. *J. Geol.* 68, 324—335.
- GOLDSMITH, J. R., GRAF, D. L., WITTERS, J. and NORTHROP, D. A. (1962): Studies in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃: 1. Phase relations, 2. A method for major-element spectrochemical analysis, 3. Compositions of some ferroan dolomites. *J. Geol.* 70, 659—688.
- GOLDSMITH, J. R. and HEARD, H. C. (1961): Subsolidus phase relations in the system CaCO₃-MgCO₃. *J. Geol.* 69, 45—74.
- GRAF, D. L. (1960): Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Part I, Carbonate mineralogy, carbonate sediments. Illinois State Geol. Surv. Urbana, Circular 297.
- PALACHE, C., BERMAN, H. and FRONDEL, C. (1951): The system of mineralogy. Volume II. New York, John Wiley & Sons, Inc.

- UMLAND, F. und HOFFMANN, W. (1957): Über die Verteilung von Metall-8-Oxychinolin-Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. 3. Mitt. Photometrische Bestimmung des Magnesiums nach Extraktion seines Oxinates mit Chloroform bei Gegenwart von Aminen. Anal. Chim. Act. 17, 234—246.
- WEIBEL, M. (1961): Chemische Untersuchungen an alpinen Kluftmineralien. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 41, 8—11.

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Manuskript eingegangen am 17. April 1964.

Nachtrag

Nach der Drucklegung dieser Arbeit erschien von H. A. STALDER „Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet“, Schweiz. Min. Petr. Mitt. 44/1 (1964), 187—398, mit mehreren neuen Analysen von Calcit, Siderit und Eisendolomit der Grimselregion.