

# Mineralreaktionen mit Wollastonit und Vesuvian in einem Kalksilikatfels der alpinen Disthenzone (Claro, Tessin)

Autor(en): **Trommsdorff, Volkmar**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **48 (1968)**

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-37788>

## **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.

# Mineralreaktionen mit Wollastonit und Vesuvian in einem Kalksilikatfels der alpinen Disthenzone (Claro, Tessin)

Von *Volkmar Trommsdorff* (Basel)\*)

Mit 6 Textfiguren und 1 Tabelle

## Abstract

Within the kyanite zone of the Lepontine Alps the layered calcsilicate rock at Claro represents the only known occurrence of wollastonite. Reactions leading to the formation of this mineral and of vesuvianite are frequently incomplete and were controlled by gradients in the chemical potentials of the volatiles acting during metamorphism. Thus, low-variant assemblages, — for instance, wollastonite-quartz-calcite —, occur between layers with mosaic fabric, mineralogically consistent with large-variant equilibrium in a system including  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Reactions leading to the formation of wollastonite and vesuvianite at Claro are schematically shown in a  $T\text{-}X_{\text{CO}_2}$  diagram, the essential condition being exceptionally low  $\text{CO}_2$  and high  $\text{H}_2\text{O}$  activities. It is assumed that both minerals crystallized in connection with the late-to postkinematic regional anatexis in this area.

Review of the known occurrences of vesuvianite in the lepontinic high grade amphibolite facies shows that parageneses of this mineral with diopside, grossularite, and epidote are typical. Thus, vesuvianite-epidote is not restricted to the greenschist facies.

## EINLEITUNG

Unter Mineraliensammlern ist der Kalksilikatfels von Val Molino bei Claro (Koord. 723.0/123.9) seit langem als Fundpunkt von schönem lichtroten Ca-Granat sowie von Vesuvian und Diopsid bekannt. Weniger bekannt dürfte es sein, dass in diesem Gestein auch Wollastonit vorkommt, denn sowohl in der eingehenden Beschreibung von CASASOPRA (1939) als auch in PARKER (1954) fehlt die Angabe dieses Minerals. Bei der Kompilation von Ca-Mg-Silikatparagenesen lepontinischer Marmore stiessen wir in der am Mineralogischen Institut Basel deponierten Sammlung Geiger auf eine wollastonitführende Probe aus Claro. Die Etikette trägt die Bemerkung „Geschenk von Carlo Taddei“ und die

---

\*) Mineralogisches und Petrographisches Institut, Bernoullianum, 4000 Basel.

Jahreszahl 1947. Tatsächlich hat TADDEI schon früher (1937, S.60) darauf aufmerksam gemacht, dass Wollastonit aus Claro seit 1878 bekannt ist, und damals von A. D'Achiardi in Pisa bestimmt wurde. Wir konnten bei einer kürzlichen Begehung des Aufschlusses den Fund bestätigen, nachdem er offenbar über lange Zeit hin in Vergessenheit geraten war.

Der Kalksilikatfels liegt im Bereiche höchstgradiger alpiner Metamorphose im Lepontin (Fig. 1), in einem Gebiet mit disthen- und sillimanitführenden Gesteinen, in dem wir mit Metamorphosedrucken von einigen kb rechnen müssen. Die geologische Position ist also für Wollastonit exzeptionell, und es stellen sich im Lichte der neueren Experimente (vgl. GREENWOOD 1967 b) eine Reihe interessanter Fragen.

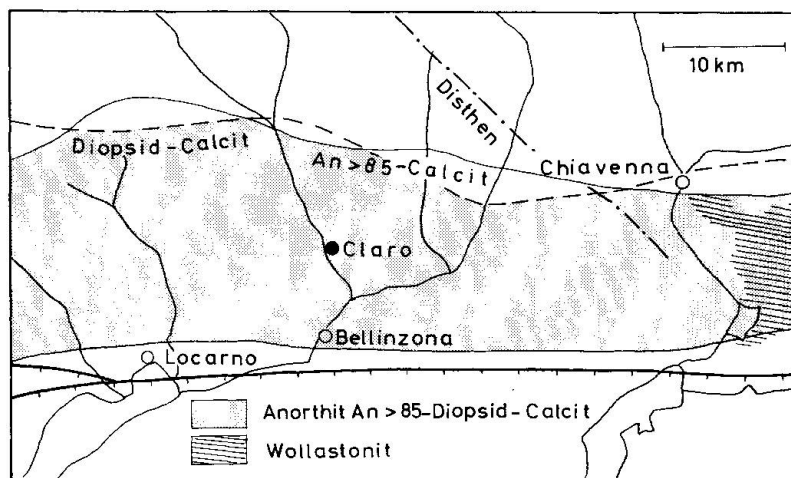


Fig. 1. Position des Kalksilikatfelses von Claro im lepontinischen Zentrum alpiner Metamorphose. Grenze des ersten Auftretens von Disthen unter Verwendung neuerer Daten nach E. NIGGLI und C. NIGGLI (1965), übrige Isograde nach E. WENK (in E. JÄGER, E. NIGGLI und E. WENK 1967), SCHWANDER und WENK (1967) und TROMMSDORFF (1966).

Eine gute Übersicht über die geologische Situation im Bereiche des Aufschlusses findet sich in der Arbeit von CASASOPRA (1939, S.508). Begleitgesteine unseres Kalksilikatfelses sind neben granatführenden Biotitgneissen konkordante Aplite und konkordante wie diskordante Pegmatite, wie wir sie im Bereiche alpidischer Anatexis verbreitet antreffen (vgl. STERN 1966).

#### GESTEINSBESCHREIBUNG

Der Kalksilikatfels von Claro besteht aus ebenen, zum Teil spitzwinklige Diskordanzen bildenden Lagen von unterschiedlicher Mächtigkeit und wechselndem Mineralbestand (Fig. 2). In diese Folge aus cm- bis mm-dicken diopsid- oder granatreichen Horizonten sind dunkelbraune, vorwiegend aus Vesuvian bestehende Schichten eingeschaltet, die meist von zonar angeordneten Grossu-

larsäumen begleitet werden. Alle diese Lagen enthalten Quarz, teilweise auch Calcit im Überschuss. Bis zu mehreren mm mächtige Quarz-Calcitbänder treten gegenüber den anderen Lagen zurück. Wollastonit ist auf wenige inhomogene Bereiche im Streichen dieser Quarz-Calcitbänder beschränkt. In der Umgebung der Wollastonitzonen tritt auch stets reichlich Vesuvian auf. Weitere Phasen sind ungleichmässig verteilt: basischer Plagioklas (An 80—90 nach SCHWANDER und WENK 1967) ist örtlich angereichert, während Titanit, Klinozoisit oder Zoisit<sup>1)</sup> nur akzessorisch vorhanden sind. Lokal ist das Gestein inhomogen; in solchen Bereichen treten auch kleinere Hohlräume auf, die neben Quarz und Calcit verschiedene Silikate enthalten. Unter diesen stechen besonders idiomorpher klarer roter Grossular (Hessonit) sowie Diopsid und Vesuvian hervor (vgl. TADDEI 1937).

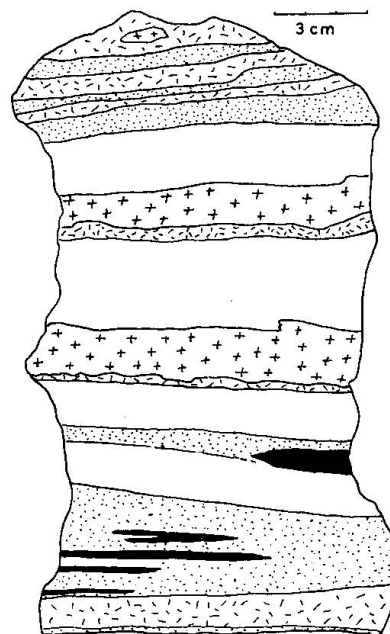


Fig. 2. Gebänderter Kalksilikatfels von Claro. Unterschiedlicher Mineralbestand der einzelnen Lagen: schwarz: Quarz-Calcit oder Wollastonit; Punkte: vorwiegend Diopsid; Kreuze: Vesuvianlagen; Striche: vorwiegend Grossular; weiss: Diopsid-Grossular-Quarz-Calcit.

Einige der Lagendiskordanzen im Gestein haben verdächtige Ähnlichkeit mit Kreuzschichtung (Fig. 2). Der Wechsel von grossular- mit diopsidreichen Lagen dürfte wohl auch primär vorhandenen chemischen Unterschieden eines kalkig-mergeligen Ausgangsgesteines entsprechen.

Die Korngrösse variiert in einem weiten Bereich. Mosaikgleichgewicht („mosaic-equilibrium“ = homogen körniges Mosaikgefüge) herrscht besonders in Lagen, die vorwiegend aus Diopsid bestehen, aber auch in vielen der Granat- und der Quarz-Calcitbänder. In diesen Mosaikgefügen sind die Körner meist kleiner als 0,5 mm. In wollastonit- und vesuvianreichen Zonen hingegen ist das Gestein ungleichkörnig im mm- bis cm-Bereich.

<sup>1)</sup> Klinozoisit-Zoisitfelse treten in der Nachbarschaft auf (CASASOPRA 1939); in unserem Kalksilikatfels sind beide Minerale stets getrennt.

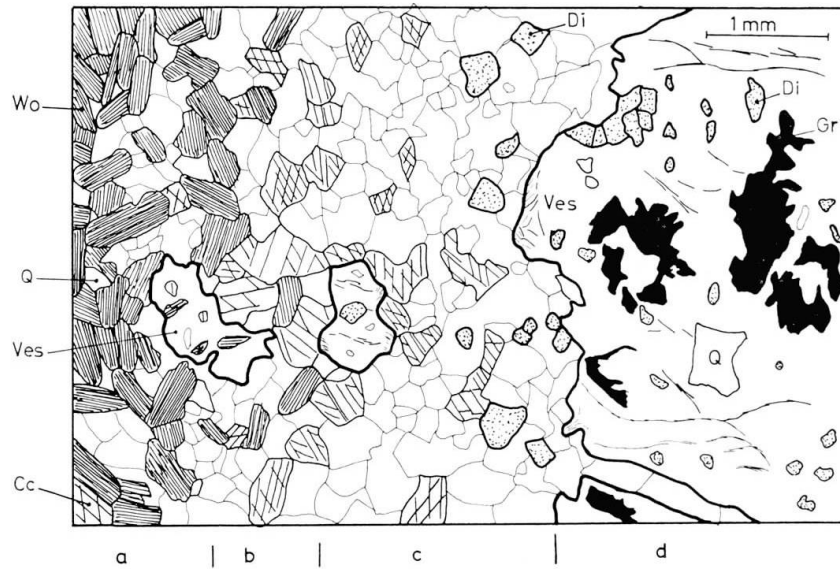


Fig. 3. Zonen a bis d (vgl. Text). Wo = Wollastonit, Q = Quarz, Ves = Vesuvian, Cc = Calcit, Di = Diopsid, Gr = Grossular.

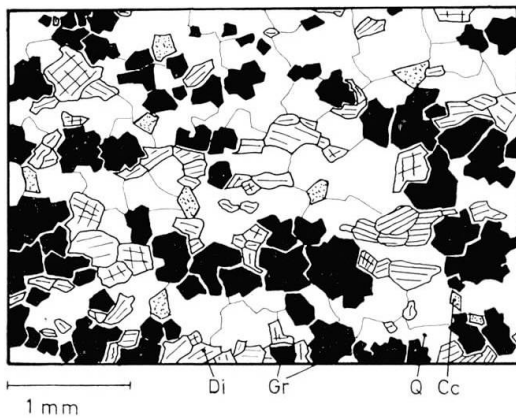


Fig. 4. Zone e (vgl. Text).  
Abkürzungen wie in Fig. 3.

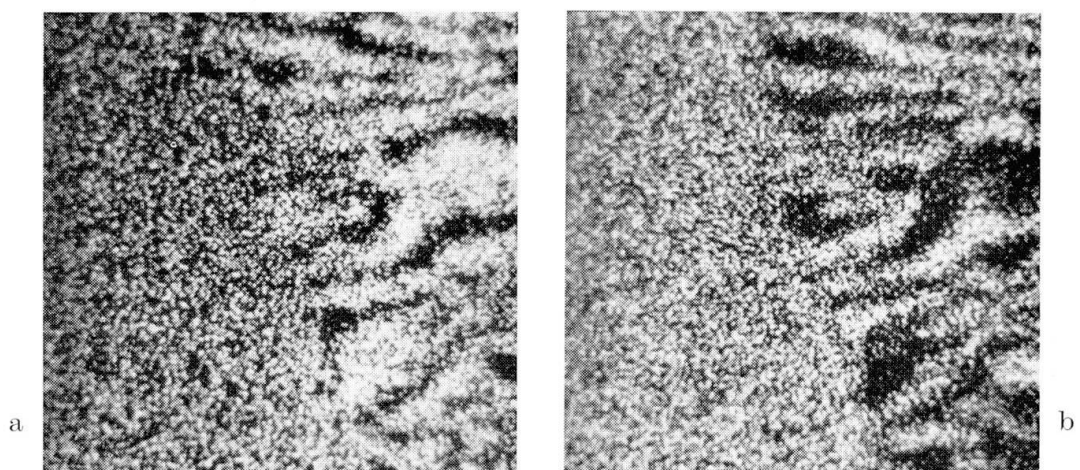


Fig. 5. Wollastonit, zum Teil umgewandelt in Quarz-Calcit-Symplektit. a: Ca-Verteilung; b: Si-Verteilung. Linke Seiten der Aufnahmen: Wollastonit, rechts Quarz-Calcit.  
Photo H. Schwander.

Im Dünnschliff ist zu erkennen, dass Diopsid und Grossular neben Quarz und Calcit im Gestein bereits vorhanden waren, ehe es zur Bildung von Vesuvian kam. Während Wollastonit lokal auf Kosten von Quarz und Calcit entstand, wuchs Vesuvian in Zonen mit Grossular und Diopsid, die er oft massenweise als korrodierte Einschlüsse enthält (vgl. auch CASASOPRA 1939, S.511). Inhomogenes Gefüge, Siebstruktur der Kristalloblasten und symplektitische Verwachsungen sind charakteristisch für Bereiche mit Wollastonit und Vesuvian. Die Bildungsreaktionen dieser beiden Phasen lassen sich aus zonaren Mineralabfolgen abschätzen. Fig. 3 und 4 zeigen eine solche Abfolge, die sich schematisch folgendermassen angeben lässt:

Wollastonit	Wollastonit	Quarz	Vesuvian	Grossular
Quarz	Quarz	Calcit	Grossular	Diopsid
	Calcit	Vesuvian	Diopsid	Quarz
		Diopsid	Quarz	Calcit
a	b	c	d	e
—————				—————
siehe Fig. 3				siehe Fig. 4

- a) Wollastonit-Quarz: Die Zone besteht zu 90% aus Wollastonitleisten in deren Zwickeln etwas Quarz auftritt.
- b) Wollastonit-Quarz-Calcit ± Vesuvian: Mosaikgefüge aus Quarz und Calcit, dazwischen Wollastonitleisten. Alle drei Phasen stehen untereinander in direktem Kontakt. Untergeordnet treten grosse Vesuviankörner mit Einschlüssen der drei anderen Phasen auf. Gegen Zone c) nimmt Wollastonit ab und ist lokal in Quarz-Calcit-Symplektite umgewandelt (Fig. 5).
- c) Quarz-Calcit ± Vesuvian ± Diopsid (vgl. Fig. 3).
- d) Vesuvian-Grossular-Diopsid-Quarz (-Klinozoisit-Anorthit): Grosse Vesuviankristalle mit Einschlüssen der übrigen Phasen, die aber auch selbständig in Zwickeln auftreten. Vesuvian bildet Reaktionssäume um Grossular und um spärlich vorhandenen Klinozoisit. Symplektitische Verwachsungen zwischen Grossular und Vesuvian sind häufig, seltener sind solche von Vesuvian mit Anorthit und von Grossular mit Anorthit.
- e) Grossular-Diopsid-Quarz-Calcit (Anorthit-Klinozoisit): Mosaikgefüge mit reichlich Grossular. Diese Zone, deren Paragenese wir als Ausgangszustand vor der Vesuvianbildung betrachten, leitet über in wechsellagernde, teils diopsid- teils grossularreiche Horizonte mit dünnbankigen Quarz-Calciteinschaltungen, wie sie gemeinsam den Hauptanteil des Gesteins von Claro ausmachen (vgl. Fig. 4).

Die Abfolge d–e wurde mehrfach um Vesuvianlagen beobachtet.

Nachstehend sind die wichtigsten Daten der Minerale von Claro aufgeführt. Die Übersichtsanalysen beziehen sich auf Mittelwerte aus der Probe Riv 4e und wurden (Ausnahme FeO) auf der Röntgen-Mikrosonde von Prof. H. Schwander, Basel, durchgeführt.

Tabelle 1. *Übersichtsanalysen in Gewichts-%*

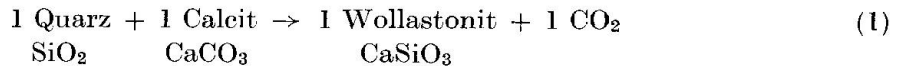
	Vesuvian	Granat	Diopsid	Klinozoisit	Wollastonit
SiO <sub>2</sub>	36,6*	39,0	n. b.	38,8*	b. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5	20,0	n. b.	30,0	n. b.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	3,2		5,2	
FeO	3,1	6,1 <sup>+</sup>	12,8		<0,1
MgO	3,2	2,0	10,8	n. b.	n. b.
CaO	36,0	29,0	n. b.	24,0	n. b.
H <sub>2</sub> O	2,2*	—	—	2,0*	—
	100,0	99,3		100,0	
	n <sub>α</sub> = 1,709 n <sub>α</sub> = 1,715 a <sub>0</sub> = 15,59 Å c <sub>0</sub> = 11,85 Å	n <sub>α</sub> = 1,750 a <sub>0</sub> = 11,82 Å	2V <sub>γ</sub> = 57 ± 3° n <sub>α</sub> ∧ c = 43 ± 2°	2V <sub>γ</sub> = 87 ± 5° n <sub>γ</sub> ∧ c = 0 ± 2°	2V <sub>γ</sub> = 40 ± 3°
		Grossular 70,1 Pyrop 7,1 Andradit 9,2 Almandin 13,0	Diopsid 60 Hedenbergit 40	Klinozoisit 90 Epidot 10	

\* berechnet auf Summe 100% + einschliesslich 0,3% MnO n. b. = nicht bestimmt

Auffällig sind die erheblichen Eisengehalte der Minerale Diopsid, Granat, Epidot und Vesuvian. Andererseits haben aber die Fe-Gehalte des Gesteins nicht zur Bildung zusätzlicher Phasen ausgereicht. Die Paragenesen in unserem Gestein lassen sich wie in der Folge gezeigt wird, generell auf das System SiO<sub>2</sub> – (Al, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (Mg, Fe<sup>2+</sup>)O – CaO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O beziehen.

#### DISKUSSION DER MINERALREAKTIONEN

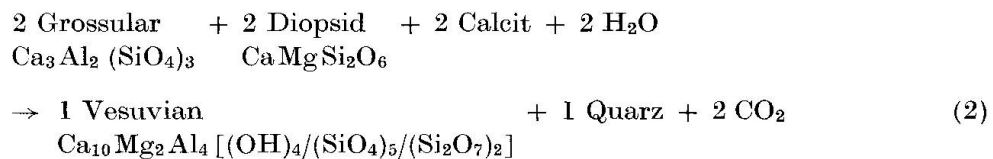
Aus dem Beispiel Fig. 3 kann abgeleitet werden, dass in Zone (b) die Reaktion:



zum Stillstand gekommen oder sogar geringfügig zurückgelaufen ist (vgl. auch Fig. 5). Während in den Zonen (a) und (c) die Ausgangs- bzw. Endparagenesen von Reaktion (1) auftreten, kommen dazwischen — in Zone (b) — alle drei an diesem Gleichgewicht beteiligten Phasen nebeneinander vor. Dieser Tatbestand kann erklärt werden, berücksichtigt man die über Reaktion (1) bekannten Daten. Die Gleichgewichtstemperatur dieser Reaktion nimmt mit steigendem Gasdruck  $P_f$  und mit steigendem  $X_{\text{CO}_2}$  stetig zu und erreicht bei  $P_f = 2 \text{ kb}$  und  $X_{\text{CO}_2} = 1,0$  einen Wert von etwa 730°C (vgl. GREENWOOD 1967b, S. 1672). In Claro waren aber die Belastungsdrucke  $P_1$  der Metamorphose sicher höher als 2 kb und die maximalen Temperaturen haben nicht 730°C erreicht. Dort wo in Claro also Reaktion (1) überhaupt ablaufen konnte, musste demnach entweder  $P_f$  wesentlich kleiner als  $P_1$  sein, oder das  $X_{\text{CO}_2}$  der Gasphase musste sehr klein sein. Der Fall  $P_f \ll P_1$  kommt in Bereichen niedrigen Belastungsdruckes für

Kluftbildungen und ihre Umgebung, oder im Bereich hoher Belastungsdrucke für ein sehr wasserarmes Milieu (z.B. Granulitfazies) in Frage. Dieser Fall scheidet aber für unser Beispiel — Zone beginnender Anatexis, reich an wasserhaltigen Phasen — sicher aus (vgl. THOMPSON 1955, S. 79ff.; FYFE, TURNER and VERHOOGEN 1958, S. 180ff.). Das Nebeneinander von Wollastonit einerseits und von Quarz-Calcit andererseits muss also in unserem Beispiel durch lokale Unterschiede im  $X_{\text{CO}_2}$  der Gasphase zustande gekommen sein: Dort wo das  $X_{\text{CO}_2}$  klein war, konnte Reaktion (1) so lange vor sich gehen, bis durch das dabei freiwerdende  $\text{CO}_2$  die Zusammensetzung der Gasphase auf einen  $X_{\text{CO}_2}$ -Wert anstieg, bei dem Gleichgewicht eintrat. Erst dann, wenn dieses Gas abdiffundieren konnte oder gleichzeitig durch entsprechend nachströmendes  $\text{H}_2\text{O}$  das  $X_{\text{CO}_2}$  genügend niedrig gehalten wurde, konnte Reaktion (1) weiterlaufen. In der Übergangzone (b) wurde also die Zusammensetzung der Gasphase durch Reaktion (1) kontrolliert.

In gleicher Weise, wie für Wollastonit aus den Zonen (a) bis (c) abgeleitet, lässt sich aus den Zonen (d) und (e) eine Reaktion ableiten, die zur Bildung von Vesuvian führte. Aus der Abfolge und aus den Paragenesen dieser beiden Zonen ergibt sich, dass der Vesuvian den Granat und den Diopsid ersetzt:



Ohne Zweifel stellt diese Reaktion (2), so wie sie hier geschrieben ist, eine Vereinfachung dar, die auf einer Idealzusammensetzung der beteiligten Phasen basiert. Aber die petrographischen Beobachtungen zeigen, dass die Bildung von Vesuvian nach einer Reaktion dieses Typs erfolgt sein muss<sup>2)</sup>. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, dass Diopsid und Grossular von Vesuvian umschlossen und korrodiert werden (vgl. auch CASASOPRA 1939, S. 509). Gleichung (2) basiert weiter auf der Annahme, dass  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  — in unseren Mineralen in beträchtlicher Menge vorhanden (vgl. Tabelle 1) — isomorphe Komponenten sind und in den Gittern  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  substituieren. Diese Vereinfachung gilt nur in beschränktem Masse für natürliche Paragenesen, dürfte aber auf unser Beispiel anwendbar sein: Nach der Phasenregel ( $\omega = C + 3 - \varphi$ )<sup>3)</sup> dürfen in unserem System ( $\text{CaO} - (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O} - (\text{Al}_2, \text{Fe}_2^{3+})\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) maximal vier feste Phasen mit der Gasphase koexistieren, ohne durch eine Reaktions-

<sup>2)</sup> Ähnlich vermuten GANSSER und DAL VESCO (1962, S. 167), dass sich Vesuvian in einem Kalksilikatfels der „Wurzelzone“ aus Granat, Diopsid und Calcit bildete.

<sup>3)</sup> Diese Schreibweise der Phasenregel gilt für den Fall, dass  $P_f = P_1$  ist, wobei P, T und die chemischen Potentiale von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als drei unabhängige Variable aufgefasst werden.



gleichung miteinander verbunden zu sein<sup>4</sup>). Im Einklang hiermit kommen in Claro auch tatsächlich in Lagen mit Mosaikgleichgewicht (vgl. S. 658) nicht mehr als vier Phasen nebeneinander vor. Die Übergangsbereiche (z. B. Zone (b) oder zwischen (d) und (e)) sind dagegen durch Paragenesen niedrigerer Varianz gekennzeichnet, wie Wollastonit-Quarz-Calcit oder Vesuvian-Granat-Diopsid-Quarz-Calcit. In diesen Übergangsbereichen herrschte ein Freiheitsgrad weniger als die Reaktionen zum Stillstand kamen — die Gasphase hatte eine fixe Zusammensetzung, bei der für Reaktion (1) bzw. (2) Gleichgewicht herrschte. Beide Reaktionen sind in Fig. 6 in ein T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>-Diagramm eingetragen. Neigung und Gestalt der Gleichgewichtskurven wurden aus einer von GREENWOOD (1962, 1967 a) aufgestellten Beziehung abgeleitet.

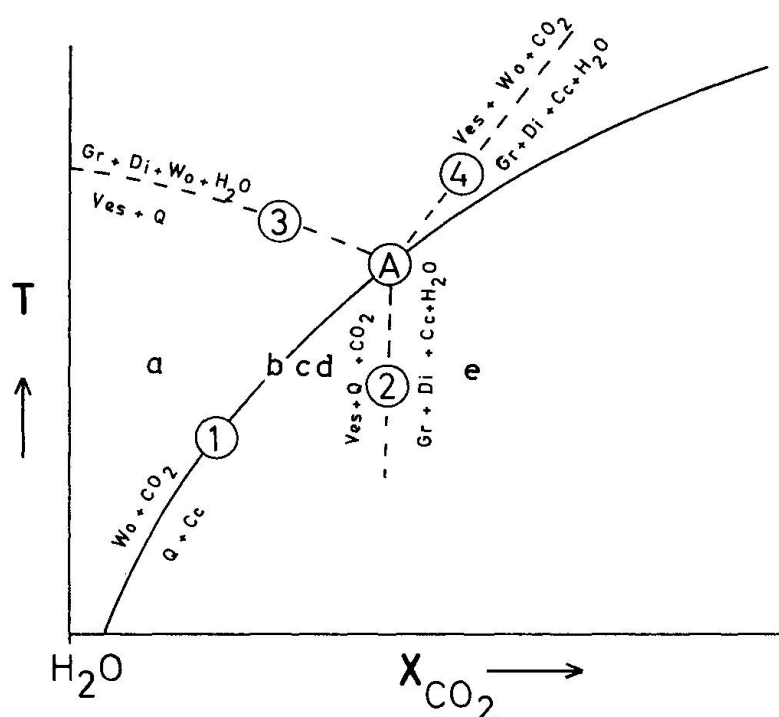


Fig. 6. Hypothetisches T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>-Diagramm einiger Reaktionsgleichgewichte des Systems SiO<sub>2</sub>-(Al, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mg, Fe<sup>2+</sup>)O<sub>3</sub>-CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (vgl. Text). Die Verhältnisse in Claro entsprechen dem Temperaturbereich unterhalb (A). Die Bereiche (a) bis (e) der Figur entsprechen den Paragenesen der Zonen (a) bis (e) in Fig. 3 und 4. In Zone (b) herrschte Gleichgewicht für Reaktion 1 (Paragenese Wollastonit-Quarz-Calcit). Nur die stabilen Äste der Gleichgewichtskurven sind dargestellt.

Nach GREENWOOD ist die Steigung der Gleichgewichtskurve einer Reaktion, an der eine oder zwei Gaskomponenten beteiligt sind, in Gegenwart einer binären fluiden Phase gegeben durch:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta X_2}\right)_{P, \gamma}^{\text{id}} = \frac{RT}{4S_r} \left(\frac{\nu_2}{x_2} - \frac{\nu_1}{x_1}\right).$$

<sup>4</sup>) Diese Folgerung ergibt sich sowohl aus der Phasenregel GOLDSCHMIDTS, wie auch aus KORSHINSKIIS Betrachtungsweise mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als perfekt mobilen Komponenten.

$\nu_1$  und  $\nu_2$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Gaskomponenten 1 und 2 in der Reaktionsgleichung ( $|\nu_1| + |\nu_2| = 1$ );  $X_1$  und  $X_2$  sind die Molenbrüche der Gaskomponenten in der Gasphase.  $P$  und  $\gamma$  beziehen sich auf konstanten Druck und konstante Aktivitätskoeffizienten, id auf ideale Mischbarkeit in der Gasphase (für Gemische aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oberhalb  $500^\circ\text{C}$  und bis zu einem Druck von 2 kb von GREENWOOD (1967b) experimentell bestätigt).  $\Delta S_r$  ist die Entropieänderung der Reaktion. In Reaktion (1) tritt nur  $\text{CO}_2$  auf, folglich gilt:

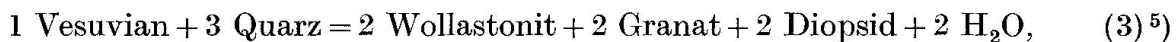
$$\left(\frac{\delta T}{\delta X_{\text{CO}_2}}\right)_{P,\gamma}^{\text{id}} = \frac{RT}{\Delta S_r} \left(\frac{1}{X_{\text{CO}_2}}\right).$$

Die Gleichgewichtstemperatur dieser Reaktion steigt also bei konstantem Druck mit zunehmendem  $X_{\text{CO}_2}$  ständig an und erreicht bei  $X_{\text{CO}_2} = 1,0$  ihren Maximalwert. In Reaktion (2) treten die beiden Gasphasen auf verschiedenen Seiten der Gleichung auf, und ihre Entropien, die im wesentlichen  $\Delta S_r$  bestimmen, wirken einander entgegen. Solche Kurven steigen ebenfalls ständig an, sie werden aber in bezug auf die Temperaturachse asymptotisch, wenn  $X$  sich den Grenzwerten 1 bzw 0 nähert. In Reaktion (2) sind die Gasmengen auf beiden Seiten der Gleichung gerade gleich gross, ihre Entropien heben sich also im Idealfall gerade auf und damit wird:

$$\Delta S_r \rightarrow 0 \text{ und entsprechend } \left(\frac{\delta T}{\delta X_{\text{CO}_2}}\right)_{P,\gamma}^{\text{id}} \rightarrow \infty.$$

Die Gleichgewichtskurve von (2) verläuft also sehr spitzwinklig oder parallel zur Temperaturachse im  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$ -Diagramm.

Daraus ergibt sich, dass sich die beiden Gleichgewichtskurven (1) und (2) im  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$ -Diagramm schneiden müssen (Fig. 6). An dem Schnittpunkt (A) sind folgende sechs Mineralphasen zusammen mit einer  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase fixer Zusammensetzung stabil: Calcit, Quarz, Wollastonit, Vesuvian, Grossular, Diopsid. Nach der Phasenregel ergibt sich ein Freiheitsgrad, der aber durch die Festlegung des Druckes schon vergeben ist. Der Schnittpunkt (A) ist also invariant (und wird im  $PTX$ -Raum zur univarianten Kurve). In (A) ist die Änderung der Freien Energie  $\Delta G$  für die Reaktionen (1) und (2) gleich null. Dies gilt auch für alle Reaktionen, die sich durch lineare Kombination (Addition und Substitution) von (1) mit (2) gewinnen lassen, dies sind die Gleichungen:



Da also in (A) für diese Reaktionen  $\Delta G = 0$  ist müssen sich ihre Gleichgewichtskurven auch in (A) schneiden. Dies kann auch durch Anwendung der Phasenregel abgeleitet werden. Mit steigendem Druck verschiebt sich (A) gegen höhere Temperaturen — und zwar um etwa gleiche Beträge wie Gleichgewichts-

<sup>5)</sup> Die Reaktionen (1) und (3) wurden von BRAITSCH und CHATTERJEE (1963) in ein  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$ -Diagramm schematisch eingetragen. Diese Autoren haben angenommen, dass sich beide Kurven bei  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$  schneiden, dabei aber nicht den Schnittpunkt als invarianten Punkt erkannt. Dies hat zur Folge, dass der grösste Teil ihres Diagrammes widersprüchlich ist.

kurve (1) —, ohne dass sich die Lage dieses Punktes in bezug auf  $X_{\text{CO}_2}$  wesentlich verändert. Dies folgert, da die ebenfalls durch (A) verlaufende Gleichgewichtsfläche der Reaktion (2) im PTX-Raum etwa parallel zur PT-Ebene liegt<sup>6)</sup>. Es ist wahrscheinlich, dass Schnittpunkt (A) bei einem kleinen  $X_{\text{CO}_2}$ -Wert liegt. Dass eine hohe  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität für die Vesuvianbildung wichtig ist, wurde schon von verschiedenen Autoren betont (GOLDSCHMIDT 1911, S. 145, 195 ff.; CHRISTIE 1962, S. 37). Die experimentelle Bestimmung von (A) dürfte dabei für die Beurteilung natürlicher Vesuvianparagenesen von besonderem Interesse sein, denn bei Temperaturen unterhalb dieses invarianten Punktes ist Vesuvian + Quarz nur bei  $X_{\text{CO}_2}$ -Werten stabil, die gleich oder kleiner sind als in (A) selbst. Die Mineralparagenesen in Claro (Quarz-Calcit und Vesuvian-Quarz-Wollastonit in eng benachbarten Bereichen) zeigen, dass hier die Temperaturen unterhalb (A) gelegen haben.

#### SCHLUSSBEMERKUNGEN

In metamorphen mergeligen Karbonatgesteinen der lepontinischen Alpen sind Paragenesen der Minerale Klinozoisit/Epidot, Diopsid, Bytownit/Anorthit und Granat häufig (vgl. TROMMSDORFF 1966, S. 451—455; SCHWANDER und WENK 1967, S. 228/9). Der Chemismus vieler dieser Gesteine wäre geeignet für eine Bildung von Vesuvian, aber aus den Kalksilikatgesteinen der lepontinischen Disthenzone (vgl. Fig. 1) wurden bisher relativ wenige Vorkommen dieses Minerals bekannt (FORSTER 1947, S. 298, 371; DAL VESCO 1953, S. 364 ff.; GANSSEER und DAL VESCO 1962, S. 166). In der gleichen Region tritt verbreitet die Paragenese Quarz-Calcit auf, nur in Claro wurde auch Wollastonit gefunden. Wir konnten zeigen, dass in diesem Falle die notwendige Bedingung für die Bildung von Wollastonit eine sehr niedrige  $\text{CO}_2$ -Aktivität war. Umgekehrt musste die Aktivität von  $\text{H}_2\text{O}$  gross sein, damit Vesuvian kristallisieren konnte. Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn im Gestein eine  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase mit sehr kleinem  $X_{\text{CO}_2}$  vorhanden ist. In Claro müssen die Voraussetzungen hierfür besonders günstig gewesen sein. Dabei blieben aber in lagenweisem Wechsel die Ausgangs- wie die Endparagenesen der Vesuvian- und Wollastonitbildung erhalten. In den Übergangsbereichen solcher Lagen wurde die Zusammensetzung der Gasphase auf  $X_{\text{CO}_2}$ -Werte gepuffert, bei denen Gleichgewicht eintrat. In diesem Zustand kamen in Claro die Reaktionen zum Stillstand und in den Übergangszonen blieben Paragenesen wie Wollastonit-Quarz-Calcit, oder Quarz-Calcit-Vesuvian-Diopsid-Grossular erhalten.

Das Nebeneinander sogenannter „niedrigmetamorpher“ und „höhermetamorpher“ Paragenesen im gleichen Gestein beweist, dass Gradienten im chemi-

<sup>6)</sup> Die Molvolumina auf beiden Seiten von (2) differieren nämlich fast nicht, weder im Fall des für die Gasphase offenen, noch des geschlossenen Systems.

schen Potential der mobilen Komponenten herrschten. Der unscharfe Begriff der sogenannten „selektiven Metamorphose“ (KÜNDIG 1926; vgl. GANSSER und DAL VESCO 1962, S. 167) ist aber in diesem Zusammenhange irreführend und nicht angebracht.

Im Unterschied zu allen anderen Vesuvianvorkommen der lepontinischen Anorthit-Diopsidzone findet sich in Claro nur wenig Epidot. Basierend auf der Beschreibung durch CASASOPRA (1939) haben BRAITSCH und CHATTERJEE (1963; vgl. auch WINKLER 1967, S. 104ff.) angenommen, dass die Paragenese Vesuvian-Epidot nicht mehr in der Amphibolitfazies auftritt. Diese Paragenese ist aber typisch für alle anderen bekannten Gesteine mit Vesuvian im Lepontin und kann somit mit Sicherheit auch in der höchstgradigen Amphibolitfazies auftreten.

Die chemischen Bestimmungen auf der Röntgen-Mikrosonde verdanke ich Prof. H. Schwander, Basel. Ihm wie Prof. P. Bearth, Basel, und Prof. E. Wenk gilt auch mein Dank für kritische Diskussion.

#### LITERATUR

SMPM = Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

- BRAITSCH, O. und N. D. CHATTERJEE (1963): Metamorphe Mineralreaktionen in vesuvian-führenden Gesteinen. *Beitr. Mineral. Petrogr.* 9, 353—373.
- CASASOPRA, S. (1939): Studio petrografico dello gneiss granitico Leventina (Valle Riviera e Valle Leventina). *SMPM* 19, 449—709.
- CHRISTIE, O. H. J. (1962): On sub solidus relations of silicates IV. The system akermanite-sodium gehlenite and gehlenite-sodium gehlenite. *Norsk geol. Tidsskr.* 42, 32—44.
- DAL VESCO, E. (1953): Genesi e metamorfosi delle rocce basiche e ultrabasiche nell'ambiente mesozonale dell'orogene penninico. *SMPM* 33, 173—480.
- FORSTER, R. (1947): Geologisch-petrographische Untersuchungen im Gebiete nördlich Locarno. *SMPM* 27, 249—471.
- FYFE, W. S., TURNER, F. J. and J. VERHOOGEN (1958): Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 73.
- GANSSER, A. und E. DAL VESCO (1962): Beitrag zur Kenntnis der Metamorphose der alpinen Wurzelzone. *SMPM* 42, 153—168.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1911): Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. *Kristiania Vidensk. Skr. I, math. naturv. Kl.* 22.
- GREENWOOD, H. (1962): Metamorphic reactions involving two volatile components. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 1961/62, 82—85.
- (1967a): Mineral equilibria in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. In: *Researches in Geochemistry*, P. H. Abelson ed. J. Wiley, New York.
- (1967b): Wollastonite: Stability in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. *Amer. Mineral.* 52, 1669—1680.

- JÄGER, E., NIGGLI, E. und E. WENK (1967): Rubidium-Strontium-Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. Beitr. geol. Karte Schweiz, N.F. 134.
- KÜNDIG, E. (1926): Selektive Metamorphose. SMPM 6, 294—305.
- NIGGLI, E. und C. NIGGLI (1965): Karten der Verbreitung einiger Mineralien der alpidischen Metamorphose in den Schweizer Alpen (Stilpnomelan, Alkali-Amphibol, Chloritoid, Disthen, Staurolith, Sillimanit). Eclogae geol. Helv. 58, 335—368.
- PARKER, R. L. (1954): Die Mineralfunde der Schweizer Alpen. Wepf, Basel.
- SCHWANDER, H. und E. WENK (1967): Studien mit der Röntgen-Mikrosonde an basischen Plagioklasen alpiner Metamorphite. SMPM 47, 225—234.
- STERN, W. B. (1966): Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. SMPM 46, 137—188.
- TADDEI, C. (1937): Dalle Alpi Lepontine al Ceneri, Bellinzona.
- THOMPSON, J. B. (1955): Thermodynamic basis for the mineral facies concept. Amer. J. Sci., 253, 65—103.
- TROMMSDORFF, V. (1966): Progressive Metamorphose kieseliger Karbonatgesteine in den Zentralalpen zwischen Bernina und Simplon. SMPM 46, 431—460.
- WINKLER, H. G. F. (1967): Die Genese der metamorphen Gesteine. 2. Auflage, Heidelberg, Springer.

Manuskript eingegangen am 14. Juni 1968.