METZ-P 70-0520

Contr. Mineral. and Petrol. 26, 302—314 (1970)

Experimentelle Untersuchung der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten

I. Die Gleichgewichtsdaten der Reaktion $3\,\text{Dolomit} + 4\,\text{Quarz} + 1\,H_2O \rightleftharpoons 1\,\text{Talk} + 3\,\text{Calcit} + 3\,CO_2$ für die Gesamtgasdrucke von 1000, 3000 und 5000 Bar

Paul Metz und Detlef Puhan
Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Göttingen

Eingegangen am 20. Januar 1970

APR 12 1971

Experimental Investigation of the Metamorphism of Siliceous Dolomites

I. The Equilibrium Data of the Reaction
3 Dolomite + 4 Quartz + 1 H_2O ⇌ 1 Talc + 3 Calcite + 3CO_2 Determined for the Total Pressures of 1,000, 3,000, and 5,000 bars

Abstract. During an experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites the equilibrium data of the heterogeneous bivariant reaction

$$3 \text{ dolomite} + 4 \text{ quartz} + 1 \ H_2O \rightleftharpoons 1 \text{ talc} + 3 \text{ calcite} + 3 \ CO_2 \qquad (1)$$

were determined for the total fluid pressures of 1,000, 3,000 and 5,000 bars. The equilibrium conditions were found by experiments in which dolomite, quartz and water react to form talc, calcite and CO_2, as well as by experiments with reversible reaction direction. Results are shown on the temperature-X_{CO_2}-diagram of Fig. 3.

The temperature of formation of talc and calcite depends to a considerable extent on the composition of the CO_2-H_2O-gas phase; this can be read straight off the isobaric (P_f = const.) equilibrium curves in Fig. 3. In addition a strong dependence of the equilibrium temperature on the total pressure P_f was established (see Fig. 5).

At a total gas pressure of 1,000 bars dolomite and quartz can react, according to the composition of the CO_2-H_2O-gas phase, to talc and calcite over the whole of the temperature range between about 350° and 490° C. This indicates that at low pressures the formation of talc and calcite takes place in the field of the albite-epidote-hornfels facies.

At a pressure of 3,000 bars dolomite and quartz are stable up to about 550° C if the fluid phase is rich in carbon dioxide and correspondingly poor in water. Thus, this paragenesis *can* occur up to the stability field of staurolite [see annotation (5)] if the partial pressure of CO_2 is large.

At the higher total gas pressure of 5,000 bars dolomite and quartz react even at medium CO_2-concentrations only at about 580° C to give talc and calcite. Therefore it is expected that in regional metamorphism at about 5,000 bars pressure or more the paragenesis dolomite plus quartz exists up to and within the stability field of staurolite and reacts only here to form talc and calcite after reaction (1) *or* tremolite and calcite after the following reaction (2)[1]:

$$5 \text{ dolomite} + 8 \text{ quartz} + 1 \ H_2O \rightleftharpoons 1 \text{ tremolite} + 3 \text{ calcite} + 7 \ CO_2.$$

The exact physico-chemical conditions under which dolomite, quartz and water react on the one hand to form *talc*, calcite and CO_2, and on the other hand to form tremolite, calcite and carbon dioxide, will be discussed later when our experimental investigations on the formation of tremolite are completed. First results were already published in a short note by Metz, Puhan and Winkler (1968).

1. Einleitung

Der erste Umwandlungsprozeß, welcher bei der progressiven Gesteinsmetamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten zu beobachten ist, besteht in

1 cf. Trommsdorff (1966) and Steck (1969).

Korrektur zur Arbeit:

Experimentelle Untersuchung der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten

I. Die Gleichgewichtsdaten der Reaktion

3 Dolomit + 4 Quarz + 1 H_2O $\rightleftharpoons$ 1 Talk + 3 Calcit + 3 CO_2

für die Gesamtgasdrucke von 1000, 3000 und 5000 Bar.

Contr. Mineral. and Petrol. 26, 302-314 (1970)

Alle für den Gesamtgasdruck von 5000 Bar bestimmten Gleichgewichtstemperaturen sind um 25°C zu hoch; dieser Fehler ergab sich durch den Ausfall des Thermostaten der Thermoelementvergleichsstelle. Die richtigen Gleichgewichtsdaten sind in den Abb. 3a und 5a dargestellt, welche die Abbildungen 3 und 5 in der Originalarbeit ersetzen. Ein zusätzlicher Kontrollversuch bei 570°C, 5000 Bar und 95 Versuchstagen ergab einen X_{CO_2}-Wert von 0,58.

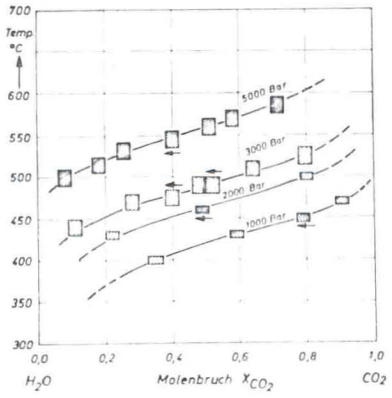


Abb.3a Graphische Darstellung der korrigierten experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten im Temperatur-X_{CO_2}-Diagramm.

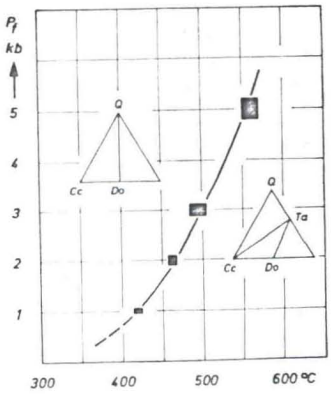


Abb.5a Korrigierte Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur vom Gesamtgasdruck P_f bei konstantem X_{CO_2} von 0,5 .

In der Originalarbeit ist im "Abstract" und in der "Petrogenetischen Anwendung" angegeben, daß bei 5000 Bar Gesamtgasdruck und X_{CO_2} = 0,5 Dolomit und Quarz bei 580°C zu Talk und Calcit reagieren. Diese Temperaturangabe ist um -25°C auf 555° $\pm$ 10°C zu korrigieren.

Die Feststellung, daß Dolomit und Quarz bei 5 kb Gesamtgasdruck bis in das Stabilitätsfeld des Stauroliths stabil sind, bleibt bestehen für X_{CO_2}-Werte $\geq$ 0,6.

einigen Gebieten in der Bildung von *Talk* und Calcit[2] gemäß der Reaktionsgleichung (1):

$$3\ \text{Dolomit} + 4\ \text{Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ \text{Talk} + 3\ \text{Calcit} + 3\ CO_2 \quad (1)$$
$$3\ CaMg(CO_3)_2 + 4\ SiO_2 + 1H_2O \rightleftharpoons 1\ Mg_3\ [(OH)_2Si_4O_{10}\ ] + 3\ CaCO_3 + 3\ CO_2.$$

An vielen Stellen ist aber keine Talkbildung erfolgt, sondern die Bildung von *Tremolit* und Calcit nach Reaktionsgleichung (2):

$$5\ \text{Dolomit} + 8\ \text{Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ \text{Tremolit} + 3\ \text{Calcit} + 7\ CO_2 \quad (2)$$
$$5\ CaMg(CO_3)_2 + 8\ SiO_2 + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ Ca_2Mg_5\ [(OH)_2Si_8\ O_{22}] + 3\ CaCO_3 + 7\ CO_2.$$

Erste experimentelle Untersuchungsergebnisse, welche für den Gesamtgasdruck von 1000 Bar die Bedingungen angeben, unter denen Dolomit, Quarz und Wasser einmal zu *Talk*, Calcit und CO_2, das andere Mal aber zu *Tremolit*, Calcit und Kohlendioxid reagieren, wurden in einer Kurzveröffentlichung von Metz, Puhan und Winkler (1968) mitgeteilt. Die erzielten Resultate bestätigen die Vermutung von Winkler [1965, S. 21; 1967, S. 25], daß bei geringem Partialdruck des Wassers aber hohem Partialdruck des Kohlendioxids die Bildung des Tremolits den Vorzug gegenüber der Entstehung von Talk besitzt.

Turner gelangte (1967) zum selben Schluß und stellte darüber hinaus fest, daß es bei *gleichen* Partialdrucken von CO_2 und H_2O nicht möglich ist, aufgrund von thermodynamischen Berechnungen zu entscheiden, welche der beiden Reaktionen der erste Umwandlungsprozeß ist, der bei der progressiven Metamorphose von quarzführenden dolomitischen Gesteinen abläuft.

Im Rahmen einer experimentellen Untersuchung der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten wurden in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichtsdaten der Reaktion (1) für die Gesamtgasdrucke von 1000, 3000 und 5000 Bar bestimmt[3]. In einer weiteren Arbeit sollen die Bildungsbedingungen des Tremolits dargelegt werden.

Die auf mehrere Gesamtgasdrucke ausgedehnte Bestimmung der Bildungsbedingungen von Talk und Calcit erwies sich als notwendig und lohnend, weil einmal bei der Gesteinsmetamorphose Drucke bis hin zu vielen Kilobar auftreten können und zum anderen thermodynamische Abschätzungen ergeben hatten, daß die Gleichgewichtstemperaturen der mannigfachen Reaktionen, welche bei der Metamorphose kieselig dolomitischer Sedimente ablaufen, eine sehr unterschiedliche Abhängigkeit vom Druck besitzen, so daß letztlich die Gesteinsumwandlung je nach dem herrschenden Druck über verschiedene Reaktionsabfolgen ablaufen wird.

Der Umsetzung von Dolomit, Quarz und Wasser zu Talk, Calcit und CO_2 gemäß Reaktionsgleichung (1) liegt im überkritischen Bereich von CO_2—H_2O-Gasgemischen ein heterogenes *bivariantes* Gleichgewicht zugrunde[4], bei welchem

2 Tilley (1948, 1951), Cooper (1957), Trommsdorff (1966), Guitard (1966), Steck (1969).

3 Frühere Untersuchungen (Metz und Winkler, 1963) erbrachten diese Daten für den Gesamtgasdruck von 2000 Bar (s. auch Winkler, 1967, S. 33).

4 Die Reaktion läuft ab im Fünf-Komponenten-System CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O. Bei fünf Phasen — wie sie im Gleichgewicht der Reaktion (1) vorliegen — (CO_2 und H_2O bilden im überkritischen Bereich beider Gase nur eine Phase) ergeben sich aus dem Gibbs'schen Phasengesetz zwei Freiheitsgrade.

die Gleichgewichtstemperatur bei konstantem Gesamtgasdruck die in Abb. 2 schematisch dargestellte Abhängigkeit von der Zusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase besitzt (vgl. Greenwood, 1962 und 1967).

Zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsdaten wurden Dolomit von Mühlbach (29,8 Gew.-% CaO; 21,7 Gew.-% MgO; 0,5 Gew.-% FeO; 47,6 Gew.-% CO_2) und Quarz der Firma Eduard Kick verwendet. Beide Substanzen sind in der Arbeit von Metz und Winkler (1963) näher beschrieben.

2. Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsdaten

2.1. Die Versuchsapparatur

Zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsdaten wurde bis zu Drucken von 2000 Bar die von Metz (1967) beschriebene, in Abb. 1 schematisch dargestellte Apparatur verwendet. Zur exakten Bestimmung der Versuchstemperatur wurden Messungen mit Mantelthermoelementen im Innern der Bombe [vgl. (5) und (7) in Abb. 1] bei 500, 1000 und 2000 Bar Gasdruck durchgeführt; zugleich damit fanden Temperaturmessungen von außen im Mantel der Bombe [vgl. (6) in Abb. 1] statt. Die verwendeten Thermoelemente waren mittels der Schmelzpunkte von Zinn (231,9° C), Zink (419,5° C) und Antimon (630,5° C) bis auf $\pm$ 1° C geeicht.

Bei den Temperaturmessungen im Innern der Bombe zeigten die in Abb. 1 mit (5) und (7) bezeichneten Thermoelemente innerhalb ihrer Meßgenauigkeit von $\pm$ 1° C gleiche Werte an. Zwischen dem Bombeninnern einerseits und der Meßstelle im Mantel der Bombe andererseits waren Temperaturdifferenzen bis zu maximal 3° C zu beobachten. Insgesamt ergibt sich somit aus den durchgeführten Eichungen, daß die Temperaturmessungen mit einer Ungenauigkeit von höchstens $\pm$ 5° C behaftet sind. Die in Abb. 1 dargestellte Apparatur ist einsatzfähig bis zu Temperaturen von 600° C und Drucken von 2000 Bar.

Für die Versuche bei 3000 Bar wurden Druckbomben nach Tuttle (1949) und Roy & Osborn (1952) verwendet. Diese Bomben waren in vertikalstehenden Öfen so angebracht, daß der Verschluß nach unten herausragt. Diese Anordnung erwies sich bei den Messungen zur Temperatureichung als günstig zur Erzielung von gut reproduzierbaren Eichwerten. Zur Ermittlung der genauen Probentemperatur wurden wieder Messungen mit Mantelthermoelementen im Innern der Bombe und gleichzeitig von außen in einer Bohrung des Autoklaven durchgeführt. Zwischen beiden Meßstellen waren reproduzierbare Differenzen zu beobachten, so daß eine Eichkurve aufgestellt werden konnte. Anhand mehrfacher Messungen in verschiedenen Bomben und Öfen ließ sich zeigen, daß die einzelnen Eichwerte bis auf $\pm$ 5° C übereinstimmen. Durch die Wärmeableitung des Bombenstahls und des Druckmediums stellt sich innerhalb des Bombenraums ein Temperaturgefälle ein, welches über die Probenlänge von 2 cm ca. 10° C beträgt. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die Mitte der Proben; sie sind bis auf $\pm$ 10° C genau.

Für die Versuche bei 5000 Bar wurde die für 3000 Bar geeignete Apparatur weiterentwickelt. Nähere Angaben hierüber sind der Arbeit von Althaus (1969) zu entnehmen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt auch bei dieser Apparatur $\pm$ 10° C.

Alle Druckmessungen wurden mit Rohrfedermanometern der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop sowie der Firma Aminco durchgeführt. Die in dieser Arbeit angegebenen Drucke sind bis auf $\pm$ 4% genau.

Im Autoklaven der Abb. 1 können bis zu 15 Proben gleichzeitig bei exakt denselben Druck-Temperatur-Bedingungen zur Reaktion gebracht werden. Die Bomben, welche für Drucke von 3000 bzw. 5000 Bar geeignet sind, haben den Nachteil, daß in ihnen nur maximal zwei nebeneinanderliegende Proben auf gleiche Temperatur und genau gleichen Druck zu bringen sind.

2.2. Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase in Abhängigkeit vom Gesamtgasdruck und der Temperatur

Das Ziel der experimentellen Untersuchung bestand darin, die Gleichgewichtszusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase als Funktion von der Temperatur

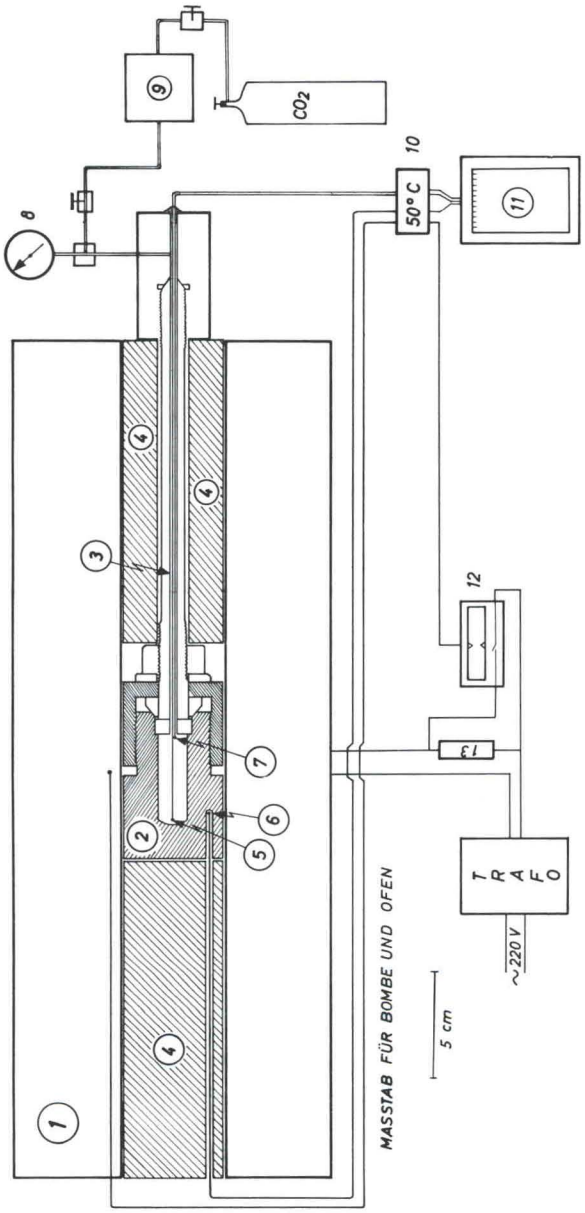


Abb. 1. Versuchsapparatur verwendbar bis zu Drucken von 2000 Bar und Temperaturen von 600° C. *1* Ofen; *2* Bombe; *3* Druckanschlußteil; *4* Isolationsteile aus Grobkeramik; *5* und *7* Thermoelementpositionen im Innern der Bombe; *6* im Mantel der Bombe; *8* Manometer; *9* Pumpe für CO_2 bis 3000 Bar; *10* Vergleichsstellenkorrektor, Temperatur = 50° ± 0,5° C; *11* Kompensationsschreiber; *12* Regler; *13* Widerstand

für die drei verschiedenen jeweils konstanten Gesamtgasdrucke von 1000, 3000 und 5000 Bar zu ermitteln. Hierzu wurde ein Gemisch aus 69,7 Gew.-% Dolomit und 30,3 Gew.-% Quarz [entsprechend einer Mischung aus 3 Molen Dolomit und 4 Molen Quarz s. Reaktionsgleichung (1)] mit unterschiedlichen aber stets genau abgewogenen Wassermengen in Goldröhrchen von 20 mm Länge, 3 mm ⌀ und 0,2 mm Wandstärke eingeschweißt. Die so hergestellten Proben wurden sodann je nach dem Versuchsdruck in einem der oben erwähnten Autoklaven unter

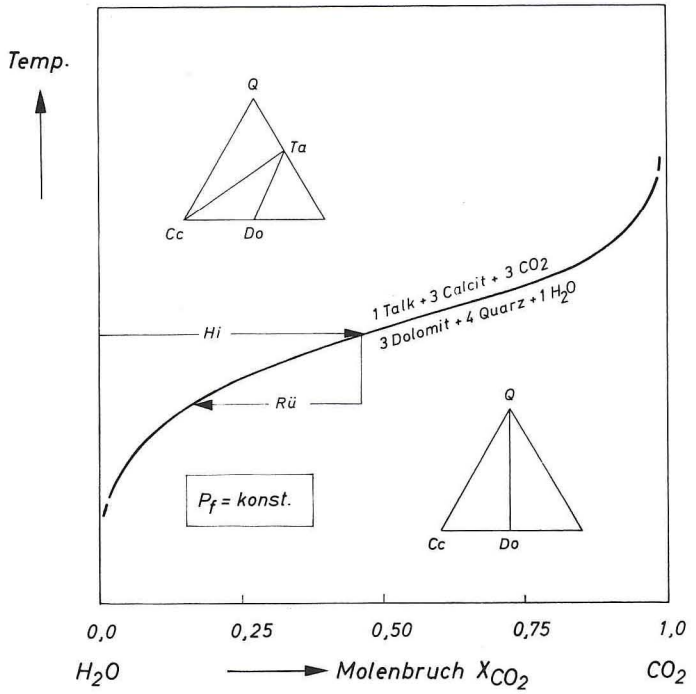


Abb. 2. Schematischer Verlauf der isobaren Gleichgewichtskurve der Reaktion (1):

$$3\ \text{Dolomit} + 4\ \text{Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ \text{Talk} + 3\ \text{Calcit} + 3\ CO_2$$

„Hi" bezeichnet den Reaktionsablauf auf dem Wege der Hinreaktion (Umsetzung von Dolomit, Quarz und Wasser zu Talk, Calcit und CO_2), *„Rü"* den Reaktionsablauf auf dem Wege der Rückreaktion. *Do* Dolomit, *Q* Quarz, *Cc* Calcit und *Ta* Talk

konstantem Gesamtgasdruck auf geeignete, ebenfalls konstante Reaktionstemperatur gebracht.

Wird die Versuchstemperatur so gewählt, daß sich die Ausgangssubstanzen — Dolomit, Quarz und Wasser — im Stabilitätsfeld der Endprodukte — Talk, Calcit und CO_2 — befinden, so muß Reaktionsumsatz eintreten. Der hierbei erfolgende Versuchsablauf ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. Der Ausgangspunkt aller Experimente liegt stets auf der linken Ordinate bei $X_{CO_2} = 0$ ($X_{H_2O} = 1$), da zu Beginn eines jeden Versuchs als Gasphase allein H_2O vorhanden ist. Im Laufe des Reaktionsumsatzes findet unter Verbrauch von Dolomit, Quarz und Wasser bei gleichzeitiger Bildung von Talk, Calcit und CO_2 eine Anreicherung des Kohlendioxids in der Gasphase statt. Bei konstantem Gesamtgasdruck und fester Versuchstemperatur ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase entlang des in Abb. 2 eingezeichneten Weges „Hi" so lange, bis die Gleichgewichtskurve und damit die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase erreicht ist. Die hierbei umgesetzte Menge an Dolomit und Quarz ist abhängig vom Wassergehalt der Ausgangsmischung. Wird dem Ausgangsgemisch zuviel H_2O hinzu-

gefügt, so kommt es zu einem vollständigen Umsatz von Dolomit und Quarz, ohne daß dabei die Einstellung des Gleichgewichts erreicht werden kann. Für die Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase wurden nur solche Versuche ausgewertet, bei denen die Einstellung des Gleichgewichts bereits nach etwa 50%igem Reaktionsumsatz erreicht worden war.

Bei den oben geschilderten Versuchen wird die Gleichgewichtseinstellung auf dem Wege der Hinreaktion — also durch Umsetzung von Dolomit, Quarz und Wasser zu Talk, Calcit und CO_2 — angestrebt. Die hierzu benötigte Versuchszeit wurde durch Experimente mit variabler Versuchsdauer ermittelt. Die erzielten Ergebnisse sind aber erst dann als echte Gleichgewichtsdaten zu betrachten, wenn sie durch Versuche mit reversiblem Reaktionsablauf — also durch Umsetzung von Talk, Calcit und CO_2 zu Dolomit, Quarz und Wasser — bestätigt werden können. Zur Durchführung solcher Experimente wurden als erstes wiederum Versuche des oben beschriebenen Ablaufs vorgenommen. Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes auf dem Wege der Hinreaktion wurde dann die Versuchstemperatur bei gleichbleibendem Gesamtgasdruck erniedrigt. Unter den nun vorliegenden, veränderten Versuchsbedingungen muß in den Proben Rückreaktion eintreten. Es müssen Talk, Calcit und CO_2 verbraucht, Dolomit, Quarz und Wasser aber neu gebildet werden. Hierbei ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase entlang dem in Abb. 2 eingezeichneten Wege „Rü" so lange, bis die erneute Einstellung des Gleichgewichts erreicht ist.

Alle im Experiment erzielten Reaktionsprodukte wurden sowohl optisch als auch röntgenographisch untersucht; dabei konnten stets nur die in Reaktionsgleichung (1) enthaltenen Phasen Dolomit, Quarz, Talk und Calcit beobachtet werden.

Am Ende der einzelnen Versuche wurde die Temperatur der Bomben mit Hilfe von Luft- bzw. Wasserkühlung innerhalb von wenigen Minuten um einige 100° C erniedrigt. Durch diese sehr rasche Abkühlung konnte das in den Proben vorhandene Gleichgewicht, welches den erhöhten P-T-Bedingungen des Versuchs entsprach, „eingefroren" werden. Anhand von verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten wurde festgestellt, daß auch während Abkühlungszeiten bis zu einigen Stunden eine Rückreaktion nicht zu beobachten ist.

Die Zusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase, welche nach Beendigung der Versuche in den einzelnen Probenröhrchen vorlag, wurde entsprechend den Ausführungen von Metz (1967) bestimmt.

Bei allen Versuchen wurde als Druckmedium im Leitungssystem und in der Bombe (also außerhalb des Präparats) nicht Wasser, sondern gereinigtes Kohlendioxid verwendet. Diese Maßnahme erwies sich als notwendig, weil bei der Verwendung von Wasser eine Oxidation der Bombenwand unter Bildung von Metalloxid und H_2 eintritt. Der freiwerdende Wasserstoff vermag durch die Goldwandung in das Innere der Probenröhrchen einzudringen (Eugster u. Wones, 1962) und dort — wie festgestellt wurde — das Kohlendioxid bis zum Graphit zu reduzieren (über die Gleichgewichtsverhältnisse im System C-O-H in Gegenwart von Graphit s. French u. Eugster, 1965; French, 1966; Eugster u. Skippen, 1967; Yui, 1968).

Tabelle. *Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase als Funktion von der Temperatur bei dem jeweils konstanten Gesamtgasdruck von 1000, 2000[a], 3000 und 5000 Bar*

Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden durch Versuche mit reversibler Reaktionsführung ermittelt.

Nr. des Versuchs	Gesamtgasdruck in Bar	Versuchstemperatur in ° C	Versuchsdauer in Tagen	Zusammensetzung der Gasphase X_{CO_2}
110_{III}	1000	400	117	0,35
110_{IV}	1000	400	117	0,34
110_{V}	1000	400	117	0,35
110_{VI}	1000	400	117	0,35
110_{VII}	1000	400	117	0,34
66	1000	430	49	0,60
67	1000	430	49	0,58
68	1000	430	49	0,59
69	1000	430	49	0,57
70	1000	430	49	0,60
55	1000	450	240	0,78
56	1000	450	240	0,80
57	1000	450	240	0,78
58	1000	450	240	0,76
3	1000	450	20	0,78
16	1000	450	20	0,79
7	1000	450	44	0,79*
13	1000	450	44	0,79*
12	1000	450	44	0,81*
15	1000	450	44	0,82*

2.3. Ergebnisse der experimentellen Bestimmung

Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase sind in der Tabelle zusammengestellt. Für die Versuche bei 1000 bzw. 2000 Bar Gesamtgasdruck wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur benutzt, in deren Bombe stets mehrere Proben bei exakt gleichen Druck-Temperaturbedingungen zur Reaktion gebracht werden konnten, so daß es leicht möglich war, die Zusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase anhand mehrerer Proben mit unterschiedlicher H_2O-Einwaage und damit unterschiedlichem Umsetzungsgrad zu bestimmen. Den X_{CO_2}-Werten dieser Versuche ist zu entnehmen, daß die für einen festen Druck-Temperatur-Wert bestimmten Gleichgewichtsgaszusammensetzungen eine maximale Abweichung von nur $\pm$ 2 Mol-% besitzen. Dieser Fehler dürfte auch für die Bestimmungen gelten, welche bei den Gesamtgasdrucken von 3000 und 5000 Bar durchgeführt wurden.

Die experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten sind in der Abb. 3 im Temperatur-X_{CO_2}-Diagramm graphisch dargestellt. Abb. 4 zeigt eine schematische Darstellung der Gleichgewichtsbedingungen im dreidimensionalen Temperatur-X_{CO_2}-P_f-Diagramm (P_f = Gesamtdruck der CO_2-H_2O-Gasphase). Die Gleichgewichtsdaten ergeben in diesem Diagramm eine Gleichgewichts*fläche*, in

Tabelle (Fortsetzung)

Nr. des Versuchs	Gesamtgasdruck in Bar	Versuchstemperatur in ° C	Versuchsdauer in Tagen	Zusammensetzung der Gasphase XCO_2
1	1000	470	81	0,89
2	1000	470	81	0,89
22	1000	470	20	0,92
23	1000	470	20	0,92
59	2000	430	45	0,23
64	2000	430	45	0,22
71	2000	430	45	0,22
65	2000	460	62	0,49*
66a	2000	460	62	0,49*
95	2000	500	30	0,82
96	2000	500	30	0,80
97	2000	500	83	0,81
98	2000	500	83	0,79
146_{XI}	3000	440	19	0,11
146_{VI}	3000	470	23	0,28
148_{XII}	3000	475	121	0,40*
146_{V}	3000	490	23	0,48
148_{XI}	3000	490	34	0,48
148_{X}	3000	490	121	0,52*
148_{IX}	3000	510	34	0,64
147_{III}	3000	525	56	0,79
147_{IV}	3000	525	56	0,80
146_{IV}	5000	525	87	0,08
146_{II}	5000	540	87	0,18
148_{V}	5000	557	27	0,25
148_{VI}	5000	557	27	0,26
154_{X}	5000	570	60	0,40*
148_{III}	5000	585	27	0,53
148_{IV}	5000	585	27	0,49
148_{I}	5000	610	27	0,72
148_{II}	5000	610	27	0,71

[a] Für den Gesamtgasdruck von 2000 Bar wurden Kontrollversuche bei 430°, 460° und 500° C durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den von Metz und Winkler (1963) ermittelten Daten überein (s. auch Winkler, 1967, S. 33).

welcher graphisch die Bivarianz des Gleichgewichts der untersuchten Reaktion zum Ausdruck kommt. Der große P_f-T-X_{CO_2}-Raum unterhalb der Gleichgewichtsfläche stellt den Existenzbereich der Paragenese Dolomit + Quarz dar. Oberhalb der Gleichgewichtsfläche müssen diese Minerale zu Talk und Calcit reagieren; dabei kommt es je nach dem Dolomit-Quarz-Verhältnis des Ausgangssediments zur Bildung der Paragenese Talk-Calcit-Quarz oder aber Talk-Calcit-Dolomit. Der Existenzbereich dieser Mineralassoziationen wird zu höheren

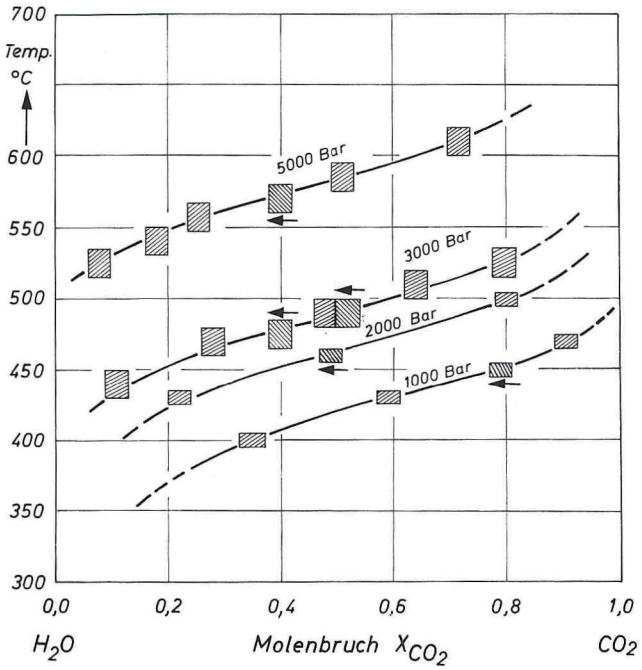


Abb. 3. Graphische Darstellung der experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten der Reaktion:

$$3 \text{ Dolomit} + 4 \text{ Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1 \text{ Talk} + 3 \text{ Calcit} + 3\ CO_2.$$

Die Größe der Meßpunkte kennzeichnet die Genauigkeit der Temperaturmessung ($\pm$ 5 bzw. $\pm$ 10° C) und der X_{CO_2}-Bestimmung ($\pm$ 0,02). Die einzelnen Kurven gelten für die jeweils auf ihnen verzeichneten konstanten Gesamtgasdrucke von 1000, 2000, 3000 bzw. 5000 Bar. Unterhalb der jeweiligen Gleichgewichtskurve sind Dolomit und Quarz stabil, oberhalb von ihr tritt Umsetzung zu Talk und Calcit ein. Die mit einem Pfeil markierten Meßpunkte wurden durch Versuche mit reversiblem Reaktionsablauf ermittelt

Temperaturen begrenzt durch die Gleichgewichtsflächen von Tremolit- bzw. Forsteritbildenden Reaktionen (vgl. Metz, Puhan, Winkler, 1968; sowie Metz, Trommsdorff, 1968).

Der Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die Bildungstemperatur von Talk und Calcit aus Dolomit, Quarz und Wasser eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der CO_2-H_2O-Gasphase besitzt. So können bei einem Gesamtgasdruck von 1000 Bar Talk und Calcit schon bei Temperaturen um etwa 350° C entstehen, wenn die CO_2-Konzentration in der Gasphase niedrig ist. Die Bildung dieser Minerale findet aber erst bei Temperaturen um 480° C statt, wenn die Gasphase zu 95 Mol-% aus CO_2 und nur zu 5 Mol-% aus H_2O besteht. Neben einer starken Abhängigkeit vom CO_2-H_2O-Verhältnis ist die Gleichgewichtstemperatur der betrachteten Reaktion auch in erheblichem Maße abhängig vom Gesamtgasdruck der fluiden Phase. Das geht aus Abb. 3 und besonders anschaulich aus der Abb. 5 hervor, in welcher die Gleichgewichtstemperatur als Funktion vom Gesamtgasdruck für den konstanten X_{CO_2}-Wert von 0,5 dargestellt ist.

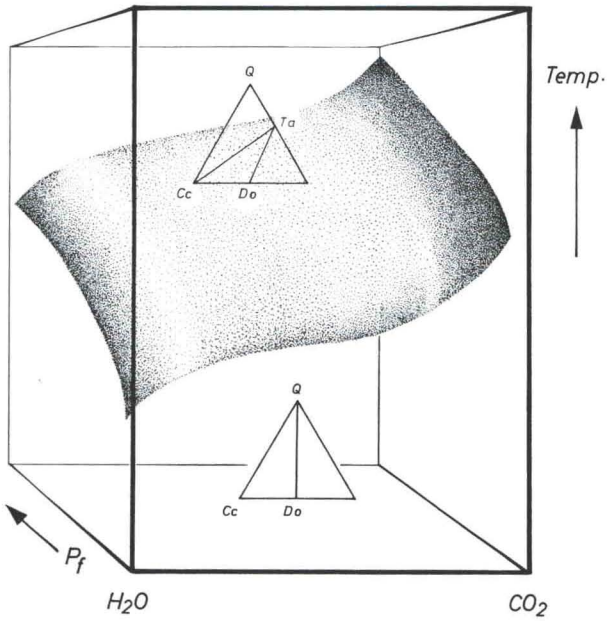


Abb. 4. Schematische Darstellung der bivarianten Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion

$$3\ \text{Dolomit} + 4\ \text{Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ \text{Talk} + 3\ \text{Calcit} + 3\ CO_2$$

im dreidimensionalen Temperatur-X_{CO_2}-P_f-Diagramm (P_f = Gesamtgasdruck der CO_2-H_2O-Phase). Unterhalb der Gleichgewichts*fläche* sind Dolomit und Quarz stabil, oberhalb von ihr tritt Umsetzung zu Talk und Calcit ein. Dabei können je nach dem Dolomit-Quarz-Verhältnis im Ausgangssediment die Paragenesen: Talk (*Ta*) + Calcit (*Cc*) + Dolomit (*Do*) oder Talk + Calcit + Quarz (*Q*) entstehen

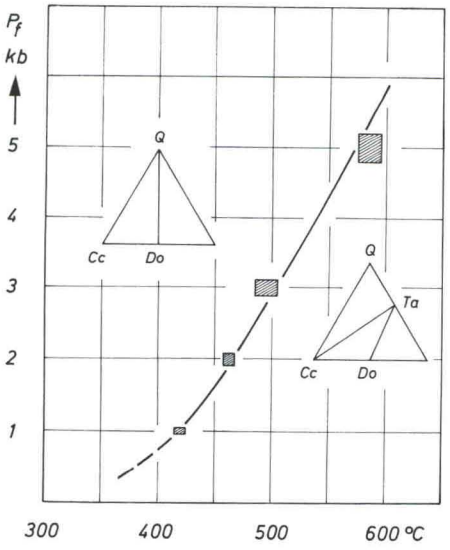


Abb. 5. Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur der Reaktion

$$3\ \text{Dolomit} + 4\ \text{Quarz} + 1\ H_2O \rightleftharpoons 1\ \text{Talk} + 3\ \text{Calcit} + 3\ CO_2$$

vom Gesamtgasdruck P_f bei konstantem X_{CO_2} von 0,5. Die Größe der Punkte zeigt die Meßfehler von $\pm$ 5 bzw. $\pm$ 10° C bei der Temperatur und $\pm$ 4% beim Druck. *Do* Dolomit, *Q* Quarz, *Cc* Calcit und *Ta* Talk

3. Petrogenetische Anwendung der Versuchsergebnisse

Nach Bowen (1940) besteht der erste Umwandlungsprozeß, welcher bei der progressiven Metamorphose von kieselig-dolomitischen Sedimenten zu beobachten ist, in der Bildung von Tremolit und Calcit gemäß Reaktionsgleichung (2). Diese Auffassung entspricht der weit verbreiteten Naturbeobachtung, nach welcher die Assoziation Dolomit + Quarz in metamorph überprägten Bereichen ersetzt wird durch die Paragenesen Tremolit-Calcit-Quarz bzw. Tremolit-Calcit-Dolomit (Eskola, 1922, 1939; Harker, 1952; Watanabe, 1943; Turner-Verhoogen, 1960; Melson, 1966; Trommsdorff, 1966; Turner, 1968; u.a. S. 8—16). Im Gegensatz hierzu wurden aber von Tilley (1948) im äußeren Kontakthof des Beinn an Dubhaich Granitplutons (Insel Skye, Schottland) die nach Reaktionsgleichung (1) entstandenen Paragenesen: Talk-Calcit-Quarz und Talk-Calcit-Dolomit entdeckt, welche erst mit steigendem Metamorphosegrad in Tremolit-führende Paragenesen übergehen. Dieser Beobachtung entsprechend fand Cooper (1957) ebenfalls Talk-führende Paragenesen im Kontakthof des Texas Cannyon Quarz-Monzonit-Plutons. Weiterhin beobachtete Guitard (1966) im regionalmetamorph überprägten Gebiet des Canigou und Carança Massivs (östliche Pyrenäen) wiederum zunächst die Ausbildung der Paragenesen Talk-Calcit-Quarz und Talk-Calcit-Dolomit, aus denen gleichfalls erst mit steigendem Metamorphosegrad Tremolit-führende Paragenesen entstehen. Ferner wurde die Bildung von Talk-führenden Paragenesen vereinzelt von Trommsdorff (1966) im Gebiet der Schweizer Alpen sowie vermehrt von Steck (1969) in der regionalmetamorphen Charcot Land Serie im Nordosten Grönlands festgestellt. Mit diesem petrographischen Beobachtungsmaterial ist sichergestellt, daß die Metamorphose kieselig dolomitischer Sedimente sowohl bei der Kontaktmetamorphose als auch im Bereich der Regionalmetamorphose mit der Bildung von Talk-führenden Paragenesen beginnen kann. Es ist zu erwarten, daß bei genauen petrographischen Detailuntersuchungen weitere Vorkommen von Talk aufgefunden werden.

Die zur Bildung von Talk benötigten Temperaturen sind, wie unsere experimentellen Untersuchungen ergeben haben, in erheblichem Maße abhängig sowohl vom CO_2-H_2O-Verhältnis der Gasphase als auch vom Gesamtgasdruck P_f. So können Talk und Calcit bei einem Druck von 1000 Bar je nach dem CO_2-Gehalt der Gasphase über den großen Temperaturbereich von ca. 350—490° C entstehen (vgl. auch Metz, Puhan, Winkler, 1968). Damit findet bei niedrigen Drucken die Bildung von Talk und Calcit im Bereich der Albit-Epidot-Hornfelsfazies statt. Bei einem Druck von 3000 Bar sind Dolomit + Quarz bei hohen CO_2-Konzentrationen mit X_{CO_2}-Werten von etwa 0,9 bis zu ca. 550° C stabil und *können* damit, wenn der Partialdruck des Kohlendioxids groß ist, noch im Stabilitätsfeld des Stauroliths koexistieren[5]. Bei dem noch höheren Gesamtgasdruck von 5000 Bar reagieren Dolomit und Quarz selbst bei mittleren CO_2-Konzentrationen erst um 580° C zu Talk und Calcit. Somit ist zu erwarten, daß bei mittleren und hohen

5 Von Hoschek (1969) wurde die bei der Gesteinsmetamorphose wohl häufigste Reaktion der Staurolithbildung: Chlorit + Muskovit $\rightleftharpoons$ Staurolith + Biotit + Quarz + H_2O experimentell untersucht und die folgenden Gleichgewichtsbedingungen ermittelt: 540 $\pm$ 15° C bei 4 kb und 565 $\pm$ 15° C bei 7 kb H_2O-Druck. Diese Daten sind innerhalb eines Bereichs von $\pm$ 20° C im Einklang mit den Untersuchungsergebnissen von Richardson (1968) sowie Ganguly und Newton (1968).

Drucken der Regionalmetamorphose die Paragenese Dolomit + Quarz bis in das Stabilitätsfeld des Stauroliths (s. Trommsdorff, 1966; Steck, 1969) vorkommt und erst hier je nach dem CO_2-H_2O-Verhältnis der Gasphase zu Talk und Calcit oder Tremolit und Calcit reagiert.

Eine Diskussion der Vorgänge, durch welche bei der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten Talk und/oder Tremolit-führende Paragenesen entstehen, soll erst dann durchgeführt werden, wenn unsere laufenden Untersuchungen der Bildungsbedingungen des Tremolits abgeschlossen sind.

Herrn Prof. Dr. H. G. F. Winkler danken wir für anregende Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskripts. Desgleichen gilt unser Dank den Herrn Dr. K. H. Nitsch, Dr. B. Storre und Priv.-Doz. Dr. V. Trommsdorff für wertvolle Hinweise mannigfachster Art. Herrn Feinmechanikermeister W. Baumbach und seinen Mitarbeitern danken wir für den Aufbau der Versuchsapparatur, Herrn H. Friedrichs für deren Instandhaltung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

Althaus, E.: Das System Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Experimentelle Untersuchungen und Folgerungen für die Petrogenese der metamorphen Gesteine. Teil I: Apparative und experimentelle Grundlagen; die Stabilitätsbedingungen der hydroxylhaltigen Aluminiumsilikate. Neues Jahrb. Mineral., Abhandl. **111**, 74—110 (1969).

Bowen, N. L.: Progressiv metamorphism of siliceous limestones and dolomites. J. Geol. **48**, 225—274 (1940).

Cooper, J. R.: Metamorphism and volume losses in carbonate rocks near Johnson Camp, Cochise County, Arizona. Bull. Geol. Soc. Am. **68**, 577—610 (1957).

Eskola, P.: On contact phenomena between gneiss and limestone in western Massachusetts. J. Geol. **30**, 265—294 (1922).

— Die metamorphen Gesteine. In: Barth, Correns, Eskola, Die Entstehung der Gesteine. Berlin: Springer 1939.

Eugster, H. P., Skippen, G. B.: Ingeous and metamorphic reactions involving gas equilibria. Researches in geochemistry, vol. 2 (editor P. H. Abelson). New York: John Wiley & Sons. Inc. 1967.

— Wones, D. R.: Stability relations of the ferruginous biotite, annite. J. Petrol. **3**, 82—125 (1962).

French, B. M.: Some geological implications of equilibrium between graphite and a C-H-O gas at high temperatures and pressures. Rev. Geophys. **4**, 223—253 (1966).

— Eugster, H. P.: Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibriums. J. Phys. Res. **70**, 1529—1539 (1965).

Ganguly, H., Newton, R. C.: Thermal stability of chloritoid at high pressure and relatively high oxygen fugacity. J. Petrol. **9**, 444—466 (1968).

Greenwood, H. J.: Metamorphic reactions involving two volatile components. Annal Rep. Director of the Geophysical. Lab. 1961/1962, p. 82—85 (1962).

— Mineral equilibria in the system MgO-SiO_2-CO_2-H_2O. Researches in geochemistry, vol. 2 (editor P. H. Abelson). New York: John Wiley & Sons, Inc. 1967.

Guitard, G.: Le métamorphisme et les facies mineralogique des marbres dérivant des dolomies siliceuses dans les massifs du Canigou et de la Carança (Pyrénées-Orientales). Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, t. **262**,245—247 (1966).

Harker, A.: Metamorphism. A study of the transformations of rock-masses. London: Methuen & Co. Ltd. (1952).

Hoschek, G.: The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. Contr. Mineral. and Petrol. **22**, 208—232 (1969).

Melson, W. G.: Phase equilibria in calc-silicate hornfels, Lewis and Clark County, Montana. Am.Mineralogist **51**, 402—421 (1966).

Metz, P.: Untersuchung eines heterogenen bivarianten Gleichgewichts mit CO_2 und H_2O als fluider Phase bei hohen Drucken. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **70**, 1043—1045 (1966).
— Experimentelle Bildung von Forsterit und Calcit aus Tremolit und Dolomit. Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 1517—1532 (1967).
— Puhan, D., Winkler, H. G. F.: Equilibrium reactions on the formation of talc and tremolite by metamorphism of siliceous dolomite. Naturwissenschaften **55**, 225—226 (1968).
— Trommsdorff, V.: On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites. Contr. Mineral. and Petrol. **18**, 305—309 (1968).
— Winkler, H. G. F.: Experimentelle Gesteinsmetamorphose. VII. Die Bildung von Talk aus kieseligem Dolomit. Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 431—457 (1963).
Richardson, S. W.: Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H. J. Petrol. **9**, 467—488 (1968).
Roy, R., Osborn, E. F.: Some simple aids in the hydrothermal investigation of mineral system. Econ. Geol. **47**, 717—721 (1952).
Steck, A.: Kaledonische Metamorphose der praekambrischen Charcot Land Serie. Scoresby Sund, NE-Grönland. Habil.-Schr. Basel 1969.
Tilley, C. E.: Earlier stages in the metamorphism of siliceous dolomites. Mineral. Mag. **28**, 272—276 (1948).
— The zoned contact skarnes of the Broadford area, Skye: a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites. Mineral. Mag. **29**, 621—666 (1951).
Trommsdorff, V.: Progressive Metamorphose kieseliger Karbonatgesteine in den Zentralalpen zwischen Bernina und Simplon. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. **46**, 431—460 (1966).
Turner, F. J.: Metamorphic petrology. New York: McGraw-Hill 1968.
— Thermodynamic appraisal of steps in progressive metamorphism of siliceous dolomitic limestones. Neues Jahrb. Mineral., Mh. **1**, 1—22 (1967).
— Verhoogen, J.: Ingenous and metamorphic petrology. New York: McGraw-Hill 1960.
Tuttle, O. F.: Two pressure vessels for silicate-water systems. Bull. Geol. Soc. Am. **60**, 1727 (1949).
Watanabe, T.: Geology and mineralization of the Suian District Tyôsen Korea. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV, **6**, 117—303 (1943).
Winkler, H. G. F. (1965 u. 1967): Die Genese der metamorphen Gesteine. I. u. II. Aufl., also 2nd American edit. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.
Yui, Sh.: Results of equilibrium calculations on the reactions between graphite and an H_2O-CO_2-fluid at 300—500° C and 100—2000 bars, and its implication to relict graphite in pyrometasomatic ore deposits. J. Mining College of Akita University, Ser. A, vol IV, No. 3, 29—39 (1968).

Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien von T.M. Gordon und H.J. Greenwood im Märzheft des Am. J. Sci. **268**, 225—242 (1970) die folgende Veröffentlichung:

The reaction: dolomite + quartz + water $\rightleftharpoons$ talc + calcite + carbon dioxide.

In dieser Publikation wurden die Gleichgewichtsdaten der obigen Reaktion für den Gesamtgasdruck von 2000 Bar experimentell bestimmt. Die von Gordon und Greenwood ermittelten Daten sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von uns sowie von Metz und Winkler (1963) ermittelten Werten.

Dr. Paul Metz und Dr. Detlef Puhan
Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität
D-34 Göttingen, Lotzestr. 16—18