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

Band: 54 (1974)

Heft: 2-3: Alpidische Metamorphosen in den Alpen

Artikel: Chemismus und Genese des Andradits aus dem Serpentinit des Val Malenco

Autor: Amthauer, Georg / Kurtz, Wolfgang / Rost, Franz

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-42215

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Chemismus und Genese des Andradits aus dem Serpentinit des Val Malenco

(BERNINA-GEBIET/OBERITALIEN)

Von *Georg Amthauer, Wolfgang Kurtz, Franz Rost*)* und *Hermann Schloemer* (Saarbrücken)

Mit 4 Abbildungen und 5 Tabellen im Text

Zusammenfassung

Die in Asbestklüften des Malenco-Serpentinits auftretenden Andradite wurden anhand von 8 Fundproben untersucht. Nach spektralanalytischen und spektralphotometrischen Ergebnissen ist ein von 0,02 bis 1,30% Cr_2O_3 steigender Chromgehalt für die von hellgrünlichgelb bis smaragdgrün reichende Färbung des Granats verantwortlich.

Aus dem Gesamtchemismus des Serpentinits wird die Stoffbilanz der Andraditbildung abgeleitet; die dabei stattfindenden Reaktionen und der Oxydationsmechanismus des Fe^{2+} zu Fe^{3+} werden qualitativ interpretiert.

Die retrograde Metamorphose des primär peridotitischen Ausgangsgesteins lässt sich 2 Phasen der alpidischen Orogenese zuordnen: die unter starken Verformungen des Serpentinits stattfindende Antigoritisierung wird von einer unter mässigeren PT-Bedingungen erfolgenden Zerrkluftbildung abgelöst, in deren Asbestfüllung sich der Andradit mineralisiert. Nach vorläufigen experimentellen Ergebnissen zur Synthese des Andradits (im Sinne von Topazolith) ist seine Bildung im Druckbereich zwischen 0,5 und 1,5 kbar bis zu Temperaturen von 370° C hinab sichergestellt.

Abstract

8 andradite samples from asbestos-bearing joints in the Malenco serpentinite are examined.

Spectrochemical and spectrophotometrical results show, that the colour variation ranging from light greenish yellow to esmerald green is caused by different Chrome contents (0,02 to 1,30% Cr_2O_3).

The relationship between the chemical composition of andradite and the bulk composition of the serpentinite is explained qualitatively and discussed by chemical reactions.

---

*) Anschrift: Prof. Dr. Franz Rost, Fachrichtung 17.2 Mineralogie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken.

The retrograde metamorphism of the primary peridotite during alpine orogenesis is subdivided into two phases: firstly a permeating antigoritisation connected with extreme deformations, secondly a formation of joints, filled with asbestos under more moderate PT-conditions, in which andradite originated.

As proved by preliminary experimental results within a pressure range from 0,5 to 1,5 kbar andradite (= topazolite) may form at temperatures down to 370° C.

I. EINFÜHRUNG

I.1. Vorkommen des Andradits

Als besondere Varietät des Andradits wird in der Literatur häufig der Topazolith genannt, der genetisch an mehr oder weniger antigoritisierte Ultramafitite sowie Chloritschiefer alpidischer und älterer ausseralpiner Ophiolit-

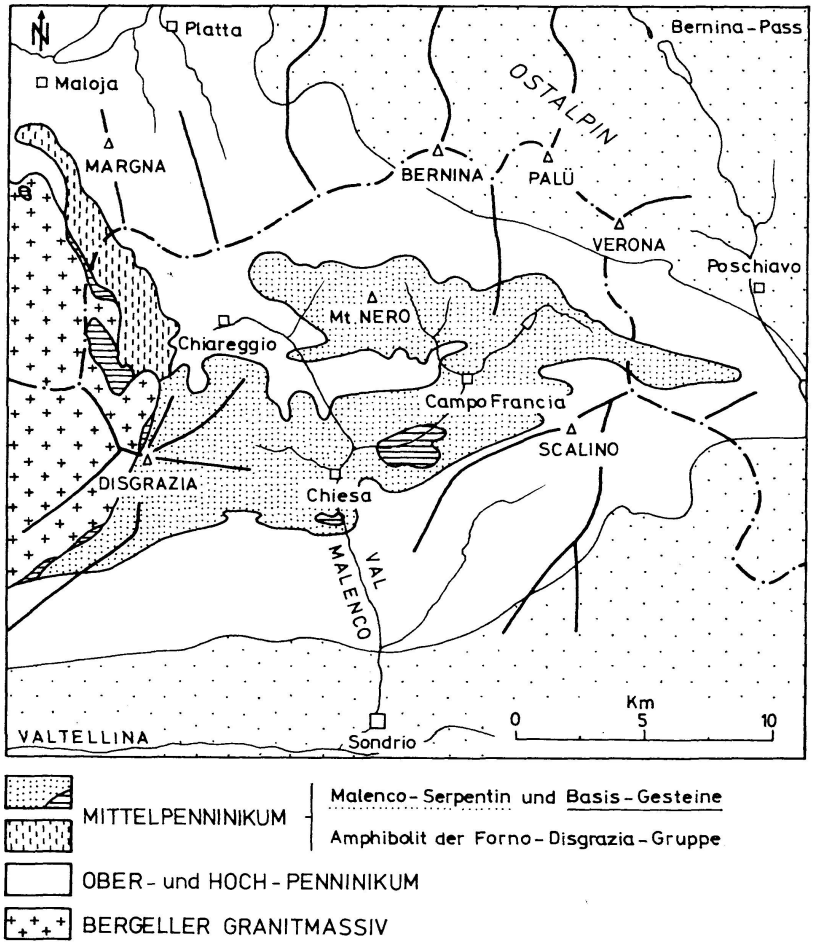

Fig. 1. Geologische Kartenskizze des Malenco-Serpentinmassivs und seiner Umgebung. (Vereinfacht nach R. Staub, 1946.)

gebiete gebunden ist. Unter den alpinen Vorkommen in Piemont, den Walliser Alpen um Zermatt und anderen ist das Serpentinitmassiv des Val Malenco in der südlichen Berninagruppe seit langem bekannt (z. B. P. NIGGLI, J. KÖNIGSBERGER und R. L. PARKER, 1940). Von ausseralpinen, genetisch übereinstimmenden Vorkommen ist an die Grünschieferzone der Münchberger Gneismasse im bayrischen Oberfranken mit den Fundstellen Haidberg bei Zell und vor allem der Wojaleite bei Wurlitz zu erinnern (F. ROST, 1949; H. STRUNZ, 1960). Die «Grünschieferzone» ist nach geologischer Stellung und Gesteinsaufbau zu den variszischen Ophiolitgebieten zu rechnen.

Im nordöstlichen Teil des Malencoserpentinmassivs wurden neben dem bekannten Fundbereich des Monte Nero (Fig. 1) durch den Bau eines Stausees NE oberhalb Campo Francia in den vergangenen Jahren zahlreiche neue Fundstellen des «Topazoliths» erschlossen und von einheimischen Strahlern ausgebeutet. Der Kalkeisengranat tritt hier einerseits in Asbest-gefüllten Querklüften des als B-Tektonik anzusprechenden Malencoserpentinits auf, wo er in halbseitiger Kristallausbildung der Kluftwand aufsitzt. Andererseits frei im Asbest unregelmässiger Scherklüfte meist geringer Ausdehnung eingewachsen, bildet der Andradit agglomeratartige Knollen von flach-rundlicher bis länglicher Form, ohne Flächenentwicklung der «Aussenkristalle», oder aber mehr oder weniger lose zusammenhängende Aggregate sowie sehr gut ausgebildete idiomorphe Einzelkristalle (Rhombendodekaeder ± Ikositetraeder).

Die Färbung des Andradits kann sowohl zwischen den einzelnen Kluftvorkommen der ersteren Art etwas schwanken wie auch zwischen den Einzelkristallen der Asbestscherklüfte von hellgelb bis smaragdgrün beträchtlich variieren. Da hierbei alle farblichen Übergänge beobachtbar sind, erscheint eine Unterscheidung zwischen «gelbem Topazolith» und «grünem Demantoid» nicht mehr gerechtfertigt.

I.2. Problemstellung

Im Rahmen einer Untersuchung über die Genese, Färbung und Kristallchemie der Granate aus ultramafischen Gesteinsparagenesen sollten nach den Pyropgranaten (F. ROST und W. GRIGEL, 1969; G. AMTHAUER, P. BRENNEIS, W. GRIGEL und F. ROST, 1971) in vorliegender Arbeit auch die «Topazolithe» in das Forschungsvorhaben mit einbezogen und am Beispiel der Granate aus dem Malenco-Serpentinit nach Ausbildungsart und farblicher Variation chemisch analysiert (W. KURTZ) und spektralphotometrisch gemessen werden (G. AMTHAUER). Ihre Genese und deren Zuordnung zu einer Phase der alpidischen Metamorphose sollte erklärt (F. ROST) und durch experimentelle Synthese (H. SCHLOEMER) nach Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt werden.

II. CHEMISMUS UND FÄRBUNG DES ANDRADITS

II.1. Aufbereitung und Untersuchungsmethodik

Die Granatproben wurden entweder mittels eines feinen Meissels von der Kluftwand abgetrennt oder aus dem umgebenden Serpentinasbest ausgelöst und bis zu einer Korngrösse von 0,8–0,4 mm zerkleinert. Da aus Erfahrung eine Separation des zu analysierenden Mineralgutes mittels Magnetscheider oder Schwereflüssigkeiten nicht zu einer befriedigenden Reinheit führen konnte, wurde die oben genannte Kornfraktion jeder Probe auf einem Magnetrührer mit verdünnter Salzsäure ($HCl : H_2O = 1 : 2$) bis zur Siedetemperatur behandelt (15–20 min.), um anhaftende Fremdmineralien und Verwitterungsoxyde abzulösen bzw. mechanisch abzureiben. Durch diese, nach Stichproben den Kalkeisengranat chemisch nicht angreifende «Reinigungsmethode» wurden Granatkörner mit nahezu polierter Oberfläche erhalten.

Aus der nochmals abgesiebten Kornfraktion 0,4–0,8 mm konnten die «reinsten» Granatkörner unter einer Binokularlupe bei 16–20facher Vergrösserung ausgelesen und wenn möglich, nach ihrer verschiedenen Färbung separiert werden. Bei guter Übung gelang es dabei, die Trennung in einzelne unterschiedliche «Farbfraktionen» bis zur Grenze der Nachweisgenauigkeit der farbgebenden Elemente, insbesondere des Chroms, durchzuführen, wie die Ergebnisse der Analysentabelle 2 zeigen. Zur Aufstellung eines quantitativen Variationsdiagramms (Histogramm) wurden bei verschieden gefärbten Granatproben die einzelnen Farbfraktionen %-anteilig bestimmt (Fig. 3, Seite 699).

Von den 19 separierten Andraditen und ihren Farbserien stand für eine chemische Gesamtanalyse nur in wenigen Fällen eine genügende Substanzmenge zur Verfügung. Die im Kalkeisengranat zu erwartenden accessorischen Elemente wurden deshalb nach einer – geringe Substanzmengen von 20–30 mg erfordernden – spektralanalytischen Methode bestimmt[1]) und aus diesen quantitativen Werten die Gesamtzusammensetzung des Andradits mit befriedigender Genauigkeit berechnet (Tabelle 2). Zusätzlich lieferte die röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstante mittels des GUINIER-Verfahrens – mit reinstem Silicium als Bezugssubstanz – eine weitere charakteristische physikalische Grösse.

II.2. Analytische Ergebnisse

Die Analysen-Ergebnisse der untersuchten und in Tabelle 1 (Seite 695) beschriebenen Andradite und der separierten Farbfraktionen aus den Proben 3603, 3601 und 3602 sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die spektralanalytisch noch nachweisbaren accessorischen Elemente Al, Ti und Cr ausschliesslich für das 3-wertige Eisen isomorph in die Granatzusammensetzung eingehen können. Magnesium war nur in einigen Proben in Spuren nachweisbar, während die Mangangehalte unter der Nachweisbarkeitsgrenze des angewandten Analysenverfahrens von 0,01% MnO lagen. Es wurde des-

[1]) Anregung der Proben im Doppelelektroden-Wechselstrombogen (F. ROST und H. HAUSNER, 1954) in Mischung mit der 9fachen Menge reinsten Quarzes und der 10fachen Menge Spektralkohlepulver. Aufnahme des Spektrums mit Spektrograph Q 24 und photometrische Auswertung über Eichkurven.

Tabelle 1. *Beschreibung der analysierten Andradit-Proben .Fundgebiet Campo Francia, Val Malenco*

Probe Nr.

3607	Halbseitig idiomorphe, aufsitzende Kluftkristalle (Grösse bis 3 mm); klar durchsichtig; einfarbig hellgrün.
3608	Halbseitig idiomorphe, aufsitzende Kluftkristalle (Grösse bis 5 mm); leicht getrübt; einfarbig olivgrün.
3604	Grosse, mehrere cm lange Andraditknolle; Granat trübe, einfarbig hellgelblich-grün.
3605	Grosses Aggregat ± idiomorpher Kristalle (ca. 5 cm Länge); einfarbig hellgrün.
3606	Aggregat ± idiomorpher, bis 7 mm grosser Kristalle, klar, einfarbig olivgrün.
3603	Loses Kristallaggregat von ca. 3 cm Länge; leicht trübe Einzelkristalle, leichte Farbvariation von gelb- bis olivgrün.
3601	Idiomorphe, klare Kristalle (bis 5 mm gross); Farbvariation von gelb- bis olivgrün. (Sonderfarbe 3601/1: intensiv orange-gelb!).
3602	Idiomorphe, bis 2 mm grosse klare Kristalle mit extremer Farbvariation von gelbgrün bis smaragdgrün.

Tabelle 2. *Ergebnisse der Andradit-Analysen (auf Summe 100% berechnet)*

Analysen-Nr.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	a_0
3607	35,69	0,73	30,06	33,48	0,041	0,025	12,061
3608	35,87	0,81	29,95	33,28	0,058	0,03	12,060
3604	35,63	0,41	30,72	33,45	0,048	0,04	12,061
3605	35,43	0,40	30,57	33,53	0,033	0,03	12,061
3606	35,41	0,41	30,54	33,58	0,050	0,035	12,060
3603/1	35,80	0,35	30,09	33,71	0,025	0,02	12,063
3603/2	35,83	0,47	29,86	33,77	0,027	0,04	12,064
3601/1	35,68	0,27	30,78	33,06	0,180	0,03	12,062
3601/2	35,82	0,36	30,72	33,04	0,025	0,035	12,061
3601/3	35,82	0,38	30,99	33,04	0,030	0,04	12,061
3601/4	35,80	0,37	30,64	33,05	0,033	0,16	12,061
3601/5	35,39	0,33	30,50	33,06	0,050	0,66	12,062
3602/1	35,70	0,35	30,87	33,03	0,027	0,03	12,060
3602/2	35,84	0,37	30,56	33,06	0,046	0,12	12,060
3602/3	35,91	0,44	30,29	33,07	0,050	0,24	12,060
3602/4	35,70	0,45	30,34	33,02	0,050	0,44	12,060
3602/5	35,73	0,46	30,25	33,01	0,050	0,51	12,060
3602/6	35,65	0,40	30,18	33,05	0,035	0,69	12,060
3602/7	35,75	0,40	29,47	33,04	0,047	1,30	12,061

Tabelle 3. *Vergleichsanalysen von «Topazolithen» aus der Literatur*

	Fundort	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	TiO_2	Literatur
a)	Honiggelber Topazolith als Kruste auf Serpentin. Larcinaz, Val d'Aosta	35,40	0,82	29,76	0,59	0,02	0,82	32,32	0,04	DEER, HOWIE und ZUSMANN (1967)
b)	Val Malenco	34,91	Sp	31,69	1,19	—	Sp	32,18	—	C. HINTZE (1889)
c)	Wurlitz/Oberfranken	35,19	—	30,38	—	—	—	34,87	—	H. STRUNZ (1960)
d)	Findelengletscher Zermatt/Wallis	35,80	0,85	29,5	1,04	—	0,9	32,10	—	F. DE QUERVAIN und
e)	Geisspfad, Binnental/Wallis (in Asbest)	35,30	0,79	30,86	—	—	Sp	33,10	—	C. FRIEDLÄNDER (1942)
f)	Binnental/Wallis (in Asbest)	35,40	0,45	31,19	—	—	0,18	32,91	—	

halb auf die Angaben für MgO und MnO in Tabelle 2 sowie auf eine Berücksichtigung bei der Analysenberechnung verzichtet.

Die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen erscheint im Andradit nach den der Literatur entnommenen Analysen der Tabelle 3 nicht eindeutig. Sie kann auf Verunreinigungen mit Magnesiumsilikaten (Analyse a und b in Tabelle 3) oder von Magnetit (Analyse b) beruhen. Da weder Mössbauerspektren sowie Absorptionsspektren der Andradite des Val-Malenco-Gebietes einen Nachweis für Fe^{2+} in den hier bearbeiteten Proben lieferten, wurde es in vorliegender Untersuchung nicht weiter berücksichtigt.

In allen früheren «Topazolith»-Analysen fand offensichtlich das Chrom keine Beachtung. Während im Topazolith von Wurlitz nach früheren Spektralanalysen von F. Rost (1949) an 4 Proben und nach der von H. Strunz (1960) veröffentlichten neuen Analyse aus demselben Vorkommen Chrom nicht nachgewiesen werden konnte (Gehalt unter der Nachweisbarkeitsgrenze von 0,001% Cr_2O_3), wurden in vorliegender Untersuchung in allen Granatproben Cr_2O_3-Werte bestimmt, die von minimal 0,02% Cr_2O_3 in blass grünlichgelben Andraditen bis 1,30% in smaragdgrünen Einzelkristallen der Probe 3602/7 anstiegen. Im Kapitel II.3 über die Färbung des Andradits wird hierauf noch einzugehen sein. Vom Chrom abgesehen, zeigen die Andradite des Val Malenco in den Gehalten ihrer Haupt- und anderen Nebenelemente keine gravierenden Schwankungen; sie sind relativ reine, titanarme Andradite.

Für die Gitterkonstante des hier behandelten Andradits wurde unter Berücksichtigung der Fehlergrenze des Guinier-Verfahrens mit $\pm 0{,}002$ AE ein Durchschnittswert von 12,061 AE gefunden. Er steht damit in Übereinstimmung mit dem von S. Quareni und R. de Pieri (1966) gefundenen Wert – ebenfalls an einem Andradit des Val Malenco – und liegt etwas höher als alle bisherigen Literaturangaben (Tabelle 4).

Tabelle 4. *Die Gitterkonstante des Andradits*

Wert (AE)	Literaturangabe	Bemerkungen
12.040	H. Strunz (1970)	
12.053	H. Strunz (1960)	(Fundort Wurlitz)
12.053	H. G. Huckenholz und H. S. Yoder	(1971, Synthese)
12.058	G. A. Novak und G. V. Gibbs	(1971)
12.061	S. Quareni und R. de Pieri	(1966) Malenco
12.061	Val Malenco	Bestimmung durch G. Amthauer in vorliegender Arbeit
12.054	Wurlitz	

Erwartungsgemäss beeinflussen die höheren Chromgehalte in den Serien 3601 und 3602 die Gitterkonstante nicht nachweisbar, da der Ionenradius des Cr^{3+} (nach V. M. Goldschmidt) mit 0,64 AE kleiner als der des Fe^{3+} ist (0,67 AE). Im Pyrop kann nach F. Rost und W. Grigel (1969) das Chrom mit zunehmendem Einbau für das kleinere Al^{3+} einen nahezu linearen Anstieg der Gitterkonstante verursachen.

Die Andradite des Val Malenco zeigen wie der «Topazolith» von Wurlitz und «die meisten Grossulare (L. BORN und J. ZEMANN, 1964)» die Erscheinung einer anomalen Doppelbrechung in radialstrahliger oder feldartiger, mosaikähnlicher Anordnung, was der Vollständigkeit halber angegeben werden soll.

II.3. Die Färbung des Andradits

Nach vorliegenden Analysenergebnissen besitzen die einseitig auf der Asbestkluftwand aufgewachsenen Granate, die Granatknollen und zusammenhängenden Kristallaggregate jeweils eine einheitliche, hell grünlichgelbe Färbung, die sich zwischen den einzelnen Proben aufgrund des sehr ähnlichen Chromgehaltes von 0,025–0,04% Cr_2O_3 kaum unterscheidet. Mit der sich ändernden Ausbildung der Andradite über lockere Kristallaggregate (Tabelle 2, Probe 3603) zu idiomorphen Einzelkristallen (Tabelle 2, Proben 3601 und 3602) nimmt, wie wiederholt werden soll, die farbliche Variationsbreite zu. Chromgehalte unter 0,04% Cr_2O_3 bewirken eine hell grünlichgelbe Färbung, die bei höheren Chromwerten sich zu «grün» ändert und von über 1% Cr_2O_3 an von einem «smaragdgrün» abgelöst wird.

In der Farbserie 3601 ist noch auf den Granat 3601/1 aufmerksam zu machen, der sich von den anderen Chrom-armen Proben durch eine deutliche Gelbfärbung unterscheidet, welche dem wesentlich höheren TiO_2-Gehalt zuzuschreiben ist.

II.3.1. Die Farbmessung

Zur Analyse der Färbung und der sie verursachenden Ionen wurde aus 2 kleinen, unterschiedlich gefärbten Andraditkristallen der Probe 3602 beidseitig polierte Blättchen von 0,2 mm Dicke angefertigt und ihre Absorptionsspektren in Transmission aufgenommen (Fig. 2)[2]. Ihre Chromgehalte wurden durch Vergleich mit den separierten Farbfraktionen der Probe 3602 annähernd geschätzt.

Die Absorptionskurven der beiden Andraditproben (Fig. 2) unterscheiden sich nur im Auftreten der verschieden hohen Absorptionsbanden des Chroms, die im chromfreien Andradit fehlen. Das 3-wertige Ion des «Hauptelements» Eisen zeigt in Anbetracht seiner hohen Konzentration im Andradit ein nicht sehr hohes, aber scharfes Absorptionsmaximum im tiefen Violett des sichtbaren Spektrums bei 440 nm. Im Gegensatz zu anderen 3-d-Ionen sind beim Eisen nur spinverbotene Übergänge möglich, die in der Regel erst bei höheren Gehalten deutliche Absorptions-Peaks ergeben. Damit erklärt sich die Färbung des reinen Kalkeisengranats, wie im «Topazolith» von Wurlitz,

---

[2]) Apparatur: Zeiss PMQ II, mit Kugelansatz und Mikroeinrichtung.

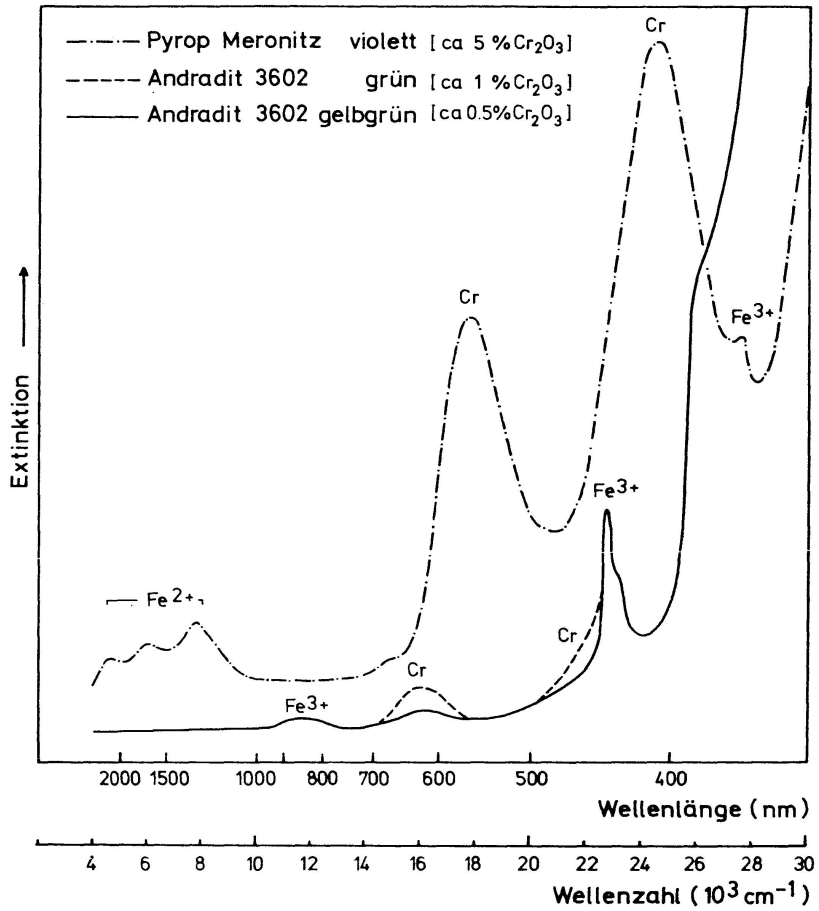

Fig. 2. Absorptionskurven des Andradits vom Val Malenco (Granatserie 3602) im Vergleich mit einem chromreichen Pyrop von Meronitz, Böhmisches Mittelgebirge.

als Restfärbung aus der Summe aller nicht absorbierten Farben mit einem sehr hellen «Gelb».

Die ansteigenden Chromgehalte des Andradits vom Val Malenco verursachen eine zunehmende Absorption im Rot bei 620 nm und im Violett bei ca. 440 nm[3]) und bedingen dadurch eine an Intensität zunehmende grüne Restfarbe, die sich der schwachen Gelbfärbung des dreiwertigen Eisens immer mehr farbbestimmend überlagert.

Im Vergleich zu den Kalkgranaten verschieben sich im Magnesium-Ton-Granat die Absorptionsmaxima des Cr^{3+} nach kürzeren Wellenlängen im Gelb bei 580 nm und im Violett bei 415 nm. Daraus resultiert im Pyrop bei Cr_2O_3-Gehalten unter 2% eine rote Restfärbung, die durch Absorptionszunahme in beiden Banden bei höheren Chromgehalten zu einem tiefen Violett tendiert. Als Vergleichs-Beispiel wurde in Fig. 2 die Absorptionskurve eines böhmischen violetten Pyrops mit ca. 5% Cr_2O_3 mit aufgenommen, dessen Präparat mit 0,3 mm Dicke methodischen Einführungsversuchen entstammt.

---

[3]) Wegen Überlagerung durch den Fe^{3+}-Peak nur abschätzbar.

II.3.2. Die Verteilung des Chroms

Nach mikroskopischer Überprüfung der zur Absorptionsmessung vorbereiteten Blättchen des Andradits 3602 ist aufgrund der Farbverteilung das Chrom diffus-fleckig in den chromhaltigen bis chromreichen Andraditen des Val Malenco verteilt. Diese inhomogene Chromverteilung ist unabhängig von der Mosaik- oder radialstrahligen Anordnung der anomalen Doppelbrechung (Kap. II.2, letzter Absatz) und zeigt auch keinen Zonarbau, der durch eine zeitlich wechselnde Chromzufuhr während des Granatwachstums genetisch interpretiert werden könnte. Ein vergleichbarer Zonarbau ist in Eklogitgranaten festgestellt und mit Änderung der PT-Bedingungen beim Granatwachstum erklärbar.

Chromgehalt und Färbung variieren ferner, wie bereits auf Seite 695 angeführt, zwischen den im Asbest isoliert gewachsenen idiomorphen Andraditkristallen. Aus den Proben 3601 und 3602 und ihren Farbserien konnten nach den %-Anteilen der separierten «Farbfraktionen» Variationsdiagramme des Chromgehaltes aufgestellt werden, die grundsätzliche Unterschiede aufweisen (Fig. 3).

Die Granatserie 3601 zeigt in den Fraktionen 1, 2 und 3 (Tabelle 2) nur einen geringfügigen Anstieg des Chromgehalts bis 0,04% Cr_2O_3. Erst in der Fraktion 4 beginnen höhere Chromgehalte aufzutreten, die in der letzten Fraktion 5 bis 0,66% Cr_2O_3 ansteigen und eine smaragdgrüne Färbung verursachen.

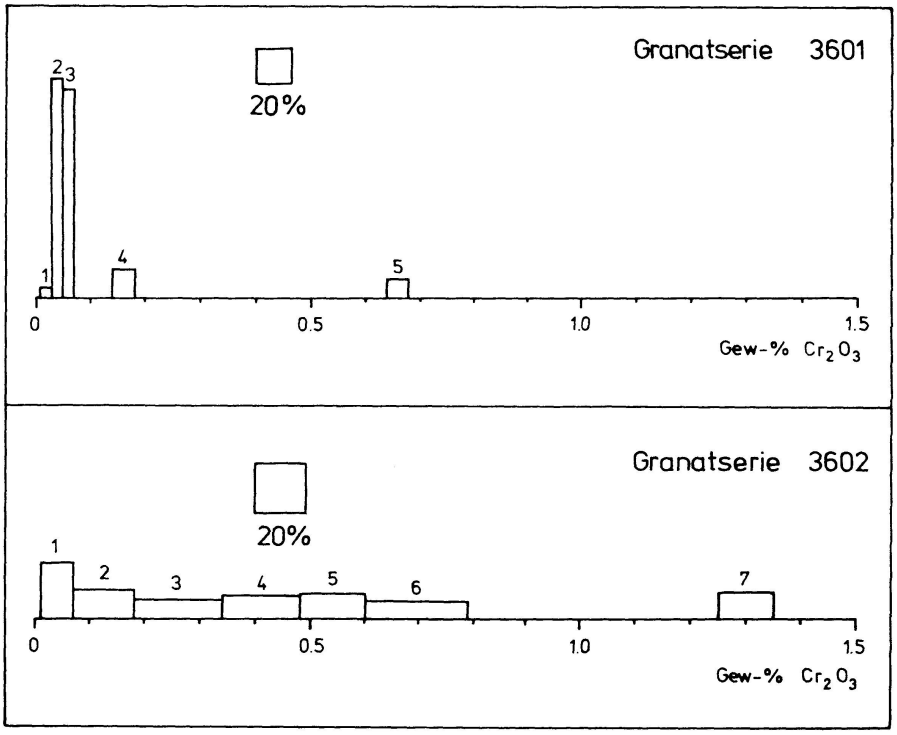

Fig. 3. Histogramme der Chromverteilung in Andraditen des Val Malenco.

Die Granatserie 3602 erreicht bereits in der zweiten Fraktion einen über dem Durchschnitt der «chromarmen» Granate liegenden Wert von 0,12% Cr_2O_3, der dann systematisch bis 1,30% Cr_2O_3 in der tief-smaragdgrünen Fraktion ansteigt. Die separierten Fraktionen 1–6 liegen in ziemlich gleichen %-Anteilen vor und bilden eine kontinuierliche Variationsreihe; erst die letzte Fraktion 7 mit intensiver Färbung nimmt eine Sonderstellung ein.

Die untersuchten Granatproben mit «einfarbigen» Granaten – Nr. 3604 bis Nr. 3608 – und die kaum differenzierte Serie der Probe Nr. 3603 besitzen einen durchschnittlichen Cr_2O_3-Gehalt von 0,033 bzw. 0,03%. Der Chromgehalt im Granatdurchschnitt der Serien mit grösserer Variationsbreite liegt in der Serie 3601 bei 0,09% Cr_2O_3 und erreicht in der Serie 3602 einen Maximalwert von 0,46% Cr_2O_3, was mit einem erhöhten Chromangebot im Bildungsbereich dieser Andradite zu erklären ist (siehe Kap. III.1).

III. ZUR GENESE DES ANDRADITS

III.1. Geochemie der Andraditbildung

Das Auftreten des Andradits im Malenco-Serpentinit ist – wie wiederholt werden darf – an Asbest-gefüllte Klüfte gebunden, ohne dass jedoch in allen derartigen Klüften eine Granatbildung erfolgte; die meisten sind granatfrei. Die Entstehung des Asbests aus dem Antigorit des Serpentinits ist als «Formwandel des Serpentins» anzusprechen, ohne dass eine wesentliche chemische Veränderung damit verbunden ist. Eine zweite Möglichkeit der Asbestbildung aus den reliktischen Primärmineralien Olivin und Pyroxen des Malenco-Serpentinits entspricht einer Hydratisierungsreaktion wie die normale Serpentinisierung. Beide Arten der Asbestentstehung setzen eine intermediäre totale Lösung voraus.

Die Herkunft der hierzu notwendigen fluiden Phase, mindestens H_2O, kann mit einer Zufuhr im gesamten retromorphen Umwandlungsbereich des Malenco-Serpentin-Massivs erklärt werden, die zumindest zur Antigoritisierung der olivinreichen Ausgangsgesteine notwendig erscheint. Eine erneute Zufuhr einer fluiden Phase während der Zerrkluft-Bildung und ihrer Füllung mit Asbest muss nicht mit Sicherheit angenommen werden, da die unterschiedliche Ausbildung des Andradits in den einzelnen Klüften besser mit einer Abhängigkeit vom Chemismus der näheren Gesteinsumgebung im Einklang steht. Aus diesem Bereich dürfte sich auch dann die Herkunft des zur Andraditbildung notwendigen Stoffbestandes ableiten lassen, zumindest zum Teil durch eine Serpentinisierung der reliktischen Primärmineralien, deren Anwesenheit im Dünnschliff der Proben 3405, 3410 und 3612 nachweisbar ist und hinsichtlich des Diopsids sich im höheren CaO-Gehalt dieser Gesteine niederschlägt (Tabelle 5).

Tabelle 5. *Spektrographische Teilanalysen von Serpentiniten und Kluftasbest des Val Malenco*

Probe-Nr.	Beschreibung	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2	NiO	MnO
3405	Olivinführender Antigoritserpentinit C.F.	8,58	3,1	1,4	0,27	sp	0,25	0,12
3410	Olivinführender Antigoritserpentinit Chiesa	10,45	3,2	3,7	0,36	0,06	0,23	0,10
3611	Olivinfreier, verfälteter Antigoritserpentinit C.F.	8,14	0,22	1,55	0,36	sp	0,24	0,12
3612	Olivinarmer Antigoritserpentinit C.F.	11,0	0,97	1,3	0,40	0,04	0,27	0,12
3601	Serpentinreste im Kluftasbest C.F.	11,55	0,64	1,25	0,26	sp	0,17	0,09
3601	Asbest aus granatführender Scherkluft, verwittert C.F.	5,94	0,14	0,25	0,1	sp	0,34	0,12
3609	Asbest aus granatfreier Scherkluft, frisch C.F.	2,53	sp	0,30		sp	0,04	0,12
156	Serpentinasbest, Alpe Quadrata, Puschlav (Q+F)	7,69	5,67	2,02	—	—	—	—
488	Olivinführender Antigoritserpentin, Selva, Puschlav (Q+F)	7,85	1,26	1,64	0,12	sp	0,20	0,06

Anmerkung: C.F.: Campo Francia; (Q+F) Angabe aus F. de Quervain und C. Friedländer (1942); —: nicht bestimmt.

Das *Calcium* liegt primär in letzteren Mineralien des Ausgangsultramafitits vor; es wird nicht in die Serpentinmineralien übernommen und ist damit für die Andraditbildung verfügbar.

Das *Eisen*, primär 2-wertig in den wasserfreien Ausgangssilikaten – eventuell in Chromit –, wird bei deren Serpentinisierung partiell zu 3-wertigem Eisen oxydiert und als Magnetit mineralisiert. Nach den experimentellen Ergebnissen von V. J. Linnenbom (1958) und der von ihm gegebenen Reaktionsgleichung

$$3\ Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + H_2 + 2\ H_2O$$

kann der Sauerstoff des Hydroxylions die partielle Oxydation zu Magnetit übernehmen, während H_2 freigesetzt wird. Sowohl bei der Serpentinisierung wie bei einem «Formwandel» zu Asbest – oder von Lizardit des Maschenserpentins zu Antigorit (P. Hahn-Weinheimer und F. Rost, 1961) – verläuft die Mineralumwandlung, wie bereits betont, über eine Lösung. Bei all diesen Vorgängen beobachtet man häufig eine Sammelkristallisation des Magnetits, bei welcher Fe^{2+} und 2 Fe^{3+} gelöst im Gestein diffundieren. Nimmt man weiter eine hydrolytische Bildung von $Fe(OH)_2$ während der Diffusion als möglich an, kann das 2-wertige Eisen unter den physikalisch-chemischen Bedingungen in den Asbestklüften weiter zu 3-wertigem Eisen oxydiert werden, das mit dem angebotenen Calcium sowie Kieselsäure in der stabilen Mineralphase «Andradit» gebunden keinen «Magnetit» mehr bilden kann. Einen Beweis für

diese Hypothese sehen die Verfasser darin, dass in den Asbestklüften gegenüber dem Serpentinit der Magnetit merklich bis völlig zurücktritt.

Das *Chrom*, in allen Serpentinitanalysen, auch des Val Malenco, in merklichen Mengen (von 0,27–0,4% Cr_2O_3) vorhanden (Tabelle 5), tritt in Ultramafititen primär im wesentlichen im Chromspinell auf, der während der Serpentinisierung zunehmend magnetitisiert wird (G. Horninger, 1941; P. Hahn-Weinheimer und F. Rost, 1961). In den Asbestklüften kann das in Lösung gebrachte Cr^{3+} dann in gleichmässiger Verteilung in den – im Chromgehalt nicht variierenden – Andraditen isomorph eingelagert werden. Für die ungleiche Chromverteilung in den isolierten Andraditen der hier vorgestellten Proben sehen die Verfasser die Deutungsmöglichkeit, dass bei der Umwandlung der Silikatmineralien des Serpentinits zu Asbest reliktische, noch Chrom-führende Erzkörner unterschiedlicher Grösse in letzterem «aufgelöst» werden. Das Chrom geht in örtlich variierender Konzentration in die einzelnen Andraditkristalle ein. Das Eisen der Erzkörner kann nach dem im vorigen Absatz vorgestellten Oxydationsmechanismus zu 3-wertigem Eisen oxydiert und im Kalkeisengranat gebunden werden.

Die Gehalte an *Aluminium* und *Titan* im Andradit dürften sich zwanglos aus den im Serpentinit vorhandenen Gehalten beider Elemente erklären lassen.

III.2. Die Bildungsbedingungen des Andradits während der alpidischen Metamorphose

III.2.1. Mineralogisch-Geologische Folgerungen

Nach der petrographischen Untersuchung verschiedener Proben des Malenco-Serpentinits lässt sich aus seinen Reliktmineralien ein peridotitischer Ultramafitit als Ausgangsgestein rekonstruieren, der sich als mächtiges Massiv den Basisgesteinen der mittelpenninischen Decken überlagerte. Ein Verband mit basischen Gesteinen, die demselben Ophiolithkomplex zuzuordnen sind, erscheint nicht sicher, wenn auch ein längerer Zug von Amphibolit zwischen Monte Disgrazia und Maloja-Pass in benachbarter geologischer Position auftritt (Fig. 1). Es ist deshalb nicht zu entscheiden, ob sich die ursprünglichen Ultramafitite durch «Differentiation in situ» aus einem Ophiolithmagma bildeten oder ob sie als bereits im obersten Mantel geprägte Peridotite tektonisch in den Ophiolith-Komplex eingeschuppt wurden. Beide Möglichkeiten stehen zur Zeit noch in Diskussion (F. Rost, 1971).

Die erste in das alpidische Geschehen einzuordnende Metamorphose des Malenco-Ultramafitits ist in der weitgehend durchgreifenden Antigoritisierung feststellbar, ohne dass eine vorhergehende unter statischen Bedingungen erfolgende Maschenserpentinisierung nachgewiesen werden kann. Die Antigoritisierung vollzog sich unter extremen Verformungsbedingungen und Bildung

von feinverfältelten B-Tektoniten und Antigoritschiefern, letztere besonders im Westteil des Malenco-Massivs bei Chiesa, wo diese leicht spaltbaren Gesteine für bautechnische bzw. architektonische Zwecke im grossen gewonnen werden.

Die direkte Antigoritisierung von Olivin tritt in der Regel bevorzugt in Ophiolithgebieten auf (F. ANGEL, 1929; F. ROST, 1956). Die Antigoritschuppen wachsen dabei unregelmässig in die Olivinkörner ein und verdrängen sie zunehmend unter Bildung eines wirrstrahligen Schuppenfilzes. Mit abnehmendem bis verschwindendem Olivingehalt tritt eine zunehmende schiefrige, auch feinverfältelte Regelung der Antigoritschuppen ein.

Die Verfasser neigen dazu, auch die Bildung von Titanklinohumit im Malenco-Serpentinit in die Phase der Antigoritisierung zu stellen, die besonders auffällig im Westteil des Malenco-Massivs bei Chiesa und im Osten (Selva bei Poschiavo) in Form grosser Individuen in Scherungszonen beobachtbar ist; als accessorisches Mineral ist Titanklinohumit mit meist weit unter 1% liegenden Volumanteilen in allen noch olivinführenden Serpentiniten des Malencogebietes nachzuweisen, wobei auch hier alle «Übergänge von Olivin zu Titanklinohumit» auftreten, die F. DE QUERVAIN (1938) beschrieben hat.

Die zu einer vielfach durchgreifenden Antigoritisierung führende Durchbewegung des Malenco-Serpentinits lässt sich nach Annahme der Verfasser zeitlich der Überschiebung der ober- und hochpenninischen Decken sowie der ostalpinen Einheiten über das Mittelpenninikum im Bernina-Gebiet zuordnen. Aus der experimentell ermittelten Temperatur der Antigoritbildung zu etwa 400° C ist bei Berücksichtigung eines geothermischen Gradienten von 3°/100 m eine Tiefe der Verformungsvorgänge von über 10 km abzuschätzen, was einem Druck von 3–4 kbar entsprechen würde.

Die Asbestbildung in den Zerr- und Scherklüften des Malenco-Serpentinits vollzieht sich in einer tektonisch und damit sicher zeitlich abgrenzbaren späteren Phase der Orogenese, für die geringere Temperaturen und Drucke anzunehmen sein dürften, wobei dieser Serpentinasbest nicht mit dem «Faserserpentin» der bei der ersten Serpentinisierung entstehenden Maschen vergleichbar ist, der als Lizardit auftritt (R. HOCHSTETTER, 1965). Maschenserpentin fehlt im Malenco-Serpentinit, so dass ein Vergleich mit der Antigoritbildung nicht durchführbar ist, wie ihn V. DIETRICH und T. PETERS (1971) im Oberhalbstein vorgestellt haben.

In diese späte Phase der alpidischen Orogenese und den damit verbundenen Vorgängen einer retrograden Metamorphose fällt auch die genetisch mit der Asbestbildung verknüpfte Bildung des Andradits als «Topazolith».

III.2.2. Zur Synthese des Andradits

Über die experimentelle Darstellung des Andradits im Bereich höherer Temperaturen und Drucke – 900° C und 20 kbar – berichtete L. COES (1955).

Die Obergrenze der Stabilitätstemperatur dieses Minerals bestimmten H. G. Huckenholz und H. S. Yoder jr. (1971) unter verschiedenen experimentellen Bedingungen bei 1 atm mit 1.137° C und bei 30 kbar mit 1.510° C.

Für die natürliche Bildung des Andradits im Bereich einer späten alpidischen Metamorphose unter niedrigen PT-Bedingungen und ihre Erklärung sind Versuche zur Hydrothermalsynthese von wesentlich grösserer Bedeutung, über die erstmals R. Jagitsch (1955) berichtete. Er fand als untere Bildungsgrenze bei 150 atm eine Temperatur von 480° C. Zu ähnlichen Ergebnissen – bei 420 atm 500° C – gelangte auch M. Christoph-Michel-Levy (1956) bei der Andradit-Darstellung.

Diese letztgenannten Bildungstemperaturen erscheinen gegenüber den auf Seite 703 angestellten Überlegungen noch zu hoch. Im Rahmen vorliegender Arbeit wurden deshalb im Hydrothermalbereich neue Versuche zur Andradit-Synthese ausgeführt, über deren Ergebnisse – als vorläufige Mitteilung – berichtet wird.

Die Ausgangsmischung aus CaO, Fe_2O_3 und SiO_2 im stöchiometrischen Andradit-Verhältnis wurde bei 1.700° C zu Glas geschmolzen und das durch Zerkleinerung erhaltene Pulver von unter 60 μ Korngrösse im Autoklaven behandelt. Aus dem Mischungsverhältnis Substanz : Wasser (zwischen 1 : 100 bis 1 : 300), dem Füllungsgrad des Autoklaven und der jeweiligen angewandten Versuchstemperatur liessen sich die gewünschten Drucke von 0,5, 1 und 1,5 kbar einstellen.

In ersten Vorversuchen war unter den angewandten Bedingungen eine Kristallisation des Andradits bereits nach 1 Tag röntgenographisch nachweisbar; bei etwas höheren Temperaturen von 500° C – P = 1,5 kbar – konnten innerhalb 30 Tagen Kristalle bis 0,1 mm Grösse erhalten werden. Die Pulverdiagramme der synthetisch dargestellten und der natürlichen Andradite des

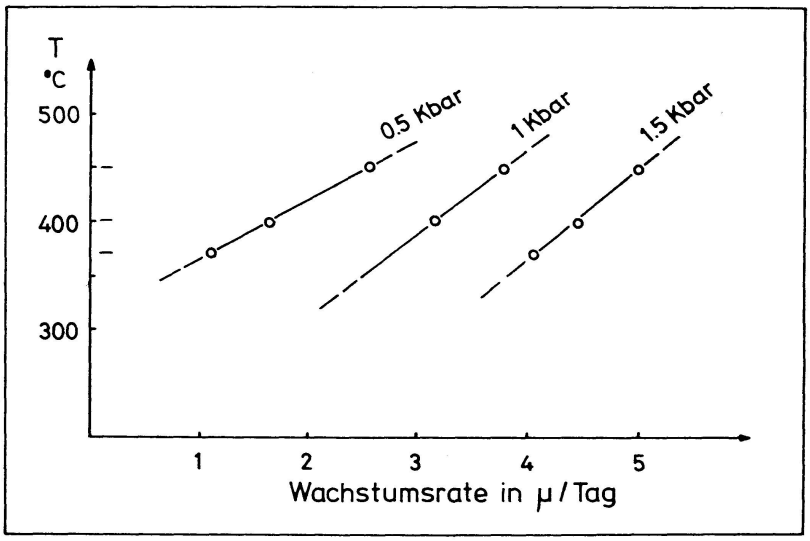

Fig. 4. Die Wachstumsgeschwindigkeiten des Andradits bei der Hydrothermalsynthese.

Val Malenco zeigten in Lage und Intensitäts-Verteilung der Interferenzen völlige Übereinstimmung. Die Gitterkonstante konnte zu 12,057 AE bestimmt werden.

Die nach den bisherigen Syntheseversuchen ermittelten Wachstumsraten des Andradits sind in Abb. 4 dargestellt; die als Isobaren eingetragenen Geraden können Kurvenabschnitte sein, die einen mit steigenden PT-Bedingungen ansteigenden Verlauf zeigen. Schliesslich ist auf die bei den bisherigen Versuchen angewandte niedrigste Temperatur von 370° C hinzuweisen, bei welcher der Andradit synthetisierbar war; dieses Ergebnis bestätigt die Überlegungen in Abschnitt III.2.1 über die unterhalb 400° C zu fordernde Bildungstemperatur des Andradits als «Topazolith».

Dem Verband der chemischen Industrie ist der Dank für personelle Förderung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für sachliche Unterstützung auszusprechen.

LITERATURVERZEICHNIS

AMTHAUER, G., BRENNEIS, P., GRIGEL, W. und ROST, F. (1971): Über orientierte Granatentmischungen in Pyroxenen bei der metamorphen Genese granatführender Ultramafitite des Ultentales. Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B Miner. Lagerstättenf. *16*, 227–240.

ANGEL, F. (1929): Stubachit und Stubachitserpentin vom Ganoz (bei Kals in Osttirol). Ein Beitrag zum chemischen und physiographischen Studium von Serpentinmineralien. Z. Krist. *72*, 1–41.

BORN, L. und ZEMANN, J. (1964): Abstandsberechnungen und gitterenergetische Berechnungen an Granaten. Beitr. Mineral. u. Petrog. *10*, 1–23.

CHRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M. (1956): Reproduction artificielle des grenats calciques: Grossulaire et Andradite. Bull. Soc. franc. Minér. Crist. *79*, 124–128.

COES, L. (1955): High-pressure minerals. Journ. Amer. Ceram. Soc. *38*, 298.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMANN, J. (1967): Rock forming Minerals. Vol. 1, 5. Aufl. Longmans, Green and Co., London.

DIETRICH, v. und PETERS, T. (1971): Regionale Verteilung der Mg-Phyllosilikate in den Serpentiniten des Oberhalbstein. SMPM *51*, 329–348.

HAHN-WEINHEIMER, P. und ROST, F. (1961): Accessorische Mineralien und Elemente im Serpentinit von Leupoldsgrün (M. Gn. m.). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine. Geoch. et Cosmoch. Acta *21*, 165–181.

HINTZE, C. (1889): Handbuch der Mineralogie. Band I, Granatgruppe: Kalkeisengranat S. 91–95, Leipzig.

HOCHSTETTER, R. (1965): Zur Kenntnis der Serpentinmineralien. Dissertation Saarbrücken.

HORNINGER, G. (1941): Beobachtungen am Erzinhalt von Gesteinen und an Chromerz aus Tampadel in Schlesien. Min. Petr. Mitt. *52*, 315.

HUCKENHOLZ, H. G. and YODER, H. S. jr. (1971): Andradite Stability Relations in the $CaSiO_3$–Fe_2O_3 Join up to 30 kb. N. Jb. Miner. Abh. *114*, 246–280.

JAGITSCH, R. (1955): Über die Synthese einiger Skarnminerale aus den pulverförmigen Komponenten. Arkiv för Kemie *9*, 319–325.

LINNENBOM, V. J. (1958): Die Reaktion zwischen Eisen und Wasser bei Abwesenheit von Sauerstoff. Journ. Electrochem. Soc. *105*, 322–324.

NIGGLI, P., KOENIGSBERGER, J. und PARKER, R. L. (1940): Die Mineralien der Schweizeralpen. Basel.

NOVAK, G. A. and GIBBS, G. V. (1971): The Crystall Chemistry of the Silicate Garnet. Amer. Mineral. *56*, 791–825.

QUARENI, S. e DE PIERI, R. (1966): La struttura dell'andradite. Atti e Memorie dell'Academia Patavia di Science Lettere ed Arti *2*, 153–170.

DE QUERVAIN, F. (1938): Zur Kenntnis des Titanklinohumits. SMPM *18*, 591–604.

DE QUERVAIN, F. und FRIEDLÄNDER, C. (1942): Chemismus schweizerischer Gesteine. Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Serie, 20. Lieferung, Bern.

ROST, F. (1949): Das Serpentinit-Gabbro-Vorkommen von Wurlitz und seine Mineralien. Heidelb. Beitr. z. Min. und Petr. *1*, 626–688.

ROST, F. und HAUSNER, H. (1954): Der Doppelelektroden-Wechselstrombogen, vergleichende Untersuchungen über Ableuchtungsarten im Wechselstromdauerbogen. Z. ang. Physik *6*, 275–279.

ROST, F. (1956): Ultrabasische Gesteine in der Münchberger Gneismasse. Geol. Bav. *27*, 175–231.

ROST, F. und GRIGEL, W. (1969): Zur Geochemie und Genese granatführender Ultramafitite des mitteleuropäischen Grundgebirges. Chemie der Erde *28*, 91–177.

ROST, F. (1971): Die alpinotypen Ultramafitite und ihre Bedeutung für den Tiefgang der alpinen Orogenese. Verh. Geol. B.-A. 266–286.

STAUB, R. (1946): Geologische Karte der Bernina-Gruppe 1 : 50 000. Geol. Komm. d. Schweiz.

STRUNZ, H. (1960): Über den Andradit von Wurlitz im Fichtelgebirge. Aufschluss *11*, 173–174.

STRUNZ, H. (1970): Mineralogische Tabellen. 5. Auflage, Leipzig.

Eingang des Manuskripts: 19. November 1973.