

Chemische Untersuchungen an Glaukophan-führenden basischen Gesteinen aus den Bündnerschiefern Graubündens

Autor(en): **Oberhänsli, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **58 (1978)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-45195>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

Chemische Untersuchungen an Glaukophan-führenden basischen Gesteinen aus den Bündnerschiefern Graubündens

Von *R. Oberhänsli**)

Abstract

Chemical analyses of mafic rocks, intercalated with mesozoic Bündnerschiefer in the Grisons reveal a tholeiitic to alkalibasaltic composition. Glaucophane bearing layers show a higher content of total iron and of trivalent iron, thus a higher state of oxidation. They are interpreted as weathered horizons of submarine ash layers which have undergone later metamorphism. The partial enrichment in Sr is thought to be due to metamorphism rather than to seawater interaction. Petrographic and mineralchemistry results suggest that Glaucophane can form and grow under the P, T conditions of the upper greenschist facies (e.g. 2–4 kb, 300–400° C). Petrologic considerations suggest a very restricted stability field in the T-x_{CO₂} space for the paragenesis (Gl, Cc/Do, Kzo, Qz) found in the Val Madris lense (Avers). This stability field is assumed to lie in the H₂O rich part of the T-x_{CO₂} space, but no figures can be given yet.

EINFÜHRUNG

Basische Gesteine treten als Einlagerungen in den jungmesozoischen Kalkmarmoren, Kalkglimmerschiefern und Graphitphylliten der Bündnerschiefer SW-Graubündens auf. Sie lassen sich als mehr oder weniger mächtige Lagen und Linsen lateral über grössere Distanzen verfolgen. Stellenweise finden sich in diesen Grüngesteinen Natriumamphibole.

Die mesozoischen Metasedimentserien zeigen keine Mineralvergesellschaftungen einer Hochdruck-Tieftemperatur-Metamorphose (vergleichbar dem Franziscan). Auf ZWARTS Metamorphosekarte (1973) sind sie im Bereich der Glaukophan-führenden Grünschieferfazies dargestellt.

Um das Problem der Entstehung der mit Grünschiefern wechsellagernden Blauschiefer petrologisch zu bearbeiten, wurden die Metabasika, vor allem des Avers, im Detail geochemisch untersucht. Zum Vergleich wurden Natrium-

*) Institut für Kristallographie und Petrographie ETH-Zürich, derzeitige Adresse: Labor für Mikroröntgenspektroskopie der phil. nat. Fakultät der Universität Bern, Sahli-strasse 6, 3012 Bern.

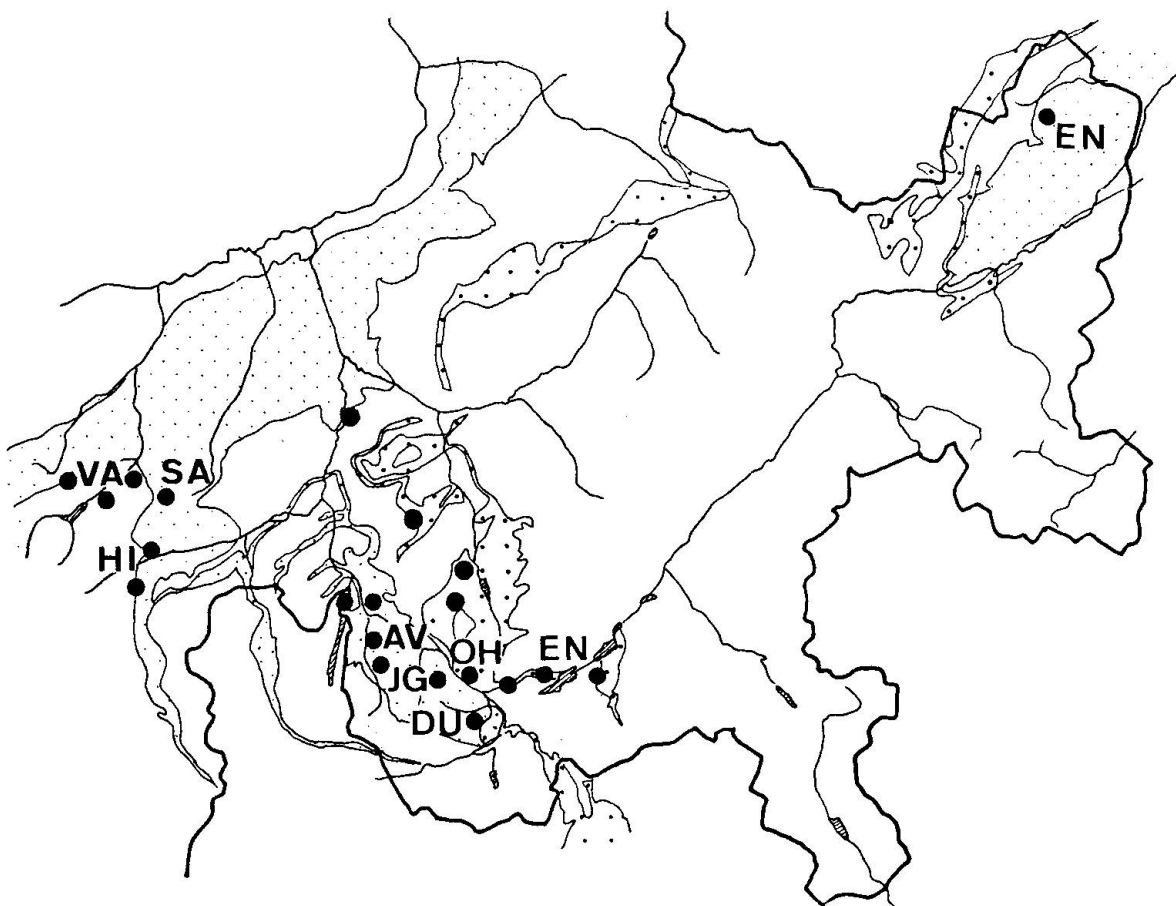


Fig. 1. Übersichtskarte des Bündnerlandes mit Fundpunkten von Alkali amphibol. VA: Vals, SA: Safiental, HI: Hinterrhein, AV: Avers, JG: Jufer Gabbro, DU: Val Duana, OH: Oberhalbstein, EN: Engadin und Unterengadiner Fenster.

amphibol-führende Proben aus dem Hinterrheingebiet und aus den Valser Bündnerschiefern analysiert. Alle erwähnten Vorkommen sind im Zusammenhang mit regionalgeologischen Arbeiten kartiert worden. Eine Zusammenstellung der Fundstellen findet sich bei NIGGLI und NIGGLI (1965). Figur 1 gibt eine Übersicht über die Vorkommen von Alkali amphibol im südlichen Graubünden. Alle Mineral- und Gesteinsanalysen sind in OBERHÄNSLI (1977) zu finden.

PROBENMATERIAL

(siehe auch Tabelle 1)

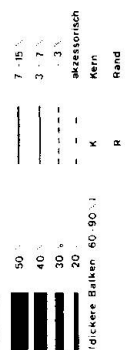
a) Valser Bündnerschiefer

Zwei Vorkommen wurden aus dem von NABHOLZ (1945) bearbeiteten Gebiet untersucht: Die schon bei HEIM und SCHMIDT (1891) erwähnte Lokalität im Brennhoftobel bei Nufenen sowie ein neuer Fundpunkt im hinteren Safiental.

Tabelle 1. Mineralbestände der Metabasika aus den Bündnerschiefern Graubündens

Region	Avers, Val Duana											
	Chortschiefer	Prasinit	Bündnerschiefer	Chortschiefer	Glaukophan-Prasinit	Legenprasinit	Bündnerschiefer	Glaukophan-Prasinit	Prasinit	Chortschiefer	Glaukophan-Prasinit	Chortschiefer
Gesteinstyp	Prasinit	Prasinit	Bündnerschiefer	Prasinit	Glaukophan-Prasinit	Prasinit	Prasinit	Glaukophan-Prasinit	Prasinit	Chortschiefer	Glaukophan-Prasinit	Chortschiefer
Nebengestein	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert
Struktur												
Albit												
Quarz												
Heliglimmer												
Amphibole												
bau-grüne Hornblende												
Na-Amphibole												
Aktinolith												
Tremolit												
Epidot/Klinozoisit												
Chlorit												
Chloritoid												
Calcit/Dolomit												
Ankerit												
Granat												
Stilpnomelan												
Rutil												
Titanit												
Hämatit												
Magnetit												
Turnmalin												

Region	Veser				Nüfereen		Tomiul		Nüfereen		Tomiul		Nüfereen		Tomiul		Nüfereen		Tomiul	
	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit
Gesteinstyp	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit	Prasinit
Nebengestein	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert	geschiefert
Struktur																				
Albit																				
Quarz																				
Heliglimmer																				
Amphibole																				
bau-grüne Hornblende																				
Na-Amphibole																				
Aktinolith																				
Tremolit																				
Epidot/Klinozoisit																				
Chlorit																				
Chloritoid																				
Calcit/Dolomit																				
Ankerit																				
Granat																				
Stilpnomelan																				
Rutil																				
Titanit																				
Hämatit																				
Magnetit																				
Turnmalin																				



b) Nördliche Thambo-Decke

In GANSSERS Dissertation (1937) finden sich detaillierte petrographische Beobachtungen und chemische Analysen von Glaukophan-führenden Gesteinen von Neu Wahli (734.8/153.0). Im Gegensatz zum Avers treten im Neu Wahli kaum Epidot-Glaukophan-Schiefer auf. In einem Grünschieferzug stecken massige bis leicht geschieferte Gesteine von ursprünglich brekziösem Charakter, welcher noch an hellen und dunklen Schlieren erkennbar ist. Dunkle Schlieren werden von Glaukophan, grünliche Partien von Pyroxenrelikten und dazwischenliegende hellgelbe Zonen von Epidot als Hauptgemengteil aufgebaut. Feinverteilt findet man überall Granat.

c) Averser Bündnerschiefer

Im Val Madris tritt in den Averser Bündnerschiefern eine ca. 100 m lange, 70 m mächtige Linse (757.5/145.0) Glaukophan-führender Grünschiefer auf, welche von STAUB (1920) erstmals untersucht wurde. Weitere Linsen mit Glaukophanschieferlagen stecken in den Bündnerschiefern der Val Saenta (759.6/142.9) und am Eingang zur Val di Cam (767.3/139.0). Wie in den Valsen Bündnerschiefern des Safientales finden sich in den Averser Grünschiefern Alkalamphibole, welche keine einheitlichen Blauschieferlagen aufbauen. Glaukophan tritt von der Val Starlera im Norden bis zum Piz Duan im Süden in vereinzelt Vorkommen auf. Gelegentlich treten in Linsen dünne Glaukophanschieferlagen auf, welche unregelmässig in die Grünschiefer eingelagert sind und sich lateral bis 20 m verfolgen lassen. In diesen Blauschieferlinsen sind Grün- und Blauschieferlagen stets durch scharfe Kontakte getrennt. In der Madriser Linse bildet Glaukophan stellenweise Rosetten.

d) Oberhalbstein

Eine tabellarische Zusammenstellung und eine Verteilungskarte der Fundorte der Alkalamphibolvorkommen in Metagabbros, Metadiabasen, Ophikarbonaten und mesozoischen Metasedimenten des Oberhalbsteins gibt DIETRICH (1969). Im Gegensatz zu den Ophiolithen der Platta-Decke mit Alkalamphibolen (Na-führende Hornblenden s. l.) treten nur in den Grünschiefern der Forcellina-Schuppe Glaukophan oder Magnesioriebeckit auf.

e) Unterengadiner Fenster

HEUGEL (1975) beschreibt Magnesioriebeckit aus den Grüngesteinen des Piz Mundin. Die Natrium-führenden Amphibole treten in den Metabasiten eines Sills und in den angrenzenden, umgewandelten Sedimenten auf.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich ausschliesslich um in Bündnerschieferartige Sedimente eingelagerte Metavulkanite, im Falle des Neu Wahli vermutlich um eine basaltische Brekzie (Pillowbrekzie), im Vals, Avers und Oberhalbstein um Metatuffe und im Unterengadiner Fenster um einen (?) Sill.

GESTEINSCHEMIE

Es wurden 35 Proben mittels Röntgenfluoreszenz (EMPA-Dübendorf) analysiert. Die Auswertung der Messwerte erfolgte auf dem CDC-Computer der

ETH-Zürich (DIETRICH et al., 1977). FeO wurde titrimetrisch und H₂O nach Penfield bestimmt. Nach dem Passonverfahren wurden die Karbonatgehalte der Proben ermittelt und der entsprechende CO₂-Gehalt bei den Analysenberechnungen berücksichtigt.

Trotz der relativ intensiven tektonischen Beanspruchung, den verschiedenen Metamorphosephasen und den allfälligen prämetamorphen Ereignissen (Hydrothermaleffekte, submarine Verwitterung) wird anhand der Gesteinsanalysen versucht, den ursprünglichen Chemismus dieser basischen Eruptiva zu charakterisieren.

Trägt man die Hauptelemente in Alkali-Silika- und AFM-Diagramme ein, so ergibt sich folgendes Bild (Fig. 2, 3):

- Die Werte streuen über grosse Bereiche;
- 88% aller Proben fallen im Alkali-Silika-Diagramm ins Feld der Alkalibasalte;
- Glaukophan-führende Proben (ausgefüllte Zeichen) zeigen erhöhte Alkali- und Silikawerte.

Die Tatsache, dass die meisten Proben ins Alkalibasaltfeld fallen, kann nur für die Proben DU 131/1-8 (niedrige Al₂O₃- und K₂O-Werte) eines Profiles durch

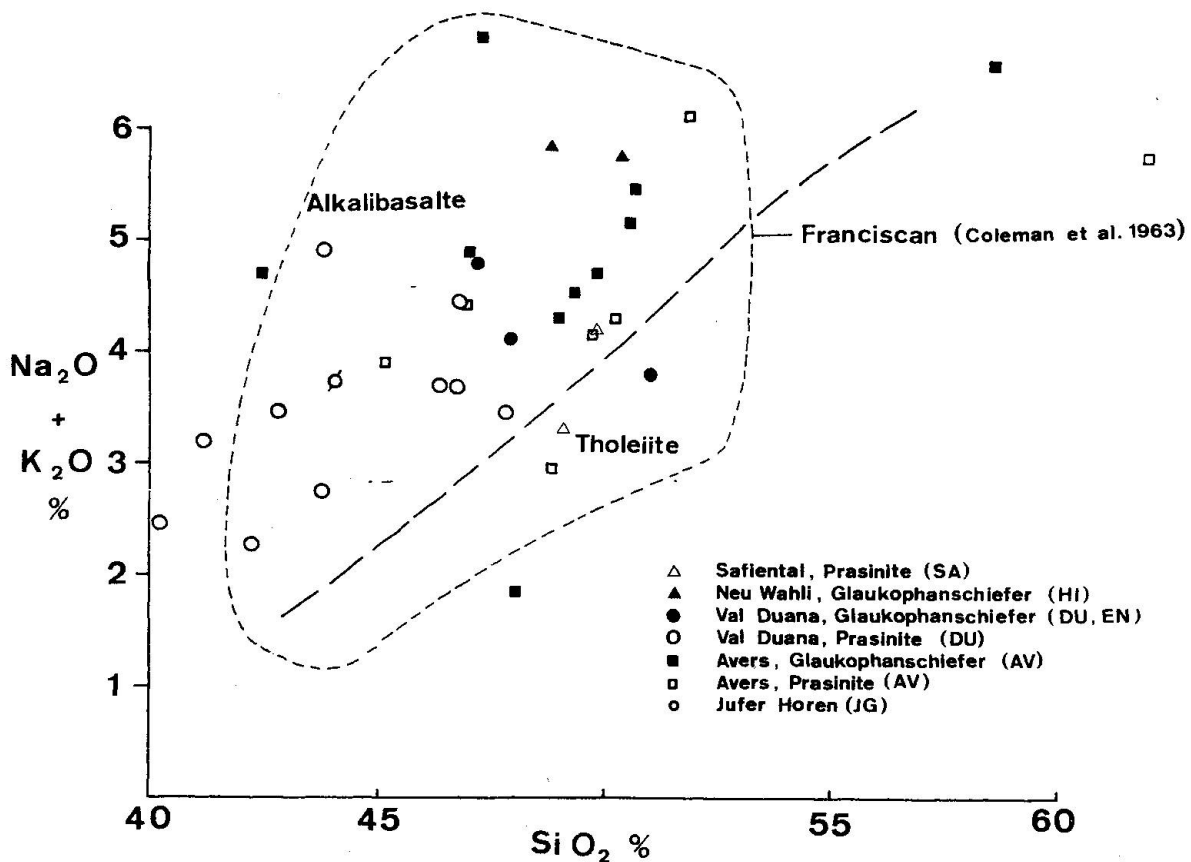


Fig. 2. Alkali-Silika-Variationsdiagramm für die Metabasika aus den Bündnerschiefern.

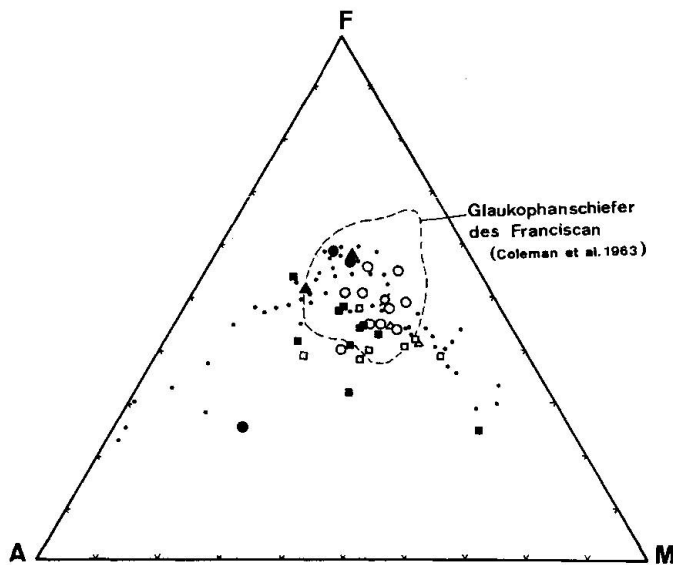


Fig. 3. AFM ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, FeO_{tot} , MgO)-Diagramm. (· Alkali-Basalte von Hawaii [KUNO et al., 1957], übrige Signaturen siehe Fig. 2).

einen homogenen, Glaukophan-freien Grünschieferzug aus der Val Duana, mit Spilitisierung, erklärt werden. Da für die Averser Proben (AV) die Al_2O_3 -Werte im allgemeinen zwischen 16% und 20 Gew. % liegen, kann man diese als «High Alumina Basalte» (KUNO, 1960) klassifizieren. In beiden graphischen Darstellungen liegen die Proben in einem Feld, welches von COLEMAN und LEE (1963) für die Basalte und Glaukophanschiefer des Franziscan bestimmt wurde.

Die grosse Streuung der Proben zeigt, dass in den Metatuffen wohl primäre chemisch unterschiedliche Zusammensetzungen vorlagen. Sekundäre Prozesse (submarine Verwitterung, Hydrothermaleffekte, [?] Metasomatose, Metamorphose) führten in einigen Proben zu beachtlichen Umwandlungen. So entstanden infolge hoher K_2O -Gehalte Muskovit-reiche, Glaukophan-führende Glimmerschiefer (AV8).

Auffällig ist, dass in den Glaukophan-führenden Proben die Werte für Fe_2O_3 im allgemeinen höher liegen als für FeO und dass der Totaleisengehalt im Gegensatz zu Glaukophan-freien Proben ansteigt (Fig. 4). Die erhöhten Fe_2O_3 -Werte in den Glaukophan-führenden Metatuffen des Avers könnten einerseits mit stark erhöhter Sauerstoff-Fugazität während metamorphen Umwandlungen

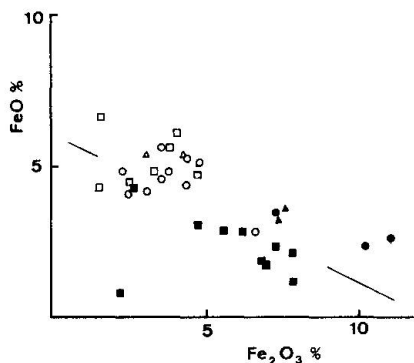


Fig. 4. FeO- Fe_2O_3 -Variationsdiagramm. Glaukophan-führende Proben (ausgefüllte Zeichen) zeigen einen höheren Oxidationsgrad.

und andererseits mit primären Umwandlungsprozessen (Verwitterung, Hydrothermaleffekte) im Ablagerungsmilieu erklärt werden.

Eine Erhöhung der *Sauerstoff-Fugazität* während den alpinen Metamorphosephasen scheint unwahrscheinlich, da für diesen Prozess innerhalb der Grünschieferlinsen des Avers für die Blauschieferlagen ein selektiv offenes Sauerstoffsystem angenommen werden müsste.

Für die Erhöhung von Fe-Gehalt und Oxidationsgrad an Oberflächen submariner Basalte vom mittellatlantischen Rücken werden von MIYASHIRO et al. (1971) submarine Verwitterung oder hydrothermale Umwandlungen verantwortlich gemacht.

Im allgemeinen ist die *Verwitterung* von basaltischem Glas oder Mineralien (Plag, Cpx) submariner Tuffe mit Verlust von Mg, Ca und Fe, mit Karbonatisierung und mit Gewinn von K verbunden. Na kann konserviert oder zugeführt werden. Sehr oft wird FeO fast vollständig zu Fe_2O_3 oxidiert (GARRELS und MACKENZIE, 1971).

Diese Phänomene lassen sich auch an den Pillowlaven des Oberhalbsteins erkennen. Diese zeigen sehr oft rote Hämatit-reiche Ränder mit erhöhten Fe_2O_3 -Gehalten, während in grünen Chlorit-reichen Zentren das ursprüngliche $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis erhalten blieb (z. B.: Alp Flix, Oberhalbstein).

Der Grad der Verwitterung der Tuffe richtet sich nach der Schüttungsgeschwindigkeit, der Mächtigkeit und dem Glasanteil der einzelnen Tufflagen. Glasreiche Tuffe dürften schneller verwittern als Kristalltuffe. Für die dünnen, lateral verfolgbaren Lagen mit erhöhtem Oxidationsgrad (Blauschiefer-Lagen) ist es naheliegend, submarine Verwitterung für die primäre Umwandlung verantwortlich zu machen, da *hydrothermale Effekte* eher penetrativen Charakter haben. Das Problem, warum ausgerechnet in Gesteinen mit erhöhten Fe_2O_3 -Gehalten Glaukophan auftritt, für dessen Bildung vor allem ein relativ hoher Aluminiumgehalt notwendig ist (ERNST, 1968), bleibt jedoch ungelöst. Klassi-

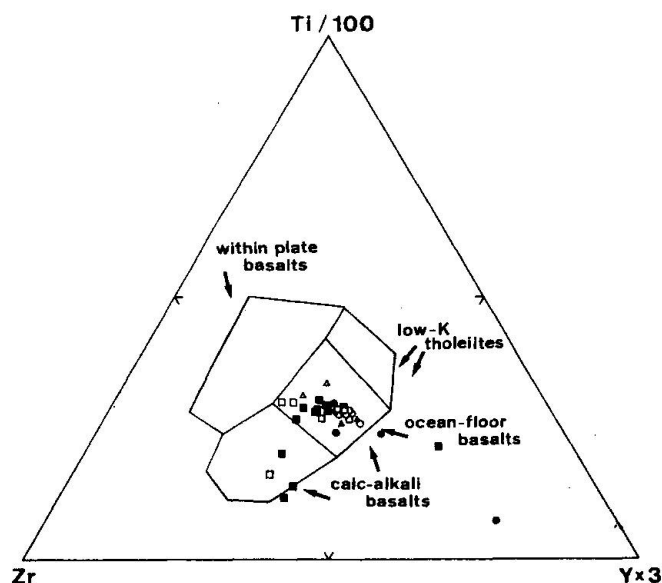


Fig. 5. Ti-Zr-Y-Klassifikationsdreieck für basische Vulkanite nach PEARCE und CANN (1973). (Legende siehe Fig. 2.)

fiziert man die Metabasika aus den Bündnerschiefern mittels Spurenelementen anhand des von PEARCE und CANN (1973, Fig. 6) entwickelten Schemas, so ergibt sich aus den Y/Nb-Verhältnissen – die Mittelwerte liegen zwischen 14 und 18 – ein tholeiitischer Charakter. Die weitere Diskriminierung im Ti-Zr-Y-Dreieck (Fig. 5) ergibt, dass es sich entweder um ozeanische Tholeiitbasalte (Feld B) oder um Basalte der Kalkalkalireihe (Feld B+C) handelt. Da alle Proben metamorph sind, kann eine weitere Klassifikation eigentlich nur mittels eines Ti-Zr-Diagramms (Fig. 6) vorgenommen werden. Wiederum zeigt sich ein deutlicher ozeanischer Tholeiitbasalt-Charakter (Feld B+C).

Die in Zirkon, Xenotim und Ilmenit gebundenen Elemente Zr, Y und Ti scheinen sich stabil verhalten zu haben, d. h. sie wurden bezüglich des Ursprungschemismus weder zu- noch weggeführt. Hingegen muss angenommen

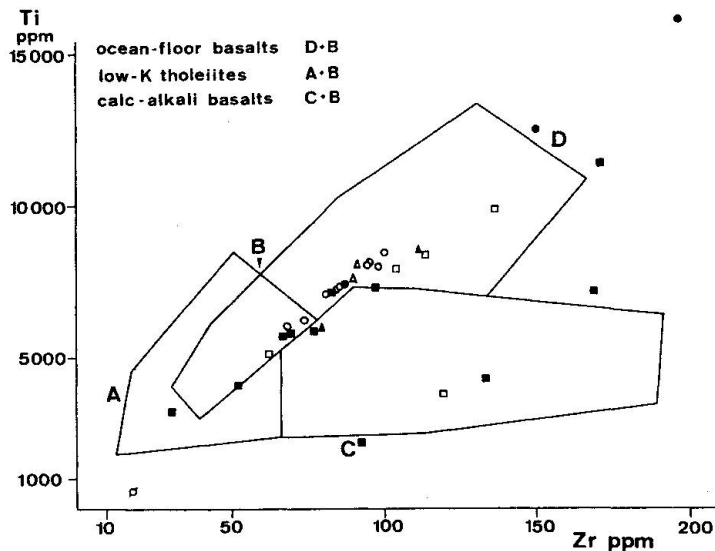


Fig. 6. Ti-Zr-Variationsdiagramm zur Klassifikation von Metabasika (altered basic volcanics).

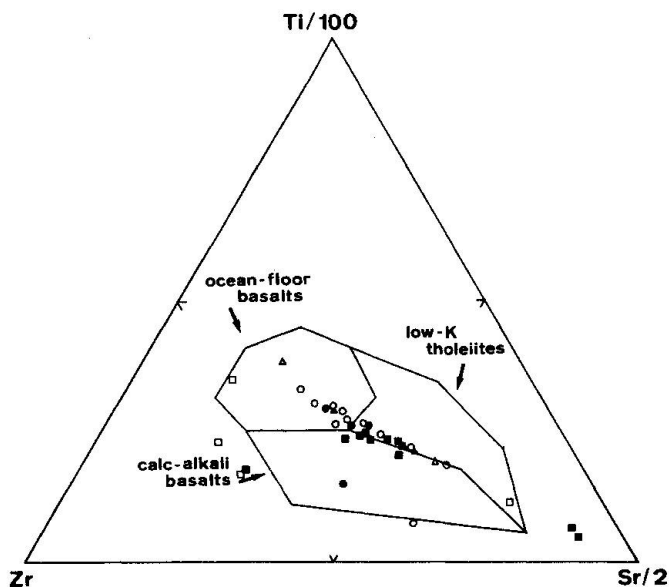


Fig. 7. Ti-Zr-Sr-Klassifikationsdreieck für frische basische Vulkanite. Die erhöhten Sr-Werte werden Umwandlungsprozessen zugeschrieben.

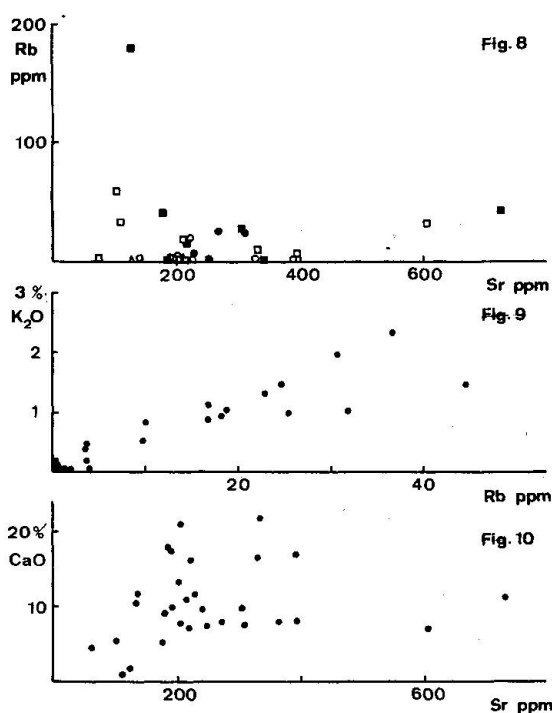


Fig. 8. Rb-Sr-Variationsdiagramm (Legende siehe Fig. 2).

Fig. 9. Rb-K₂O-Variationsdiagramm.

Fig. 10. CaO-Sr-Variationsdiagramm.

werden, dass den Gesteinen im Verlaufe der metamorphen Umwandlung Sr zugeführt wurde (Fig. 7). Die Sr-Zufuhr ist nicht nur in den Blauschiefern, sondern auch in gewissen Grünschiefern zu beobachten (Fig. 7). Im Rb-Sr-Diagramm (Fig. 8) erkennt man, dass Rb und Sr gemeinsam zunehmen. Die meisten Proben zeigen Sr-Werte um 200 ppm und Rb-Werte unter 10 ppm. Das Rb/Sr-Verhältnis variiert zwischen 0,015 und 0,035. Diese Werte entsprechen etwa primären Rb/Sr-Verhältnissen von Basalten. Für die Proben mit erhöhten Sr-Gehalten liegen die Rb/Sr-Verhältnisse zwischen 0,02 und 0,05. Eine signifikante Änderung der Rb/Sr-Verhältnisse, welche durch submarine Verwitterung basaltischer Gläser erklärbar wäre, kann nicht festgestellt werden. Die Proben mit erhöhtem Rb zeigen auch höhere K-Werte (Fig. 9). Sr und Ca zeigen keine wechselseitige Abhängigkeit (Fig. 10). Die Sr-Anreicherung in Fig. 7 ist nicht, wie die Fe-Anreicherung und die Erhöhung des Oxidationsgrades, auf Blauschiefer beschränkt und kann somit nicht demselben Mechanismus zugeschrieben werden. Sie muss vielmehr während eines vermutlich früheren Ereignisses der Metamorphose und Platznahme stattgefunden haben.

Die Sedimente der Bündnerschiefer stellen im Vergleich zu den geringmächtigen Metabasika ein grosses Sr-Reservoir dar. Zirkulierende metamorphe Fluids konnten sowohl den Grünschiefern als auch den Blauschiefern Sr zuführen. Diese Annahme könnte mit Bestimmungen der Rb-Sr-Initials von ausgewählten Proben mit verschiedenen Sr-Gehalten überprüft werden. Es müsste sich dabei ein Trend in Richtung Initials der Sedimente der Bündnerschiefer ergeben.

MINERALCHEMIE

Die Mineralchemismen wurden mit einer ARL-Elektronenmikrosonde analysiert. Zur Standardisierung wurden Standardminerale ähnlicher Zusammensetzung wie die Proben verwendet. Die Analysenwerte wurden mit dem Programm EMMA (ZAF-Korrektur, GUBSER, 1975) korrigiert.

Amphibole

In den Grün- und Blauschiefern der Madriser Linse lassen sich vor allem Na- und Ca-Amphibole mit unbesetzten A-Plätzen beobachten. Eigentliche Barroisite mit gefüllten M_4 - und A-Positionen treten nicht auf. Die von IWASAKI (1963) und COLEMAN und PAPIKE (1968) postulierte Mischungslücke zwischen Ca- und Na-Amphibolen konnte nicht nachgewiesen werden (Fig. 11). Nach BROWN (1974) schliesst sich bei zunehmendem T/P-Verhältnis die bei der echten Blauschieferfazies gefundene Mischungslücke.

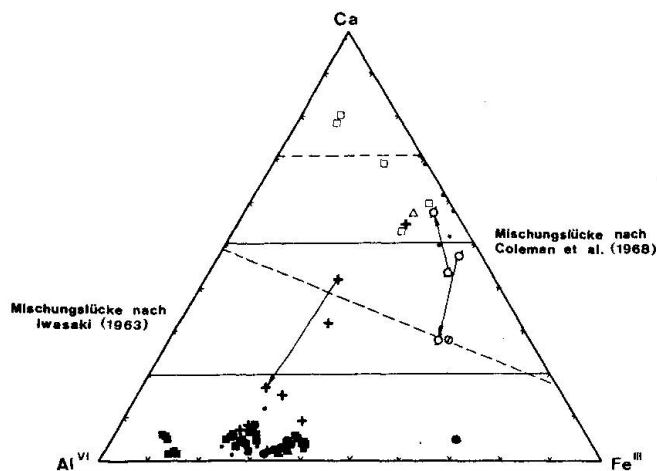


Fig. 11. Tremolit, Glaukophan und Riebeckit, dargestellt als Variation von Ca, Al^{VI} und Fe^{3+} . Pfeile verbinden Kern und Rand eines Kornes. Fe^{3+} als max. berechnet, siehe Text. Für gemessene Fe^{3+} -Werte würden alle Proben näher bei der Linie Al^{VI} -Ca liegen.

Zur Klassifikation der Alkali-amphibole muss das Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis bekannt sein. Dieses Problem konnte weder auf der Mikrosonde, noch nasschemisch, noch mit Mössbauerspektroskopie gelöst werden. Auf der Mikrosonde wird Total-Eisen gemessen. Für die klassische Analyse sowie für die Mössbauerspektroskopie sollten reine und vor allem einschlussfreie Körnerpräparate verwendet werden. Die Mössbaueranalyse erfordert zudem relativ hohe Fe-Gehalte in den Proben. Es wurde versucht, das Problem mit einer rechnerischen Annäherung zu lösen, wobei für die Kationennormberechnungen ein maximaler Fe^{3+} -Wert angenommen wurde (Programm AMPH, BRADY, 1973). Fig. 12 zeigt, dass im Avers sehr glaukophanreiche Crossite sowie Glaukophane auftreten. Die Zusammensetzung der Glaukophane (Fe-arm) ist nicht mit der Gesteinszusammensetzung (Fe_{tot} - und Fe^{3+} -reich) korrelierbar. Alle Amphibole zeigen Einschlüsse von Epidot und Titanit.

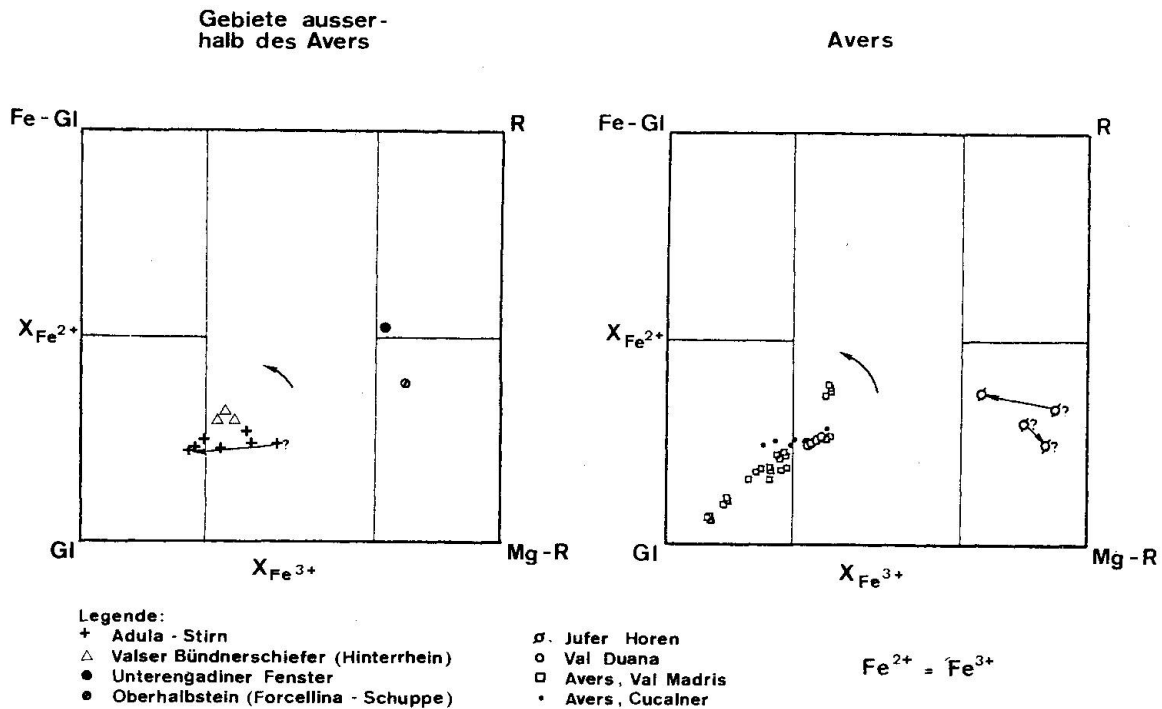


Fig. 12. Eisenvariationsdiagramm zur Klassifikation der Na-Amphibole nach MIYASHIRO (1957): Miyashirofläche. Pfeil: Richtung der Verschiebung der Punkte für genau bestimmtes Fe³⁺.

Chlorit

Die Chlorite entsprechen meistens Fe-armen Ripidolithen. Sie sind homogen und nicht zoniert. Oft treten Einschlüsse von Ilmenit auf. Die Zusammensetzung der Chlorite ist vom Gesteinschemismus abhängig. In Zwickeln und entlang Korngrenzen ist der Chlorit oft in Oxychlorit umgewandelt und zeigt bräunlichen Pleochroismus und stärkere Interferenzfarben.

Epidot

Die Minerale der Epidotgruppe sind meistens zoniert und zeigen einen stark pleochroitischen (Fe-reichen) Kern. Klinozoisit tritt in Grünschiefern nur untergeordnet auf und wird in Glaukophanschiefern fast vollständig von Epidot verdrängt. Nach HOLDAWAY (1972) ist die Zusammensetzung der Epidote von der Sauerstoff-Fugazität und dem Gesamtchemismus abhängig. Bei niedrigem f_{O₂} geht Fe-Epidot in Al-Epidot und schliesslich in Klinozoisit über. Die zonierten Epidote mit Klinozoisiträndern, welche in den Gesteinen der Madriser Linse gefunden werden, sprechen für ein niedriges f_{O₂} während einer späten Metamorphosephase.

Glimmer

In den Metabasika treten vorwiegend phengitische Muskovite auf. Die phengitischen Glimmer sind in der Madriser Linse die einzigen K-führenden Minerale. Koexistierende Phengit/Paragonit-Paare konnten nicht gefunden werden.

Granat

Granat wurde in den Blauschiefern der Madriser Linse nur an drei Stellen beobachtet. Er ist immer zoniert und weist einen Mn-reichen Kern auf:

Kern:	Almandin 53	Spessartin 22	Grossular 25
Rand:	Almandin 64	Spessartin 9	Grossular 27

Nach Hsus Experimenten (1968) nimmt der Mn-Gehalt bei gegebener Temperatur mit zunehmendem f_{O_2} zu. Mit zunehmendem Mn-Gehalt vergrößert sich das Stabilitätsfeld des Almandins gegen niedrigere Temperaturen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Granate der Madriser Linse vor ihrer randlichen Umwandlung in Chlorit von sinkender Sauerstoff-Fugazität oder/und steigender Temperatur beeinflusst wurden.

PHASENBEZIEHUNGEN IN DEN GLAUKOPHAN-FÜHRENDEN
GRÜNSCHIEFERN

Zur Beschreibung der wichtigsten Phasen aus den Glaukophan- und Grünschiefern sind 13 Komponenten notwendig. Durch geeignete Projektionen lässt sich dieses Vielkomponentensystem jedoch stark vereinfachen. Die von BROWN (1974) vorgeschlagene Tetraederprojektion (Fig. 13) wird derjenigen von ERNST (1963) vorgezogen, da sich in dieser Projektion die «Miyashirofläche» der Alkali-amphibolzusammensetzung einzeichnen lässt. In ERNSTS ($Na_2O \cdot R_2O_3$, R_2O_3 , FMO, CaO)-Projektion fallen alle Na-Amphibolzusammensetzungen auf einen Punkt. In Fig. 13 sind einige der Paragenesen der Averser Metabasika eingetragen. Im Schnitt durch die Mg-reiche Seite der Pyramide erkennt man die Beziehung zwischen Na- und Ca-Amphibolen. Da keine Mischungslücke für diese Amphibole gefunden wurde, ist das Feld der Mischkristalle dargestellt (punktiert). Ein hoher Fe^{3+} -Gehalt im Gesteinschemismus führt bei genügend grossem Na-Angebot bevorzugt zur Crossitbildung. Die Paragenese mit Chloritoid

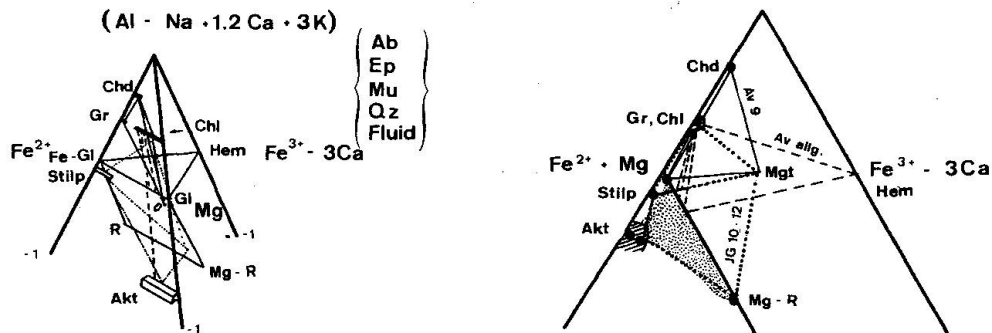


Fig. 13. AFFM-Projektion. Rechts: Schnitt durch die Mg-reiche Seite der Pyramide. Die stabilen Paragenesen für das Avers und die Jufer Horen sind eingetragen. Für Mineralbestände siehe Tabelle 1.

dagegen kann nur in einem relativ Fe³⁺-armen Gestein auftreten. Für die Jufer Proben lässt sich die Phasenbeziehung Akt + Mgt + Chl \rightleftharpoons Stilp + MgR + Chl¹⁾ ableiten. Sie genügt jedoch nicht, um die Entstehung der widersprüchlich zonierten Amphibole (sowohl Akt als auch MgR als Kern bzw. Rand) zu erklären. Bei einer ersten Metamorphosephase wurde wahrscheinlich Mg-Riebeckit gebildet, welcher retrograd randlich (z. T. auch vollständig) in Aktinolith umgewandelt wurde. Während der zweiten Metamorphosephase wurde dann erneut Mg-Riebeckit sowie Stilpnomelan gebildet.

In Anlehnung an das von CHATTERJEE (1971) für die Gesteine der Dora Maira entworfene T-x_{CO2}-Diagramm wurde für die Madriser Linse ein ähnliches Diagramm konstruiert. Das 7-Komponenten-System (SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, H₂O, CO₂) mit den im Madris beobachteten Phasen ist stark degeneriert, weil nur zwei der Na-führenden Phasen – Albit und Glaukophan – auftreten. Die einzige Fest-Fest-Reaktion $66Ab + 11Tr + 6Chl + 14Do \rightleftharpoons 4Kzo + 33Gl + 28Cc + 28Qz$ verbindet die Grünschiefer und die Blauschiefer. Man kann demnach für Grün- und Blauschiefer je ein $\mu_{H_2O}\mu_{CO_2}$ -Netz und folglich, unter

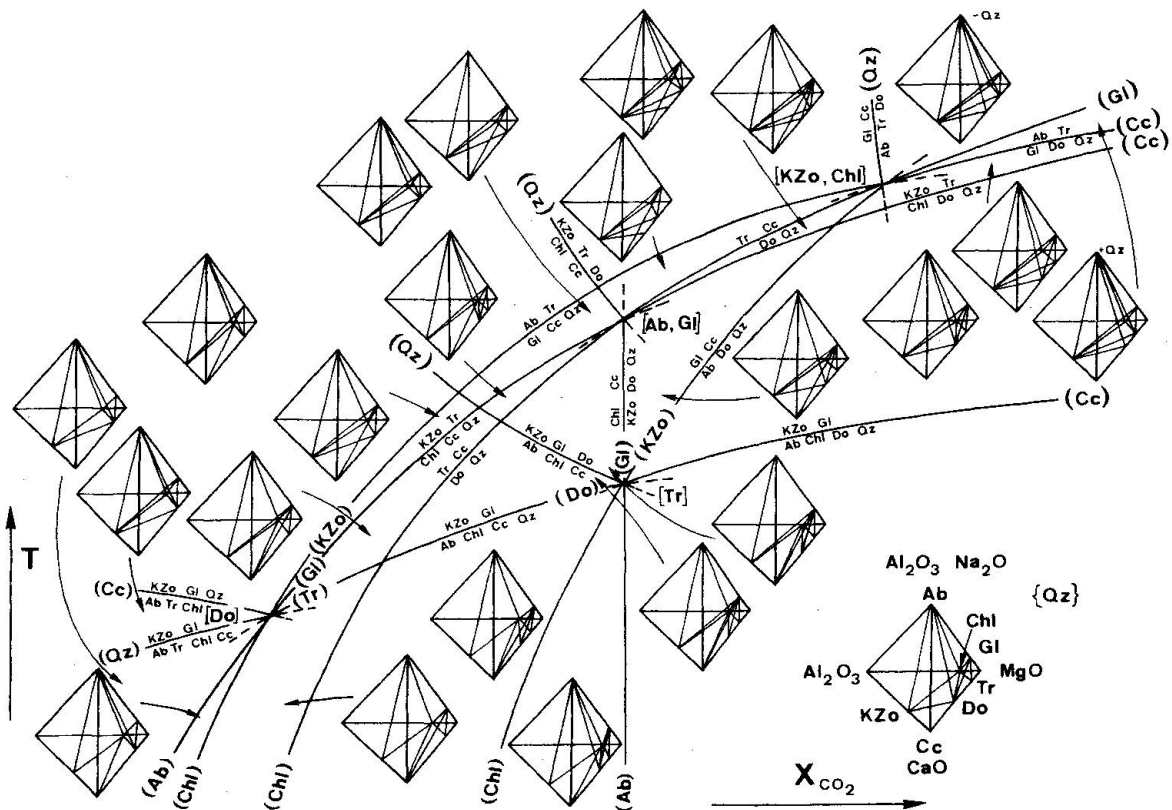


Fig. 14. T-x_{CO2}-Diagramm für die Blauschiefer der Madriser Linse. Erläuterungen siehe Text.

¹⁾ Abkürzungen: Akt: Aktinolith, Jd: Jadeit, Mgt: Magnetit, Stilp: Stilpnomelan, MgR: Magnesoriebeckit, Ab: Albit, Tr: Tremolit, Do: Dolomit, Gl: Glaukophan, Cc: Calcit, Chl: Chlorit, Kzo: Klinozoisit, Qz: Quarz.

Annahme einer sehr H_2O -reichen Fluidzusammensetzung, auch je ein $T-x_{CO_2}$ -Netz entwerfen.

Für die Glaukophan-führenden Metabasika des Avers lässt sich das in Fig. 15 dargestellte $T-x_{CO_2}$ -Diagramm konstruieren. Der Verlauf der Reaktion $5Do + 8Qz + 1H_2O \rightleftharpoons 1Tr + 3Cc + 7CO_2$ wurde von SKIPPEN (1974) bestimmt. Im beschriebenen System ist dies die einzige experimentell untersuchte Reaktion. Für vier weitere Reaktionen, welche auch bei CHATTERJEE (1971) auftreten, wurden die von ihm verwendeten Steigungen und Kurvenverläufe als Orientierungshilfen genommen.

Im dargestellten $T-x_{CO_2}$ -Diagramm (Fig. 14) wird von den Punkten [Do], [Tr], [Kzo, Chl] ein geschlossener Bereich aufgespannt, in welchem Ab abwesend ist. In diesem Bereich bilden die Phasen Gl, Kzo, Cc und Qz eine typische Paragenese, welche sich auch in der Madriser Linse beobachten lässt. Reaktionen, bei denen Glaukophan auftritt, können mangels experimenteller Daten nicht quantitativ erfasst werden. Es ist daher noch nicht möglich, die Lage dieses interessanten Bereiches auf der H_2O -reichen Seite des $T-x_{CO_2}$ -Raumes festzulegen.

DISKUSSION DER ALPINEN METAMORPHOSE

In den untersuchten Blauschiefern des Bündnerlandes lassen sich sowohl Glaukophane und Crossite als auch Magnesioriebeckite nachweisen. Aus den Gebieten der Valser Bündnerschiefer und der nördlichen Tambo-Decke sind nur Crossit und Glaukophan bekannt, während im Oberhalbstein und im Engadiner Fenster Magnesioriebeckit und riebeckitischer Crossit auftreten. Im Avers hingegen finden sich alle Varietäten. Regionale Änderungen der Metamorphose-

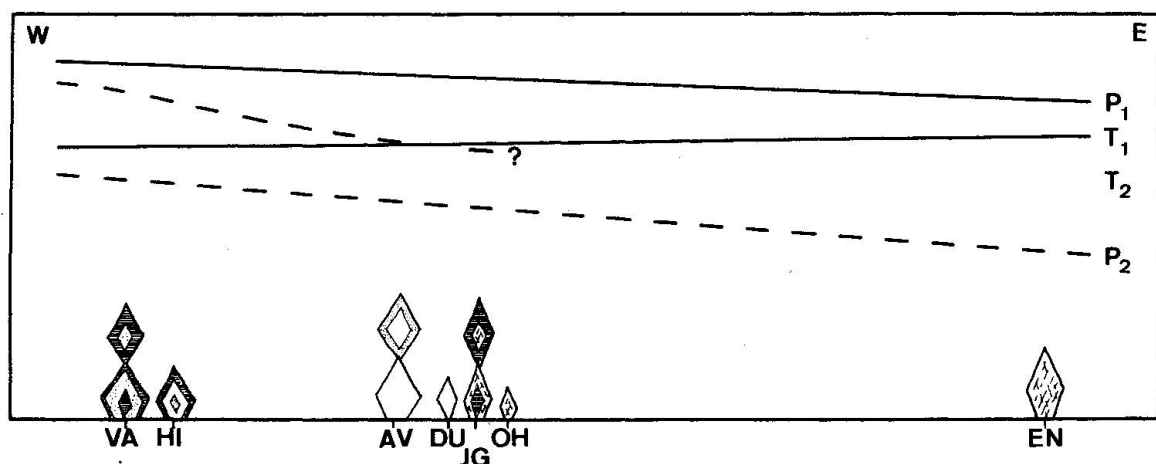


Fig. 15. Schematisches W-E-Profil mit Na-Amphibolzonierungen und schematischen P,T-Bedingungen für die frühalpiner (80–65 m. J., P_1 , T_1) Phase (JÄGER, 1973) und die lepontinische (37 m. J., P_2 , T_2) Phase der alpinen Metamorphose. Horizontale Schraffur: Aktinolith, Tremolit; Punkte: Crossit; leer: Glaukophan; Kreuze: Mg-Riebeckit. VA: Amphibole aus der Stirne der Aduladecke.

bedingungen können am Zonarbau sowie der Zusammensetzung der Amphibole erkannt werden. Fig. 15 zeigt ein Schema, in welchem die Amphibole in einem W-E laufenden Profil gegen die Metamorphosebedingungen der frühalpiner (80–65 my) (JÄGER, 1973) und der lepontinischen (38–36 my) (HUNZIKER, 1969) Metamorphosephasen aufgetragen sind. Nach W. G. ERNST (1960, 1968) kann, je nach Gesteinschemismus, bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen Glaukophan auftreten. Dabei wird Glaukophan mit abnehmendem Druck und/oder zunehmender Temperatur zunehmend instabiler, während Magnesioriebeckit oder (?) Riebeckit als stabile Phasen auftreten (MIYASHIRO, 1957). Der Einfluss der frühalpiner Metamorphosephasen (80–65 my) ergibt ein P, T-Kurvenmuster (P_1, T_1), welches sich mit den Beobachtungen von MIYASHIRO und ERNST deckt. Wie in den Westalpen traten wohl höhere Drucke als während der folgenden lepontinischen Phase auf, aber die Temperaturverteilung war vermutlich gleichmässiger. Der Druck dürfte eine flache Verteilung aufgewiesen haben, und die Temperaturen nahmen gegen Osten etwas zu (JÄGER, 1973). In den Metabasika des Avers tritt nur reiner Albit ($An < 9$) auf. Jadeitrelikte oder Pseudomorphosen nach Jadeit wurden nicht beobachtet, obwohl in den Gesteinen der Suretta-Decke noch Relikte präalpiner Hochdruckphasen nachgewiesen werden konnten, welche durch die frühalpine und lepontinische Metamorphosephasen überprägt, aber nicht vollständig ausgelöscht wurden. Die P, T-Bedingungen für den Ablauf der Reaktionen Albit \rightleftharpoons Jadeit + Quarz wurden im Gebiet des Avers nicht erreicht. Nach NEWTON und SMITH (1967) kann der Übergang $Ab_{ss} \rightleftharpoons Jd_{ss} + Qz$ im unreinen System im Temperaturbereich zwischen 300–400° C unterhalb 7 kb ablaufen. Im Westen (Tambo-Decke) treten Glaukophan und Aegirinaugit (? Jd_{ss}) als Relikte der frühalpiner Phase auf, was auf höhere Drucke als im Avers und weiter östlich davon schliessen lässt.

Betrachtet man die schematischen P- und T-Kurven für die lepontinische Phase (P_2, T_2), so stehen die Bedingungen dieser Metamorphosephase, verglichen mit den Alkalamphibolzusammensetzungen, im Widerspruch zu den von MIYASHIRO (1957) und ERNST (1960, 1968) postulierten Bildungsbedingungen. Die Druckverteilungskurve ist wahrscheinlich flach und nimmt gegen Osten ab; mit Drucken um 4–5 kb im Gebiet des Misox (THOMPSON, 1976) und ca. 2–3 kb im Oberhalbstein (CORNELIUS, 1935/1950; DIETRICH, 1969). Die Temperaturverteilung dagegen muss einen steilen Kurvenverlauf aufgewiesen haben: über 500° C für das Misox (THOMPSON, 1976) und um 300–400° C im Gebiet des Avers (Antigorit und Talk ohne Forsterit oder Chrysotil; nach EVANS et al., 1976) und Oberhalbstein. Die Temperaturen lagen während der lepontinischen Phase in Gebieten mit Glaukophan höher als in solchen mit Mg-Riebeckit, was zur Bildung von aktinolithischen Reaktionsrändern um Glaukophan und Crossit führte.

Das Bild der Alkalamphibolverteilung stimmt mit den Bedingungen der frühalpiner Phase überein. Die lepontinische Phase beeinflusste die westlichen

Gebiete und überprägte die während der frühalpiner Phase gebildeten Na-Amphibole. Im Gebiet des Avers und der Jufer Horen müssen die Temperaturbedingungen während beider Metamorphosephasen ähnlich gewesen sein. Dies drückt sich in den kaum oder nicht zonierten Glaukophanen der Madriser Linse und in den widersprüchlich zonierten Mg-Riebeckiten der Jufer Horen aus. Weiter im Osten nimmt der Einfluss der lepontinischen Phase ab, und damit verschwinden auch die zonierten Alkali-amphibole.

ZUSAMMENFASSUNG

Die chemische Untersuchung der Metabasika innerhalb der mesozoischen Bündnerschiefer Graubündens lässt erkennen, dass es sich dabei ursprünglich um tuffogene, tholeiitische bis alkalibasaltische Gesteine handelt.

Die Glaukophan-führenden Lagen mit erhöhten Totaleisen- und Fe^{3+} -gehalten können als ehemalige submarine Verwitterungshorizonte interpretiert werden. Die Erhöhung der Sr-Gehalte hingegen wird einem Metamorphoseereignis zugeschrieben.

Petrographische und mineralchemische Untersuchungen zeigen, dass bei geeignetem Gesteinschemismus in der oberen Grünschieferfazies (Chloritoid) bereits relativ reine Glaukophane gebildet werden können, denn es sind in den untersuchten Gebieten nirgends Relikte einer echten Blauschiefermetamorphose (hoch P, tief T) gefunden worden. Petrologische Betrachtungen lassen vermuten, dass die in der Madriser Linse beobachteten Glaukophanparagenesen nur in einem eng begrenzten, H_2O -reichen, quantitativ vorläufig nicht fassbaren T- xCO_2 -Bereich auftreten können.

Verdankungen

Die vorliegende Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.497-0.75) ermöglicht. Ich danke den Herren F. Corfu, V. Dietrich und V. Trommsdorff für ihre Unterstützung sowie J. Hunziker für anregende Diskussionen.

Literaturverzeichnis

- ASTM (1964): American Society for Testing Minerals to the Powder Diffraction File. Philadelphia.
- BRADY, J. (1973): Programm «Amphiboles». Computerbibliothek Petrographie ETHZ.
- BROWN, E. H. (1974): Comparison of the mineralogy and phase relations of blueschists from the Nord Cascades, Washington, and greenschists from Otago, New Zealand. Bull. geol. Soc. America 85, 333-344.
- CHATTERJEE, N. D. (1971): Phase equilibria in the Alpine metamorphic Rocks of the environs of the Dora-Maira-Massif, Western Italian Alps. Part II. N. Jb. Mineral. Abh. 114, 211-245.

- COLEMAN, R. G. and D. E. LEE (1963): Glaucophane bearing metamorphic rock types of the Cazadero Area, California. *J. Petrol.* 4, 260–301.
- COLEMAN, R. G. and J. J. PAPIKE (1968): Alkali amphiboles from the blueschists of Cazadero, California. *J. Petrol.* 9, 105–122.
- CORNELIUS, H. P. (1935): Geologie der Err-Julier-Gruppe. Teil I, Das Baumaterial. *Beitr. geol. Karte Schweiz* 70.
- (1950): Geologie der Err-Julier-Gruppe. Teil II, Der Gebirgsbau. *Beitr. geol. Karte Schweiz* 70.
- DIETRICH, V. (1969): Die Ophiolithe des Oberhalbsteins (Graubünden) und das Ophiolithmaterial der ostschweizerischen Molasseablagerungen, ein petrographischer Vergleich. *Europ. Hochschulschr.* 17/1. Lang & Co., Bern.
- DIETRICH, V., E. NISBET, R. OBERHÄNSLI und P. WALPEN (1977): Röntgenfluoreszenzanalyse der Silikatgesteine (Haupt- und Spurenelementanalytik). Institut für Kristallographie und Petrographie ETH-Zürich. Internes Handbuch und Computerprogramme.
- ERNST, W. G. (1960): Stability relations of Mg-riebeckite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 19, 10–40.
- (1963): Petrogenesis of glaucophane schists. *J. Petrol.* 4, 1–30.
- (1968): Amphiboles. Springer, New York.
- EVANS, B. W., W. JOHANNES, H. OTERDOOM and V. TROMMSDORFF (1976): Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 56, 79–93.
- GANSSER, A. (1937): Der Nordrand der Tambodecke. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 17, 291–523.
- GARRELS, R. M. and F. T. MACKENZIE (1971): Evolution of sedimentary rocks. Norton (N. Y.).
- GUBSER, R. (1975): Programm «EMMA». Computerbibliothek Petrographie ETHZ.
- HEIM, ALB. und C. SCHMIDT (1891): Geologie der Hochalpen zwischen Reuss und Rhein, mit einem Anhang von petrographischen Beiträgen von Carl Schmidt. *Beitr. geol. Karte Schweiz* 25.
- HEUGEL, W. (1975): Die Geologie des Piz Mundin. Diplomarbeit, Mineralog. Institut Universität Bern (Manuskript).
- HOLDAWAY, M. J. (1972): Thermal stability of Al-Fe-epidote, as a function of f_{O_2} and Fe-content. *Contr. Mineral. Petrol.* 37, 307–340.
- HSU, L. C. (1968): Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H-. A model of garnet equilibria. *J. Petrol.* 9, 40–83.
- HUNZIKER, J. C. (1969): Rb-Sr-Altersbestimmung aus den Walliser Alpen. Hellglimmer- und Gesamtgesteinsalterswerte. *Eclogae Helv.* 62/2, 527–542.
- IWASAKI, M. (1963): Metamorphic rocks of the Kôtu Bizan Area, Eastern Shikoku. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo* II/15, 1–90.
- JAEGGER, E. (1973): Die alpine Orogenese im Lichte der radiometrischen Altersbestimmungen. *Eclogae geol. Helv.* 66, 11–21.
- KUNO, H. (1960): High alumina basalts. *J. Petrol.* 1, 121–145.
- KUNO, H., K. YAMASAKI, C. IIDA and K. NAGASHIMA (1957): Differentiation of Hawaiian Magmas. *Jap. J. Geol. Geogr.* 28/4, 179–218.
- MIYASHIRO, A. (1957): The chemistry, optics and genesis of the alkali amphiboles. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo* II/11, 57–83.
- MIYASHIRO, A., F. SHIDO and M. EWING (1971): Metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge near 24° and 30° N. *Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* 268, 589–603.
- NABHOLZ, W. (1945): Geologie der Bündnerschiefer zwischen Rheinwald, Valsler- und Safiental. *Eclogae geol. Helv.* 38, 1–119.

- NEWTON, R. C. and J. V. SMITH (1967): Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the earth. *J. Geology* 75, 268–286.
- NIGGLI, E. und C. NIGGLI (1965): Karten der Verbreitung einiger Mineralien der alpidischen Metamorphose in den Schweizer Alpen. *Eclogae geol. Helv.* 58, 335–368.
- OBERHÄNSLI, R. (1977): Natriumamphibol-führende metamorphe basische Gesteine aus den Bündnerschiefern Graubündens. Diss. ETH-Zürich.
- PEARCE, J. A. and J. R. CANN (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. *Earth and Planetary Sci. Letters* 19, 290–300.
- SKIPPEN, G. (1974): An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous Dolomitic marble. *Amer. J. Sci.* 274, 487–509.
- STAUB, R. (1920): Über ein neues Vorkommen von Glaukophangesteinen in Graubünden. *Eclogae geol. Helv.* 16, 26–28.
- (1920): Über ein Glaukophangestein aus dem Avers. *Eclogae geol. Helv.* 16, 217–219.
- THOMPSON, P. H. (1976): Isograd patterns and pressure-temperature distributions during regional metamorphism. *Contr. Mineral. Petrol.* 57, 277–295.
- ZWART, H. J. (1973): Metamorphic map of the Alps, 1 : 100 000. UNESCO, Paris.

Manuskript eingegangen am 6. Juni 1978.