

**DIE BILDUNG VON MANASSEIT AUS SPINELL IN KONTAKTMETAMORPHEN MARMOREN
VOM CIMA DI MINERA (LOMABARDEI, ITALIEN)**

von

Sonja Klausner, Peter Tropper & Reinhard Kaindl

Institut für Mineralogie und Petrographie
Fakultät für Geo- und Atmosphärenwissenschaften
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Österreich

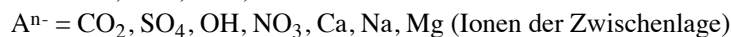
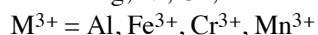
Zusammenfassung

In den kontaktmetamorphen Marmoren der Cima di Miniera (Lombardei, Italien) tritt die Paragenese Spinell + Forsterit + Kalzit auf. Im Zuge retrograder Fluid-Gesteinswechselwirkung kommt es zur Umwandlung von Spinell in ein feinkörniges Mineral. Mittels Ramanspektroskopie konnte das Mineral Manasseit, ein layered double hydroxide (LDH), in den Spinellpseudomorphosen nachgewiesen werden. Eine mögliche Bildungsreaktion von Manasseit lautet: Dolomit + Spinell + H₂O = Kalzit + Manasseit + CO₂; 3 CaMg(CO₃)₂ + MgAl₂O₄ + 9 H₂O = 3 CaCO₃ + Mg₄Al₂(CO₃)(OH)₁₂ * 3 H₂O + 2 CO₂. Die Bildung von Manasseit ist kompatibel mit dem späten Auftreten von Prehnit und Pumpellyit und retrograd gebildetem Andradit im Cima di Miniera Skarn bei P-T Bedingungen von 0.2-0.3 GPa und 200-350°C.

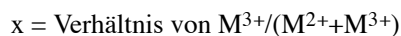
Einleitung

Im Zuge der Bearbeitung der oligozänen (ca. 32-28 Ma) Skarnbildung an der Cima di Miniera durch KLAUSNER (2010) wurden auch feinkörnige Alterationsprodukte in den angrenzenden, kontaktmetamorphen Marmoren mittels Mikro-Ramanspektroskopie untersucht. Eines dieser niedrig-gradigen Alterationsprodukte ist das seltene Mineral Manasseit, welches bereits aus Salzlagerstätten (DRITS et al., 1987) bzw. niedriggradigen Umwandlungen von Mg-reichen Skarnen (JANAKIEVA et al., 2007) beschrieben wurde.

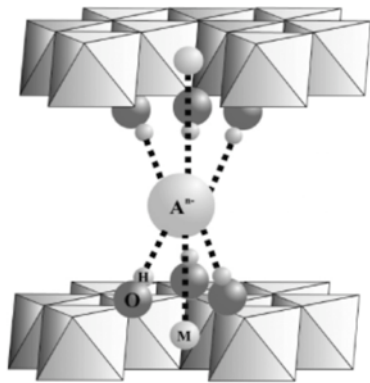
Manasseit gehört zu der Gruppe der layered double hydroxides (LDH). Die allgemeine Formel der LDHs nach DRITS et al. (1987) lautet $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n})^* mH_2O$, wobei folgende Kationen und Anionen auf den Gitterplätzen auftreten können:



m = Gehalt an Wasser in der Zwischenlage



Zu den verbreitetsten LDHs zählt die Hydrotalkit-Gruppe mit den Mineralen Pyroaurit, Hydrotalkit und Manasseit. Die Struktur der LDHs leitet sich von der von Brucit ($Mg(OH)_2$) ab, wobei Mg durch Al oder Fe^{3+} ersetzt wird und wird daher von $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2$ Lagen gebildet. Um das Ladungsgleichgewicht herzustellen werden Anionen wie z.B. CO_3^{2-} in den Zwischenlagen eingebaut. Die LDHs variieren in der Stapelungsabfolge der Schichten. Es können homogene und heterogene Zwischenlagenchemismen und submikroskopische Verwachsung von Polytypen auftreten (DRITS et al., 1987). Die Zwischenschichten können auch Kationen beinhalten. Die



LDHs zeigen einen stark variablen Chemismus. Das Stabilitätslimit der LDHs liegt bei maximal $300^\circ C$, was den Temperaturbedingungen der Zeolithfazies entspricht (JANAKIEVA et al., 2007).

Manasseit besitzt die allgemeine chemische Formel $Mg_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ und baut formelgemäß in den Zwischenlagen nur CO_3 ein (DRITS et al., 1987).

Abb. 1

Die Struktur eines LDH-Mineral. A = Anion der Zwischenlage, O = Sauerstoff, H = Wasserstoff, $M[6]$ = zwei- oder dreiwertiges Kation (BRAVO-SUÁREZ et al., 2004).

Geologischer Überblick

Die untersuchten Skarne und kontaktmetamorphen Marmore liegen im Talschluss des Val Zebro. Das Val Zebro liegt in Italien, gehört zur Provinz Sondrio/Lombardei und ist Teil des Nationalparks Stifser Joch. Die Cima di Miniera ist Teil eines Gebirgskammes der sich in etwa auf einer direkten Linie zwischen Ortler und Cevedale erstreckt, ca. 1 km östlich der Quinto Alpini Hütte des italienischen Alpenvereines. Geologisch gehört die Cima di Miniera zum Ortler-Campo Kristallin.

Das Ortler-Campo Kristallin wird nach MAIR et al. (2003) in drei tektonometamorphe Einheiten unterteilt: 1.) die liegende Laaser Einheit, 2.) die mittlere Pejo Einheit und 3.) die hangende Zebro Schuppenzone. Die Laaser Einheit als unterste Einheit wird gebildet aus einer Wechsellagerung von stark mylonitisierten Glimmerschiefern, Paragneisen, Amphiboliten und Marmoren, mit Einschaltungen von Orthogneisen. Die Pejo Einheit besteht aus Glimmerschiefern mit Einschaltungen von Amphiboliten, Marmoren und Orthogneisen. Die Zebro Schuppenzone wird aus Quarzphylliten mit Einlagerungen von Chloritschiefern und Quarziten aufgebaut. In der Laaser Einheit finden sich permische Intrusionen (Marteller Granit) und in der Zebro Schuppenzone oligozäne Gänge. In der Pejo Einheit hingegen treten sowohl permische als auch oligozäne Gänge auf. Die Zebro Schuppenzone wird allochton von der Ortler Decke überlagert. Diese permotriassischen Sedimente können als südliche Fortsetzung der Engadiner Dolomiten gesehen werden. Sie bestehen aus einer Abfolge bis ins Turon. Mächtigstes Schichtglied ist der Hauptdolomit (MAIR et al., 2007). Einschaltungen von dünngebankten Karbonaten mit mergeligen Zwischenlagen im Hauptdolomit werden lokal als die Thurwieser Schichten bezeichnet. Diese sind aufgrund entsprechender Fossilienfunde stratigrafisch den Seefelder Schichten zuzuordnen (DÖSSEGER et al., 1982). Die Thurwieser Schichten bilden den gesamten Gipfelbereich der Cima di Miniera.

Entlang des ca. 700 km langen periadriatischen Störungssystemes kam es im Mittleren Oligozän (32-28 Ma) zum Eindringen zahlreicher Plutone. Der Aufstieg der Intrusionen erfolgte direkt am Lineament oder in einem 20-50 km breiten Streifen dazu. Zu diesen Intrusionen unterschiedlicher Größe zählen u.a. der Adamello-Pluton oder der Königspitz-Pluton. Der Aufstieg erfolgte postkollisional entlang altalpiner und eozäner Störungszonen in einer von Extension und Transpression geprägten tektonischen Phase. Neuerliche Kompressionstektonik im Miozän beendete das Aufdringen von Magma (MAIR, 1998). Im Bereich der Ortler Decke kam es daher im Oligozän zu einer teils massiven Skarnbildung (MAIR, 1998).

Arbeitsmethoden

Die Messungen erfolgten am Ramanspektrometer des Typs LabRAM-HR800 (HORIBA JOBIN-YVON™) am Institut für Mineralogie und Petrografie der Universität Innsbruck. Verwendet wurde ein He-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm (rotes Licht) und ein Ar⁺-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 515 nm (grünes Licht). Als Vergleich dienten die Standards der RRUFF™ Project Datenbank (DOWNS et al., 2006).

Die mikrosondenanalytischen Messungen wurden am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Innsbruck mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs JEOL-JXA 8100 SUPERPROBE durchgeführt. Die Messbedingungen waren 15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Probenstrom. Die Messzeit betrug 20 Sekunden (Peak) plus 10 Sekunden (Background) pro Element. Als Standards dienten natürliche und synthetische Minerale.

Petrographie

Die Hauptparagenese Spinel + Forsterit + Kalzit wurde während des Höhepunkts der Kontaktmetamorphose in den Marmoren der Thurwieser Schichten gebildet. Die Spinelle des kontaktmetamorphen Marmors sind zoniert oder unzoniert, hypidio- bis idiomorph ausgebildet. Im Zuge der anschließenden retrograden Entwicklung wurde Spinell umgewandelt und kam es zur Bildung der Minerale: Serpentin + Chlorit + Clintonit + LDH.

Es gibt zwei koexistierende retrograde Paragenesen:

1. Chlorit + Serpentin + LDH (+ Kalzit)
2. Clintonit + Serpentin

Bei der retrograden Entwicklung lassen sich zwei Stadien feststellen, ein älteres Stadium in dem durch Infiltration eines wasserreichen Fluides in das Gestein es zur Bildung der retrograden Phasen Chlorit, Serpentin und Clintonit kam. Im jüngeren, retrograden Stadium zerfallen die Spinelle anschließend zu einem feinkörnigen Gemenge, welches sich unter dem Mikroskop nicht mehr auflösen läßt, so dass Backscattered electron (BSE) Bilder zur Auflösung der Texturen notwendig sind (Abb. 2, 3).

Mineralchemie

Die Spinelle des kontaktmetamorphen Marmors sind zoniert oder unzoniert, hypidio- bis idiomorph ausgebildet. Sie enthalten meist kein Cr und wenn, dann ist der Gehalt an Cr₂O₃ < 0.05 Gew.%. Im BSE-Bild erkennt man eine fleckige Zonierung einiger alterierter Spinelle.

Diese ist am deutlichsten um eingeschlossene Magnetitkörner ausgebildet und auf die Substitution von $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$ zurückzuführen (Abb.4). Die Normierung der Spinelle erfolgte mit dem Programm NORM (ULMER, 1993, schriftliche Mitteilung) auf der Basis von 3 Kationen und 8 Ladungen (Tab. 1).

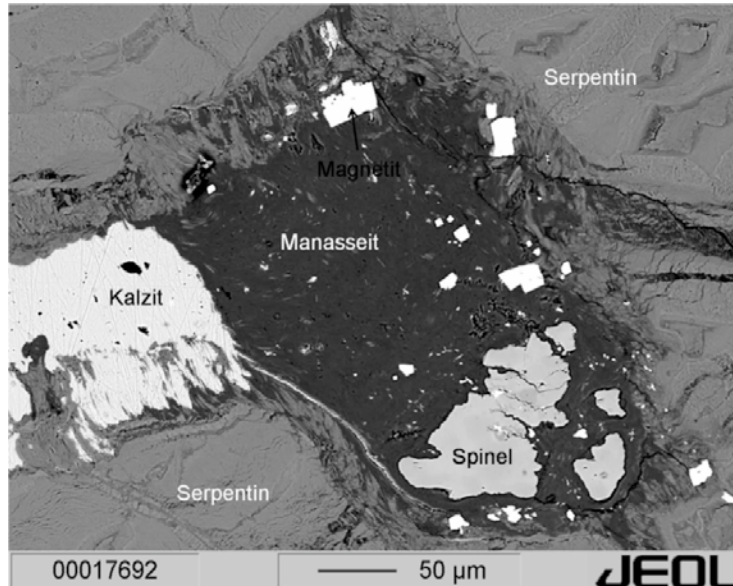


Abb. 2

BSE Bild von Spinel der pseudomorph von Manasseit ersetzt wird. Manasseit ist randlich mit Serpentin verwachsen. Als Einschlüsse in Manasseit finden sich Magnetit und Spinel [Probe SK96].

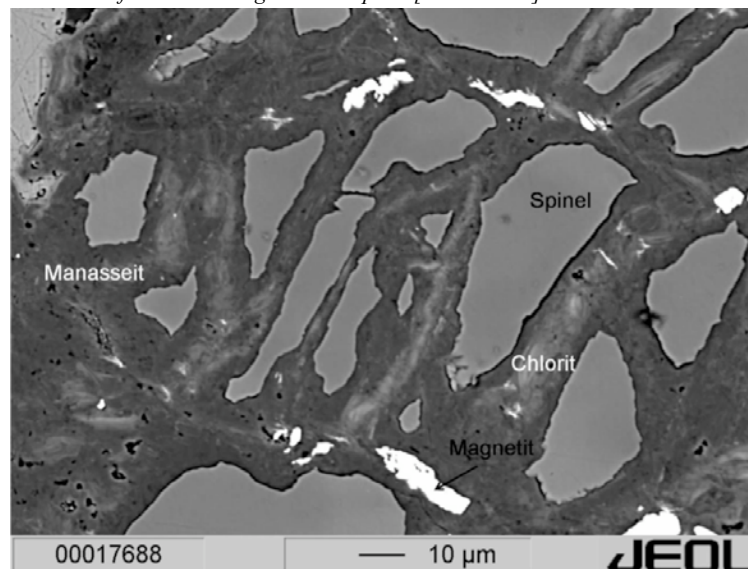


Abb. 3

BSE Bild eines Ausschnitts in dem Manasseit, Chlorit und Magnetit als Alterationsprodukt von Spinel auftreten. Chlorit und Manasseit sind z.T. feinkörnig miteinander verwachsen [Probe SK96].

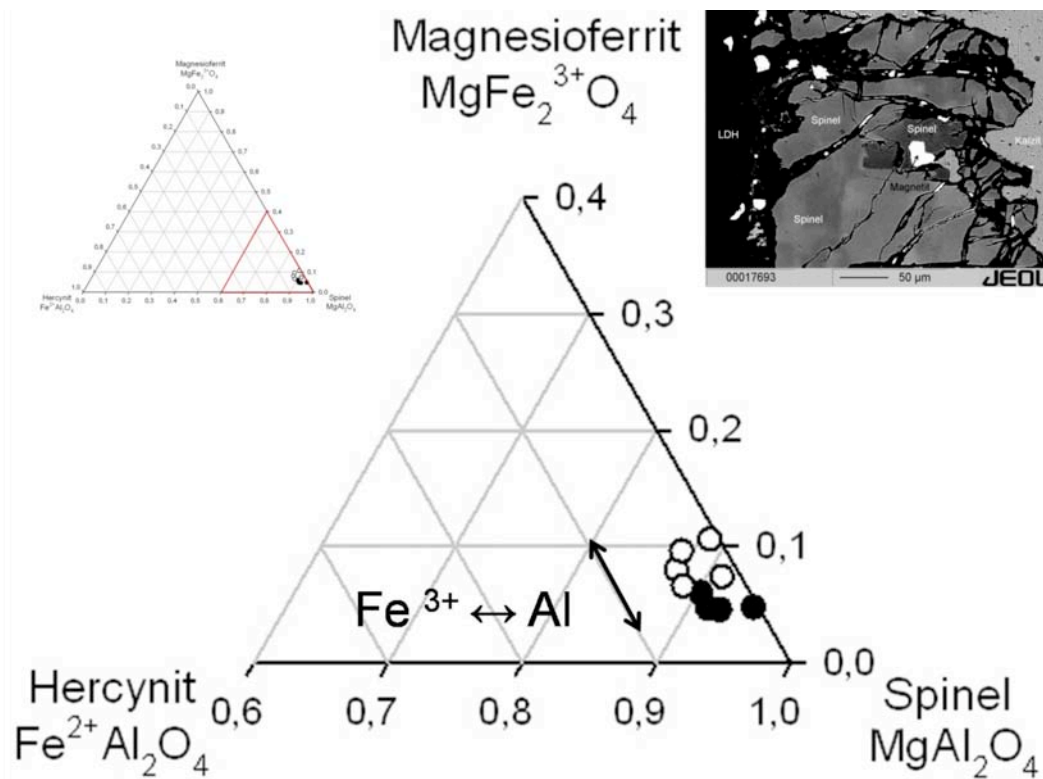
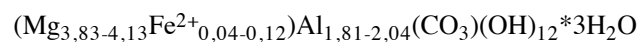


Abb. 4

Graphische Darstellung der Spinellzusammensetzungen im ternären System Magnesioferrit ($MgFe_2^{3+}O_4$) – Hercynit ($Fe^{2+}Al_2O_4$) – Spinel ($MgAl_2O_4$). Die schwarzen Punkte repräsentieren die Kerne und die offenen Symbole die Ränder. Die Variationen erfolgt entlang des Vektors $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$ [Probe SK96].

Die Manasseitanalysen wurden mit dem Programm NORM (ULMER, 1993, schriftliche Mitteilung) auf der Basis von 6 Kationen berechnet. Für Manasseit in den untersuchten Proben kann, basierend auf der Arbeit von DRITS et al. (1987), folgende Formel angegeben werden (Tab. 2):



Es wurden hier nur Mg, Fe^{2+} und Al berücksichtigt und andere Kationen wie z.B. Si, Ca etc. in der Angabe dieser Mineralformel bewusst vernachlässigt, da anhand der chemischen Mikrosondenanalyse keine eindeutige Aussage über ihre Position in der Mineralstruktur gemacht werden konnte. Auffallend ist der ZnO-Gehalt von bis zu 0.15 Gew.%. DRITS et al. (1987) beschreiben Proben von Manasseit und manasseit-ähnlichen Mineralen mit einem SiO_2 Gehalt von bis zu 10.06 Gew.%. In den Messungen dieser Untersuchung wurden maximale SiO_2 Gehalte von 1.13 Gew. SiO_2 gemessen (Tab. 2).

	dunkel	hell	mittel	dunkel	mittel	hell
SiO ₂	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.
TiO ₂	n.d.	0.18	0.15	0.03	0.08	0.16
Al ₂ O ₃	66.57	59.29	62.68	66.24	63.32	61.41
Fe ₂ O ₃	5.29	11.07	7.95	5.13	7.33	10.57
FeO	0.22	0.70	1.00	1.57	2.54	2.00
MnO	0.02	0.10	0.10	0.02	0.10	0.08
ZnO	0.81	0.51	0.41	0.70	0.68	0.61
MgO	27.07	25.69	26.07	26.15	25.14	25.48
CaO	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
Na ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.04
K ₂ O	0.02	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.
Total	100.03	97.56	98.41	99.90	99.22	100.38
Si	<0.001	n.d.	<0.001	n.d.	<0.001	n.d.
Ti	n.d.	0.004	0.003	0.001	0.002	0.003
Al	1.904	1.781	1.845	1.906	1.859	1.798
Fe ³⁺	0.097	0.212	0.149	0.094	0.137	0.198
Fe ²⁺	0.004	0.015	0.021	0.032	0.053	0.042
Mn	<0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
Zn	0.015	0.010	0.008	0.013	0.013	0.011
Mg	0.979	0.976	0.970	0.952	0.934	0.944
Ca	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	0.001
Na	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	0.002
K	0.001	n.d.	n.d.	<0.001	n.d.	n.d.
Σ Kationen	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
MgAl ₂ O ₄	0.954	0.886	0.910	0.928	0.886	0.869
FeAl ₂ O ₄	0.004	0.007	0.014	0.030	0.047	0.033
MnAl ₂ O ₄	n.c.	0.002	0.002	n.c.	0.002	0.002
MgFe ₂ O ₄	0.048	0.106	0.074	0.046	0.066	0.096
FeFe ₂ O ₄	n.c.	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004
Fe ₂ TiO ₄	0.000	0.004	0.003	0.000	0.002	0.003
Zn-Spinel	0.014	0.010	0.008	0.013	0.013	0.011

Tabelle 1

Repräsentative Mikrosondenanalysen von Spinell aus Probe SK96

n.d.: not detected; n.c.: not calculated; Fe³⁺ wurde über den Ladungsausgleich berechnet.

SiO ₂	0.75	3.23	0.25	0.51	1.13
TiO ₂	n.d.	0.04	0.01	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	20.30	18.92	21.24	19.86	20.15
FeO	1.05	0.74	1.88	0.64	0.92
MnO	0.07	0.01	0.05	0.02	0.04
MgO	32.59	34.10	31.48	34.94	33.01
CaO	0.03	0.01	0.04	0.05	0.04
Na ₂ O	n.d.	n.d.	0.01	0.02	0.02
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01
ZnO	0.01	0.11	0.12	0.15	0.15
Total	54.79	57.15	55.09	56.18	55.47
Al	1.956	1.814	2.043	1.847	1.933
Fe ²⁺	0.072	0.050	0.128	0.042	0.062
Mg	3.972	4.136	3.829	4.110	4.005
Σ Kationen	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

Tabelle 2

Repräsentative Mikrosondenanalysen von Manasseit aus Probe SK96.

n.d.: not detected.

Ramanspektroskopie

FROST & REDDY (2006) führten bereits ramanspektroskopische Untersuchungen von Manasseit durch. Die intensivsten Ramanbanden im Bereich zwischen 200 und 1300 Wellenzahlen liegen bei 302, 396, 556, 696 und 1062 cm^{-1} . Diese Peakpositionen stimmen mit den gemessenen Positionen des Manasseits in Probe SK96 genau überein, Manasseit konnte daher mittels ramanspektroskopischer Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 5).

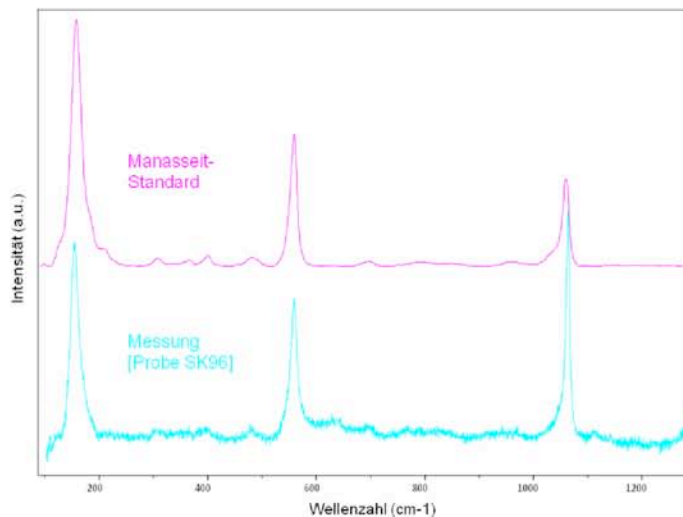
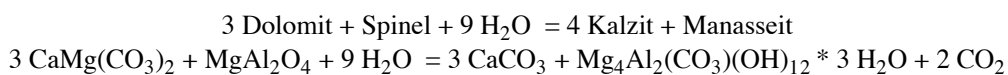


Abb. 5
Untergrund-korrigiertes Raman-spektrum des gemessenen Alterationsproduktes von Spinel (unteres Spektrum) aus der Probe SK96 im Vergleich mit einem Manasseit Standard Spektrum (oberes Spektrum) aus der RRUFF™ Datenbank (DOWNS et al., 2006).

Diskussion

Die spätmagmatische, wasserreiche Fluidaktivität führte zu einer teils massiven Alteration der Gesteine. Es kam zur Bildung von retrograden Phasen wie Chlorit, Serpentin, Clintonit, Prehnit, Pumpellyit und Hydrograndit. Das koexistierende Auftreten von Prehnit und Pumpellyit definiert nach FREY et al. (1991) einen P-T-Bereich von 200-270°C und 0.2-0.3 GPa. Retrograd gebildeter Andradit ist in Gegenwart eines wasserreichen Fluids bei einem Druck von 0.2 GPa bis zu einer Temperatur zwischen 250-350°C stabil (BRUCE & LIOU, 1978). Im Zuge dieser Überprägung konnte in den kontaktmetamorphen Marmoren als Alterationsprodukt von Spinel neben Chlorit der Manasseit, ein Mineral der Gruppe der layered double hydroxide (LDHs), nachgewiesen werden. Eine mögliche Bildungsreaktion von Manasseit lautet daher:



Die Bildung von Manasseit ist kompatibel mit dem späten Auftreten von Prehnit und Pumpellyit und retrograd gebildetem Andradit im Skarn im Zuge der retrograden Hydratisierung im Skarn bei P-T Bedingungen von 0.2-0.3 GPa und 200-350°C. Diese niedrig-gradigen P-T Bedingungen stimmen auch mit der Beschreibung von Manasseit aus sedimentären, niedrig-metamorphen Salzlagerstätten von DRITS et al. (1987), bzw. als späte retrograde Bildung in Skarnen aus der Lagerstätte Krumovo (JANAKIEVA et al., 2007) überein.

Literatur

- BRAVO-SUAREZ, J., PAEZ-MOZO, E. A. & OYAMA, S. T. (2004): Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: application to the study of their anion exchange characteristics. – *Quimica Nova*, 27, 4.
- BRUCE, E.T. & JUHN, G.L. (1978) The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids. – *American Mineralogist*, 63, 378-393.
- DÖSSEGGER, R. FURRER, H. & MÜLLER, W. H. (1982): Die Sedimentserien der Engadiner Dolomiten und ihre lithostratigraphische Gliederung. Teil 2. – *Eclogae Geologicae Helveticae*, 75, 303-330.
- DOWNES, R.T. (2006): The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. – Program and abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13.
- DRITS, V.A., SOKOLOVA, T. N., SOKOLOVA, G. V. & CHERASKIN, V. I. (1987): New members of the hydrotalcite-manasseite group. – *Clays and Clay Minerals*, 35, 401-417.
- FREY, M., DE CAPITANI, C. & LIOU, J. G. (1991): A new petrogenetic grid for low grade metabasites. – *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 497-509.
- FROST, R. L. & REDDY, B. J. (2006): Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite. – *Spectrochimica Acta*, 65, 553-559.
- JANAKIEVA, Z., NACHEV, C. & YANAKIEVA, D. (2007): Pyraurite, hydrotalcite and manasseite from Krumovo deposit – new minerals for Bulgaria. – *Geosciences 2007*, Bulgarian Geological Society Conference, 13.-14.12.2007, 68-69.
- KLAUSNER, S. (2010): Petrologische und experimentelle Untersuchungen der Kontaktmetamorphose und Skarabildung an der Cima die Miniera. – Unveröffentlichte Diplomarbeit Universität Innsbruck 116 S.
- MAIR, V. (1998): Petrologie, Geologie und Tektonik des Königspitzplutons und seiner Rahmengesteine (Nationalpark Stilfserjoch, Italien). – Unveröffentlichte Dissertation Universität Innsbruck 184 S.
- MAIR, V., NOCKER, C. & TROPPEL, P. (2007): Das Ortler-Campo-Kristallin in Südtirol. – *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 153, 219-242.
- MAIR, V., TROPPEL, P. & PIBER, A. (2003): The metamorphic evolution of the Ortler Crystalline. – *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148, 218-219.

received: 26.03.2011

accepted: 08.04.2011