© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Die Gase im Magma.

Von **Paul Niggli.**

Mit 9 Textfiguren.

Die Heranziehung physikalisch-chemischer Theorien zu genetischen Studien in der Gesteinskunde bedeutet nicht die Ausbildung eines neuen Zweiges der Petrologie, sondern bloss eine wissenschaftliche Vertiefung der Deutungsversuche. Von den drei Gesteinsklassen der Eruptiva, Sedimente und kristallinen Schiefer, sind es insbesondere die beiden letzten, auf die die Probleme der theoretischen Chemie die unmittelbarste Anwendung finden konnten. Männer wie J. H. van't Hoff, F. Rinne, E. H. Boecke einerseits, U. Grubenmann, F. Becke, Ch. R. van Hise, V. M. Goldschmidt anderseits machten die Bahn frei.

Die Eruptivgesteine, deren Entstehung aus dem Magma, jenem geheimnisvollen feuerflüssigen Medium, von jeher das größte Interesse wachgerufen hat, boten vorerst einer physikalisch-chemischen Behandlungsweise merkliche Schwierigkeiten. Ist doch die Konstitution dieses Magmas recht kompliziert und in den Einzelheiten unbekannt. So war es den äußerst wichtig, daß man als Hauptbestandteil des Magmas eine Lösung von Silikaten und entsprechenden Ionen ineinander erkennen konnte. J. H. L. Vogt schloss daraus, daß man die Hauptvorgänge bei der Erstarrung der Massengesteine an Silikatschmelzflüssen studieren könne. Dadurch schien die theoretische Chemie auch auf die Eruptivgesteinsbildung anwendbar geworden zu sein. Die vielen Untersuchungen insbesondere der bewunderungswürdigen amerikanischen und der skandinavischen Schule brachten schnell ein ziemlich ergiebiges Material zutage.

Von anderer Seite, besonders von C. Doelter, der selbst den experimentellen Teil stark bereicherte, wurden mehrfach Einwände gegen zu weitgehende Anwendung gemacht. Nun ist von vornherein klar, daß die Schmelzflüsse das Magma nicht vollständig ersetzen. Anderseits durfte man sicher darauf rechnen, daß die durch das Studium gewonnenen Einsichten auch bei der Gesteinsbildung von Belang sind. In diesem Sinne arbeiten ja Vogt und die Amerikaner. Daß die gewöhnlichen Gesetze der Schmelzen und Lösungen, wie sie für ideale Fälle aufgestellt wurden (ganz abgesehen von der komplexeren Konstitution des Magmas), durch Kristallisationsvermögen, Kristallisationsgeschwindigkeit, Viskosität,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Unterkühlung etc. ganz wesentlich modifiziert werden können, wird niemand in Abrede stellen. Das bedeutet aber nicht etwa ein Fiasko der physikalisch-chemischen Methoden; denn die physikalische Chemie ist theoretische Chemie, infolgedessen gehören auch alle diese Faktoren in ihr Gebiet. Ebenso wie es eine ideale Mechanik und eine Mechanik der Reibung gibt, wird es mit der Zeit auch gelingen, die nicht idealen Fälle in der physikalischen Chemie mathematisch zu fassen. Diese Erkenntnis darf uns niemals hindern, vorerst einmal die Erscheinungen für ideale Verhältnisse abzuleiten und auch experimentell durch Katalysatoren diese Bedingungen zu verwirklichen trachten.

Ein Einwand anderer Art bezieht sich auf die Konstitution des Magmas. Sicherlich stellt dieses nicht nur eine Schmelzlösung dar. Ein ganz wesentlicher Bestandteil sind die sogenannten Gasmineralisatoren, das sind Komponenten, deren kritische Temperatur weit unterhalb der Schmelztemperatur der übrigen schwerflüchtigen Bestandteile ist. Bei der vulkanischen Eruption spielen sie eine große Rolle. Hier sind sie auch neuerdings besonders von A. Brun untersucht worden. Als Hauptmineralisator dieser Art ist bisher immer das Wasser betrachtet worden. A. Brun glaubt aus seinen Versuchen schließen zu dürfen, daß bei den vulkanischen Vorgängen Wasserdampf eine geringe Rolle spielt. Die Argumente seiner grundlegenden Arbeit sind folgende (ich benutze dabei sein ausgezeichnet zusammenfassendes Referat: Les recherches modernes sur le Volcanisme. Verhandl. d. schweiz. naturf. Ges. 1911. 1. p. 162): Gesteinslaven verschiedener Art wurden in geschlossenen Gefäßen erhitzt, das abgegebene Gas gesammelt und analysiert. Cl_2, HCl, SO_2, CO_2, CO waren die Hauptkomponenten, H_2O fehlte. Ferner soll sich nach A. Brun bei 1000^0—1100^0 H_2O Laven gegenüber als Oxydationsmittel betragen, HCl würde zersetzt, Kohle verbrannt. Diese Reaktionen fehlen nach ihm im Terrain. Die gefallenen Aschen sind trocken und nur dann feucht, wenn sie Wasserdampf der Atmosphäre absorbiert haben. An wenigen Vulkanen konnten auch die ausströmenden Gase direkt erhalten und untersucht werden. Wasserdampf fehlte. Die festen Bestandteile der weißen Wolke sind wasserlöslich.

Zweifellos beweisen die Untersuchungen Brun's zur Evidenz, daß man mit Unrecht die weißen Dampfwolken der Vulkane kurzweg als Wasserdampf bezeichnen darf. In vielen Fällen sind sie sogar vollkommen trocken. Anderseits darf man nicht zu weit gehen und heute schon behaupten, Wasser spiele im Magma überhaupt keine Rolle. Abgesehen davon, daß H_2O eine Komponente ist wie irgend ein anderes Oxyd, infolgedessen bald mehr bald weniger vorhanden sein kann, sprechen eine Menge petrographischer Tatsachen für ganz erheblichen Einfluß, besonders in der granitodioritischen Tiefenfazies.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Die Untersuchungen Brun's betreffen vulkanische Exhalationen. Jedes Gas wird bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Druck haben, bei dem es aus der Schmelzlösung entweicht. Nun ist klar, daß dieser Druck für verschiedene Gase verschieden ist. Daher kann bei der Eruption eine fraktionierte Destillation stattfinden, in dem Sinne, daß das restierende (infolge der beginnenden Erstarrung nicht mehr entweichende) Gas z. B. an H_2O ärmer ist als das ursprüngliche Gemisch. Dadurch würden auch eventuelle chemische Reaktionen zwischen den Gasen verschoben. Schon längere Zeit in Betrieb befindliche Vulkane würden ebenfalls trockene Exhalationen liefern, und nur bei ganz großen, neuen, umwälzenden Eruptionen Wasserdampf abgeben! Daß in tiefmagmatischen Bassins oft Wasser vorhanden ist, zeigen die primären OH-haltigen Mineralien, ferner viele Umwandlungen während der Abkühlung und, wie mir scheint, verschiedene Erscheinungen bei der Pegmatitbildung und Injektion. (Siehe auch die experimentellen Arbeiten von E. Baur)[1].

Wenn A. Brun, nachdem er erfolgreiche Versuche bespricht, Quarz und Albit aus trockenem Schmelzflusse zu erhalten, schreibt: „Enfin, chose que j'hésite à vous dire, de crainte de passer auprès de mon auditoire pour un esprit imaginatif et poétique, les minéralisateurs, d'après les expériences faites sur la silice dans un vide presque parfait, les minéralisateurs dis-je, eux aussi, sont inutiles.

„Mais, pour satisfaire quelques esprits peut-être inquiétés par ces nouvelles conceptions, je me contenterai de réduire les minéralisateurs au simple rôle d'agent accessoires, d'une utilité douteuse, et bien probablement peu nécessaires.

Il s'ensuit donc que la cristallisation de n'importe qu'elle roche éruptive, qu'elle soit alcaline acide ou calcique basique, obéit aux lois simples des solutions dont le seul et unique facteur réside en la température de formation des cristaux", so darf man unseren gelehrten Genfer Kollegen nicht missverstehen.

Wenn vieles Geheimnisvolle, für dessen Entstehung man die Mineralisatoren verantwortlich machte, auch ohne solche Mineralisatoren begriffen werden kann, bleibt natürlich die Anwesenheit von Gasen im Magma bestehen, seien diese nun trocken oder nicht. Und Aufgabe einer fortschreitenden Erkenntnis ist es, die wirkliche Rolle dieser Gasmineralisatoren festzustellen, mit anderen Worten, die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze auf eigentliche magmatische Lösungen zu versuchen. Das ist das Ziel der folgenden Betrachtungen.

Dem Verständnis der Wirkungsweise von Gasmineralisatoren irgendwelcher Art bot die Tatsache große Schwierigkeit, daß die

[1] E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chemie. **42**. (1903.) p. 567. — Zeitschr. f. anorg. Chemie. **72**. (1911.) p. 119.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

kritische Temperatur dieser Stoffe weit unterhalb der Schmelztemperatur der übrigen Bestandteile ist. Man schloß daraus irrtümlich, daß auch im magmatischen System bei keinen noch so hohen Drucken jene Stoffe als flüssige Phasen am Schmelzfluß teilhaben können.

Im Jahre 1822 beobachtete Cagniard de la Tour zum erstenmal die kritischen Erscheinungen im Rohrlauf eines Gewehres.

1869 veröffentlichte Andrews seine grundlegenden Arbeiten über diese Erscheinungen und 1881 erschien die berühmte Arbeit von van der Waals über die Kontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustandes. Bis dahin hatten sich die Untersuchungen auf einfache Stoffe beschränkt und höchstens noch kritische Erscheinungen von Flüssigkeitsgemischen berücksichtigt. Doch schon 1879 stellten sich Hannay und Hogarth die Frage, ob die Eigenschaft, feste Körper aufzulösen, eine Eigentümlichkeit der Flüssigkeiten sei, oder ob auch in dieser Beziehung vollständige Kontinuität herrsche.

Im ersten Fall müßte der feste Stoff beim Überschreiten des kritischen Zustandes des Lösungsmittels auskristallisieren, im zweiten Falle sollte die Löslichkeitskurve keine Unterbrechung zeigen. Vom naiven Standpunkte aus schien das erste wahrscheinlich; denn setzen wir einen schwerflüchtigen festen Stoff voraus und ein Lösungsmittel, dessen kritische Temperatur verhältnismäßig niedrig liegt, so hat ja nach der Voraussetzung der feste Stoff zunächst oberhalb des kritischen Zustandes des Lösungsmittels einen sehr geringen Dampfdruck. Homogene Systeme können aber bei diesen Bedingungen nur im Gaszustand existieren.

Die Untersuchungen von Hannay und Hogarth waren ganz eindeutig. Sie bewiesen, daß eine Reihe von festen Körpern in verschiedenen Lösungsmitteln auch oberhalb des kritischen Punktes in Lösung gehalten werden.

Die Arbeit erregte übrigens damals keine große Aufmerksamkeit. Von verschiedenen Seiten wurden die Ergebnisse infolge von Mißverständnissen angezweifelt, im übrigen aber von den Zeitgenossen gar nicht beachtet. Auch in der neueren Zeit beschäftigen sich nur sehr wenige Arbeiten mit diesen Erscheinungen, trotzdem man sich in bezug auf die Lösungen in einem Gebiet befindet, in dem die Gesetze von van't Hoff mit den Gasgesetzen auch äußerlich identisch werden. Das steht selbstverständlich im Zusammenhang mit den technischen Schwierigkeiten (hoher Druck und hohe Temperatur), die im allgemeinen solche Systeme bieten.

Betrachten wir einmal den Vorgang, der beim Erhitzen einer Lösung, bestehend aus schwerflüchtigem Salz und leichtflüchtigem Lösungsmittel, in geschlossenem Gefäß vor sich geht. Die Löslichkeit in der flüssigen Phase nehme mit steigender Temperatur zu.

Bei einer bestimmten Temperatur und dem dabei im Rohre

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

herrschenden Druck löst sich der feste Körper vollständig auf. Erhitzen wir weiter, und war das Volumen der Lösung gerade gleich dem kritischen Volumen, so treten bei einer höheren Temperatur die kritischen Erscheinungen auf, es verschwindet der Meniskus, es tritt Nebelbildung auf und schließlich verschwindet auch der Nebel, das ganze Rohr ist mit „Gas" gefüllt.

Der gelöste feste Stoff fällt hierbei nicht aus, das Salz ist somit auch in der fluiden oder gasförmigen Phase des Lösungsmittels gelöst. War die flüssige Lösung gefärbt, z. B. wasserfreies $CoCl_2$ in Äthylalkohol (blaue Lösung), so sieht man in der Nähe der kritischen Temperatur, wie sich der Dampfraum auch allmählich färbt und bei der kritischen Temperatur genau gleich intensiv blau wird wie die Lösung. Diese Farbe behält die gasförmige Lösung (vorausgesetzt, daß keine Zersetzung eintritt) auch bei weiterem Erhitzen bei.

Die Temperaturen, bei welchen die kritischen Erscheinungen der Lösungen auftreten, sind stets höher als die kritische Temperatur des reinen Lösungsmittels. Der kritische Punkt des Lösungsmittels wird somit durch Auflösen eines festen Stoffes erhöht. (Analog wie Siedepunktserhöhung.)

Dadurch ist schon die Möglichkeit gegeben, in polynären Systemen einen Stoff oberhalb seiner unären kritischen Temperatur als flüssige Phase zu erhalten. Folgende Zahlen verdeutlichen das:

2 %	Borneol in Äther gelöst erhöhen dessen kritische Temp. um	8°
45 %	„ „ „ „ „ „ „ „ um	107°
4 %	Resorcin in SO_2 gelöst erhöhen die kritische Temp. um ca.	30°
1,22 %	„ „ „ „ „ „ „ „ „ „	7°
0,4 %	Naphthalin in SO_2 gelöst erhöhen die kritische Temp. um	1,3°

Die meisten Resultate waren gelegentlich bei Versuchen über Leitfähigkeit der Lösungen in der Nähe der kritischen Temperatur gemacht worden. Erst im Jahre 1903 unternahm M. Centnerszwer eine systematische Untersuchung in betreff der Erhöhung der kritischen Temperatur durch gelöste Körper.

Daraus folgte, daß eine dem Raoult'schen Gesetz analoge Beziehung auch für die Erhöhung der kritischen Temperatur gültig ist. Das Gesetz lautet

$$\triangle t = K \cdot \frac{s}{M\,L}$$

$\triangle t$ = Temperaturerhöhung
K = Konstante
s = eingewogene Menge Gelöstes in L g Lösungsmittel
M = Molekulargewicht des Gelösten.

Wie man sieht, wächst bei verdünnten Lösungen die Erhöhung der kritischen Temperatur proportional mit der Konzentration. Über die Konstante K liegen theoretische Spekulationen von

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

J. H. van't Hoff und J. J. van Laar vor, auf die wir hier nicht näher eingehen.

Wir haben bis jetzt nur von verdünnten ungesättigten Lösungen gesprochen. Wir wollen nun von dieser Voraussetzung abstrahieren und die Gesamtheit der Erscheinungen betrachten, die in einem binären System, bestehend aus leichtflüchtiger Komponente und schwerflüchtigem Stoff bei hohen Temperaturen stattfinden. Diese Betrachtungsweise wurde begründet und ausgearbeitet von A. Smits (von 1903—1911, Zeitschr. f. phys. Chemie). Grundlage bildet die Raumdarstellung mit Druck (P), Temperatur (T) und Konzentration (X) als Achsen. Der Einfachheit halber benutzen wir nur die Projektionen auf die PX- und TX-Flächen. Die einfachste Darstellung wird durch die TX-Figur geliefert.

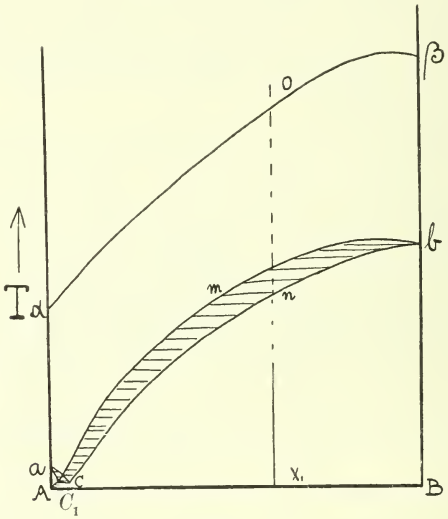

Fig. 1.

a = Schmelztemperatur von A
b = Schmelztemperatur von B
α = kritische Temperatur von A
β = kritische Temperatur von B
c = eutektischer Punkt zwischen A und B.

Für den Fall, daß bei allen Konzentrationen die kritischen Erscheinungen an ungesättigten Lösungen auftreten, gilt folgendes Diagramm.

ac zeigt uns die Erniedrigung des Schmelzpunktes von A durch Zusatz von B, cb ist der zweite Teil der Löslichkeitskurve von B in A, respektiv A in B. Die Löslichkeitskurve geht vom eutektischen Punkt bis zum hohen Schmelzpunkt von B. Unter-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

halb der Kurve a c b ist das Gebiet gesättigter Lösungen und fester Phasen, oberhalb a c b das Gebiet ungesättigter Lösungen. Mit jeder gesättigten Lösung auf der Kurve a c b koexistiert ein Dampf von der Zusammensetzung auf a c^1 b. Der Dampf ist somit stets reicher an der leichtflüchtigen Komponente als die Flüssigkeit. α ist die kritische Temperatur von A. Durch Zusatz von B wird diese kritische Temperatur erhöht. Eine kontinuierliche Kurve verbindet so die kritischen Temperaturen von A und B. a c b $\alpha\beta$ ist das Gebiet ungesättigter Lösungen. Oberhalb $\alpha\beta$ existieren nur fluide (gasförmige) Phasen.

Es sei nochmals erwähnt, daß die Fig. 1 eine Projektion darstellt und nicht etwa einen Schnitt für konstanten Druck. Dementsprechend sind für verschiedene Punkte der Kurven die dazugehörigen Drucke (z. B. die kritischen Drucke) verschieden.

Eine P X-Projektion wird durch Fig. 2 dargestellt.

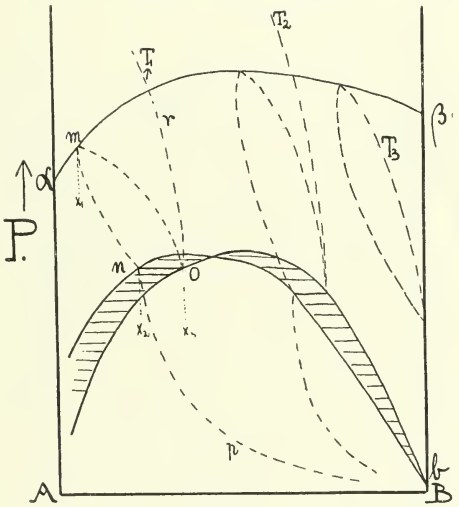

Fig. 2.

Die Kurve o b gibt die Drucke gesättigter Lösungen an, die in geschlossenen Gefäßen bei den jeweiligen Lösungstemperaturen herrschen. Die Zusammensetzung des gleichzeitig koexistierenden Dampfes wird durch die Kurve n b bestimmt. b ist somit der Dampfdruck von reinem B bei dessen Schmelztemperatur. Ebenso wie die kritische Temperatur von A durch Zusatz von B vorerst erhöht wird, erhöht sich auch der kritische Druck anfänglich.

$\alpha\beta$ ist die Kurve der kritischen Drucke. Selbstverständlich ist für verschiedene Punkte der Kurven α—β, n b, o b auch die Temperatur eine verschiedene, hat man es doch wiederum mit

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

einer Projektion und nicht mit einem Schnitt zu tun. Die gestrichelten Kurven stellen Isothermen dar.

Es möge z. B. bei einer Temperatur T_1 die gerade gesättigte Lösung die Zusammensetzung x_3 haben, der bei demselben Druck koexistierende Dampf die Zusammensetzung x_2. Bei der gleichen Temperatur T_1 zeigt eine viel weniger konzentrierte (ungesättigte) Lösung x_1 bei viel höherem Druck die kritischen Erscheinungen. Zwischen beiden Drucken existieren jeweilen eine Dampfphase und eine Flüssigkeitsphase nebeneinander. Beide Phasen werden im kritischen Punkt identisch. n m gibt die Zusammensetzung des Dampfes an, m o die Zusammensetzung der Lösungen. Anderseits wird durch steigenden Druck die Löslichkeit etwas verändert (erniedrigt oder erhöht). o r gebe die diesbezüglichen Abhängigkeitsbeziehungen. n p ist eine Dampfdruckkurve für die Temperatur T_1. Denn wenn wir den Druck niedrig wählen, d. h. das Volumen groß, so wird neben $[B_{(fest)}]$ nur ein Dampf möglich sein, der fast alles A enthält und dessen Zusammensetzung durch die Kurve n p gegeben ist.

Wir setzten bis jetzt voraus, daß die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente bei höheren Temperaturen so groß ist, daß kritische Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auftreten. Wenn keine Entmischungen stattfinden, wird das stets dann der Fall sein, wenn der Schmelzpunkt der schwerflüchtigen Komponente nicht sehr viel oberhalb der kritischen Temperatur des anderen Bestandteiles ist. Für magmatische Verhältnisse ist ein zweiter, zuerst von A. Smits gefundener Typus maßgebend: Ist die Löslichkeit von B bei der kritischen Temperatur von A relativ gering, was sehr oft dann eintreten wird, wenn der Schmelzpunkt von B viel höher als die kritische Temperatur von A liegt, so werden sich die Löslichkeitskurve und die kritische Kurve schneiden. Folgende TX-Projektion (Fig. 3) resultiert daraus.

Diese Figur ist nach den ausführlichen Erklärungen zu Fig. 1 sehr leicht verständlich. Zur besseren Übersicht sind die Kurven (gestrichelt) auch zwischen den beiden Schnittpunkten gezeichnet. c p q b ist wiederum die Löslichkeitskurve, daneben ist noch die Kurve für die koexistierenden Dampfphasen gezeichnet.

α p und q β sind die Projektionen der kritischen Punkte. Wie man sieht, ist die Löslichkeit von B in A bei der kritischen Temperatur von A nicht groß, die Löslichkeitskurve schneidet bald die kritische Kurve. Der Schnittpunkt p ist ein ausgezeichneter Punkt. Dort treten die kritischen Erscheinungen gerade an einer gesättigten Lösung auf. Dampf und Lösung besitzen selbstverständlich infolge der kritischen Erscheinungen gleiche Zusammensetzung. Da bei vollständiger Mischbarkeit zwischen $A_{(flüssig)}$ und $B_{(flüssig)}$ die Löslichkeitskurve zum Schmelzpunkt von B ansteigt, die kritische

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Kurve aber zum kritischen Punkt von B, müssen sich naturgemäß beide Kurven ein zweites Mal schneiden; das geschehe im Punkt q. Eine zweite gesättigte Lösung befindet sich hier im kritischen Zustand. Weiterhin treten die kritischen Erscheinungen wieder an ungesättigten Lösungen auf.

Zwischen p und q ist nun ein interessantes Gebiet. Die Lösungen, die die kritischen Erscheinungen aufweisen sollten, existieren nicht, da die Löslichkeit geringer ist. Infolgedessen tritt zwischen den Temperaturen p und q keine flüssige Phase auf. Hier sind nur fluide (gasförmige) Lösungen mit oder ohne festem B möglich.

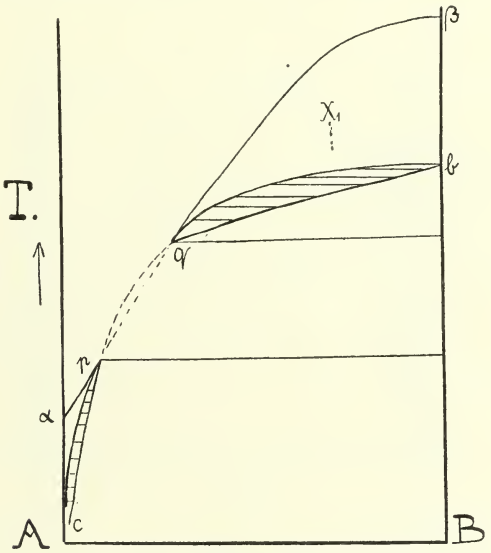

Fig. 3.

Die Löslichkeit von B nimmt in dieser fluiden Phase mit steigender Temperatur zu, bis sie die Konzentration von q erlangt hat, worauf flüssige Phasen wieder auftreten können.

Kühlen wir ein Gemisch von der Zusammensetzung x_1 ab, wobei sich auch der Druck stetig ändere, so werden wir neben Flüssigkeit stets Dampf haben. Bei fortschreitender Abkühlung erreichen wir die Kurve q b. Unter Abscheidung von B verändern sich Lösung und Dampf gegen q hin. Bei q werden Lösung und Dampf identisch. Im weiteren Verlauf der Abkühlung ist nur noch eine (fluide) gasförmige Phase neben festem [B] vorhanden. Dabei scheidet sich stets mehr [B] ab, bis die Zusammensetzung des Punktes p erreicht ist. Hier treten wieder Nebel auf, eine Flüssigkeit erscheint, die bei fortschreitender Abkühlung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

(gleichwie der Dampf) immer ärmer an B wird. Aus dem mit Dampf koexistierenden Schmelzfluß entsteht somit durch Abkühlung und Abscheidung von [B] eine äußerst leicht bewegliche, fluide, gasförmige Lösung und daraus weiterhin eine an B wenig reiche flüssige Lösung, neben fast ausschließlich aus A bestehendem Dampf.

Die PX-Projektion des zweiten Typus ist aus Fig. 4 ersichtlich.

Den experimentell zu erwartenden Daten ist auch im Größenverhältnis der einzelnen Kurven Rechnung getragen. So ist dem Umstande Ausdruck verschafft, daß der mit den Schmelzlösungen

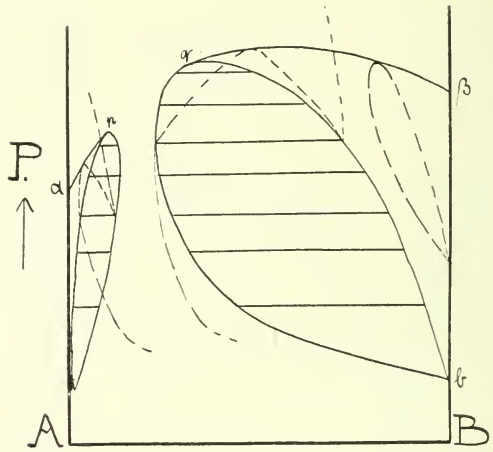

Fig. 4.

koexistierende Dampf stets viel reicher an A sein wird. Wieder wird wie bei Fig. 3 das Diagramm in zwei Teile zerlegt. Den Punkten p und q kommt die gleiche Bedeutung zu wie dort. Die drei Isothermen (gestrichelte Kurven) sind nach den eingehenden Erläuterungen zu Fig. 2 leicht verständlich.

Der kritische Druck von A wird bei Zusatz von B zum mindesten anfänglich sehr stark zunehmen, so daß der Punkt q bei hohen Drucken liegt.

Während wir bis jetzt stets Projektionen besprochen, wobei die Kurven nicht nur Funktionen von zwei der drei (P T X) veränderlichen Parameter sind, sondern von allen dreien, müssen wir jetzt noch einige Vertikalschnitte durch die Raumfigur erklären. Wir fragen uns, wie sich ein derartiges binäres Systems beim Abkühlen unter konstantem Druck verhält. Ist der Druck größer als der maximale Druck der kritischen Kurve, so sind die Erscheinungen normal. Aus einem Schmelzfluß mit wenig

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

gelöstem A scheidet sich bei einer Temperatur, die etwas niedriger ist als die Schmelztemperatur von B, vorerst [B] aus. Bei weiterem Abkühlen nimmt die Menge an festem [B] ständig zu. Der Flüssigkeitsrest wird immer weniger viskos, bis er schließlich als fluide gasförmige Lösung angesehen werden kann. Auch aus dieser Lösung scheidet sich bei fortschreitender Temperaturerniedrigung [B] aus. Später wird die Viskosität wieder etwas zunehmen, wir sind im Gebiet der flüssigen Lösungen von B in A.

A verhält sich somit wie irgend eine andere Komponente, nur würde seine Ausscheidung erst bei sehr tiefen Temperaturen stattfinden. Zudem verringert A die Viskosität sehr stark, besonders im Gebiet der fluiden Lösungen.

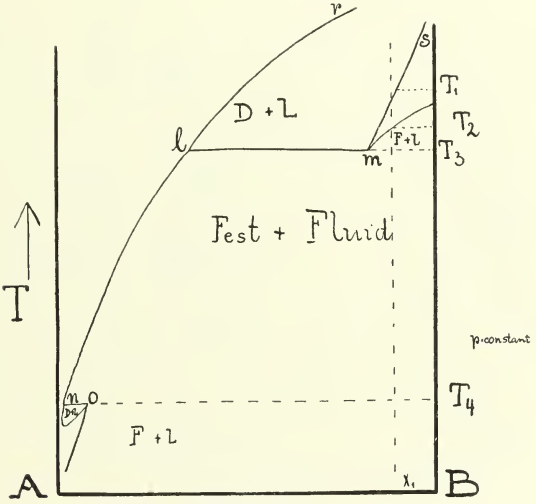

Fig. 5.

Ganz andere Verhältnisse treten ein, wenn der konstant gehaltene Druck zwischen den kritischen Drucken von A und B ist. Fig. 5 gibt ein diesbezügliches Diagramm.

Eine Schmelzlösung von der Zusammensetzung x_1 wird bei hohen Temperaturen mit einem Dampf im Gleichgewicht sein, dessen Zusammensetzung längs l r sich ändert. Zugleich verringert sich die Dampfmenge und verschwindet bei der Temperatur T_1 ganz. Bei der Temperatur T_2 beginnt sich B auszuscheiden. Bei der Temperatur T_3 erstarrt die größte Menge von B, es erscheint zugleich eine gasförmige Lösung von der Zusammensetzung l. Die plötzliche starke Abscheidung von B hält so lange an, bis nur noch gasförmige Lösung l vorhanden ist. Aus dieser scheidet sich bei weiterer Abkühlung B in prächtigen Kristallen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

aus. Dadurch wird die Konzentration von B verringert. Wenn die Konzentration n erreicht ist, bildet sich von neuem (z. T. unter Resorption von B) eine flüssige Lösung o, worauf Abkühlung und Abscheidung ihren gewohnten Gang gehen.

Man hat somit zwei Phänomene bei der Erstarrung zu unterscheiden: 1. Plötzliche Erstarrung der Hauptmenge der Schmelzlösung. 2. Abscheidung von B aus fluiden und später aus wenig viskosen, flüssigen Lösungen.

Bedenken wir, daß die kritischen Drucke der im Magma vorkommenden Gase ungefähr zwischen 70 und 190 Atmosphären

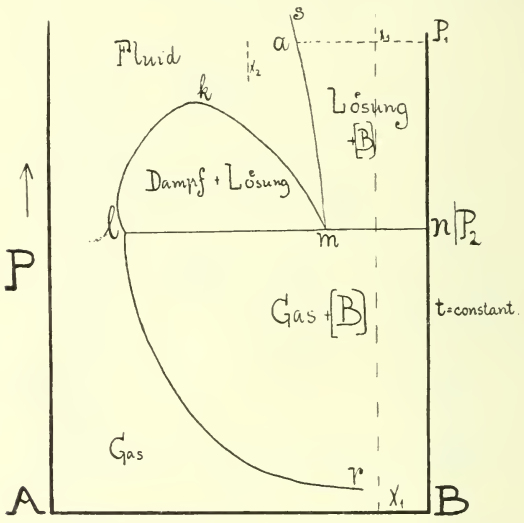

Fig. 6.

sind, die maximalen kritischen Drucke noch höher, so sieht man ein, daß bei den Intrusionen ähnliche Verhältnisse oft eintreten müssen.

Fig. 6 stellt ein Diagramm für eine konstante Temperatur bei variierendem Druck dar. Es ist nichts anderes als eine der Isothermen von Fig. 2 oder Fig. 4. Im durch s m n begrenzten Gebiet existieren flüssige Lösungen von der Zusammensetzung auf s m neben festem [B].

Im Gebiet l m n r koexistieren Dämpfe l r neben festem [B]. Im Gebiet l k m koexistiert Dampf längs l k mit Lösung längs m k. Links von der Kurve s m k l r ist das Gebiet homogener Zustände in gasförmigem, fluidem oder flüssigem Zustand.

Beim Druck P_1 wird ein System von der Zusammensetzung x_1 dargestellt durch die Lösung a und festes [B].

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Bei Druckerniedrigung entsteht beim Druck P_2 gasförmige Lösung 1, was nur unter starker Ausscheidung von [B] erreicht werden kann. Ebenso wird eine fluide Lösung x_2, nachdem sie sich in Dampf und Flüssigkeit gespalten hat, direkt unterhalb P_2 aus festem [B] und Dampf 1 bestehen.

Durch Druckerniedrigung, resp. Volumvergrößerung, kristallisiert [B] aus. Das findet z. B. statt, wenn mineralisatorenreiche Lösungen in Spalten oder Nebengesteine intrudieren.

Ein vollständig untersuchtes System vom P—Q-Typus ist das System Äther-Antrachinon[1].

Zur allgemeinen Orientierung über die Größenverhältnisse seien einige Daten mitgeteilt.

Kritische Temperatur von Äthyläther 194 ° C.

Kritischer Druck von Äthyläther ca. 36 Atmosphären.

Der erste Schnittpunkt p (kritische Erscheinung einer gesättigten Lösung) liegt bei 43 Atmosphären und 203 ° C, die Lösung enthält 4 Gewichtsprozente Anthrachinon.

Der zweite Schnittpunkt q liegt bei 64 Atmosphären und 247 ° C. Die Lösung q enthält ca. 30 % Anthrachinon. In der fluiden (gasförmigen) Lösung wächst somit die Konzentration im Temperaturintervall von 203—247 ° von 4 % auf 30 %. Der Schmelzpunkt von Anthrachinon liegt bei 273 °, der Siedepunkt (Dampfdruck = 1 Atmosphäre) erst bei 380°.

Um die Erstarrungsvorgänge in einem System zu verfolgen, das wenigstens im prinzipiellen als ein einfaches Magma angesehen werden kann, untersuchte ich das ternäre System HgJ_2—$HgBr_2$—SO_2[2]. Die kritischen Erscheinungen von reinem SO_2 finden bei 157,6 ° und bei ca. 79 Atmosphären statt. Die Schmelztemperatur von HgJ_2 ist bei 254,5 °, die von $HgBr_2$ bei 236,5 ° C. HgJ_2 und $HgBr_2$ bilden eine kontinuierliche Folge von Mischkristallen. SO_2 ist zugleich einer der im Magma vorkommenden Gasmineralisatoren. Aus experimentell technischen Gründen durften nicht Komponenten mit zu hohem Schmelzpunkt genommen werden.

Selbstverständlich bietet auch das einfachste Gesteinsmagma in Wirklichkeit komplexere und quantitativ ganz andere Verhältnisse. Theoretisch lassen sich ja ohne weiteres verschiedene ternäre Systeme dieser Art ableiten. Da aber mit der Ableitung dieser Fälle erst begonnen worden ist (Zeitschr. f. anorg. Chemie) und das obengenannte System den einzigen untersuchten Prototyp

[1] A. Smits, Zeitschr. f. phys. Chemie. **51.** u. **52.**

[2] Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie. 1912. **75.** Die vorliegende Arbeit möchte eine Ergänzung und Erläuterung zu der gleichzeitig erscheinenden Arbeit in der Zeitschr. f. anorg. Chemie sein. Die Ableitungen wurden dort mit Hilfe des thermodynamischen Potentials ausgeführt. Die experimentellen Daten finden sich daselbst in Tabellen zusammengestellt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

darstellt, ist es nicht angezeigt, jetzt schon stets auf kompliziertere Typen hinzuweisen. In einem Gebiet wie das vorliegende gilt es zuerst, die Wege in theoretischer und experimenteller Hinsicht gangbar zu machen, bevor man die eigentlichen Probleme in Angriff nehmen kann. Wenn wir daher jetzt schon Anwendungen auf petrologische Fragen versuchen, so wollen wir damit nur das Interesse wecken und zeigen, was für neue Gesichtspunkte zukünftig in Betracht kommen.

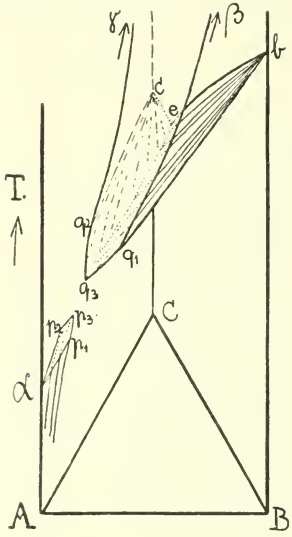

Fig. 7.

Vorläufig besprechen wir den meines Wissens bis jetzt noch nie untersuchten und behandelten einfachen Fall, daß neben dem leichtflüchtigen Bestandteil (A) zwei schwerflüchtige Komponenten (B und C) vorliegen, die in festem Zustande keine Mischkristalle, wohl aber ein Eutektikum geben. Die beiden binären Systeme A—B und A—C seien vom Typus Äther-Anthrachinon (p—q-Typus). Binäre oder ternäre Verbindungen fehlen. Fig. 7 ist entstanden durch Zusammenfügen von T X-Projektionen. Längs der Vertikalachsen ändern sich also nicht nur die Temperaturen, sondern auch die Drucke.

Dreieck A B C ist ein einfaches gleichseitiges Konzentrationsdreieck, wie es beispielsweise auch im Osann-schen Dreieck vorliegt.

α ist die kritische Temperatur von A, b und c stellen die Schmelzpunkte von B und C dar.

c e b ist die Schmelzkurve des binären Systems B C. $\alpha\, p_1, q_1\, \beta$ ist die zwischen $p_1\, q_1$ unterbrochene kritische Kurve von A—B; ebenso $\alpha\, p_2\, q_2\, \gamma$ die von A—C. Die zwei Flächen $\alpha\, p_1\, p_3\, p_2$ und $q_3\, q_1\, q_2\, \beta\, \gamma$ sind im ternären System die kritischen Flächen (d. h. die Teilstücke einer einzigen Fläche).

Die Flächen $e\, b\, q_1\, q_3\ \ p_3 p_1$ und $e\, c\ \ q_2 q_3 p_3 p_2$ sind die ternären Schmelz- oder Löslichkeitsflächen. Das ternäre Eutektikum wäre sehr nahe an der A-Achse und bei sehr tiefen Temperaturen. Es ist nicht gezeichnet. Die Kurven für die mit den Lösungen koexistierenden Dämpfe sind der Übersichtlichkeit halber ebenfalls weggelassen. In dem unterbrochenen Gebiete zwischen $q_1\, q_2\, q_3$ und $p_1\, p_2\, p_3$ existieren nur fluide Lösungen, flüssige Phasen fehlen. Wenn wir den Druck so variieren können, daß bei der Abkühlung wirklich die gezeichneten Kurven durchlaufen werden, so treten folgende Erscheinungen auf.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Je nachdem, ob die Zusammensetzung der Schmelzlösung so beschaffen ist, daß bei der Abkühlung die Fläche $e b q_1 q_3$ oder $e c q_2 q_3$ geschnitten wird, scheidet sich [B] oder [C] aus. Dadurch verändert sich bei fortschreitender Temperaturerniedrigung die Zusammensetzung der Lösung längs einer der von B resp. C ausgehenden Strahlen. In den meisten Fällen wird so die Kurve $e q_3$ erreicht. Nun beginnt auch die Ausscheidung der anderen Komponente. Beide zusammen scheiden sich nun längs $e q_3$ aus. Die Viskosität der Lösung wird immer geringer und bei q_3 werden Dampf und flüssige Lösung identisch. Aus der so restierenden fluiden (gasförmigen) Lösung scheiden sich B und C bei weiterer Abkühlung solange aus, bis der Punkt p_3 erreicht wird. Hier erscheinen wieder Nebel, eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung p_3 tritt auf. Fortschreitende Temperaturerniedrigung bedingt auch fernerhin gleichzeitige Abscheidung von [B] und [C].

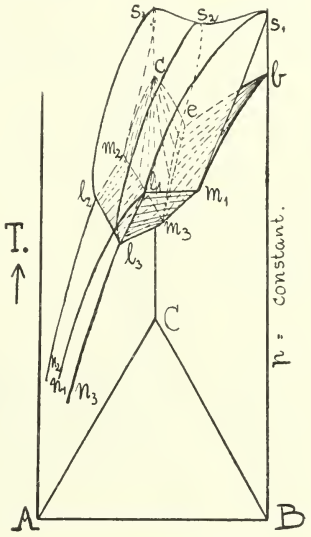

Fig. 8.

Von Bedeutung sind auch hier die Erscheinungen, die auftreten, wenn z. B. der Druck konstant gehalten wird. Diese Verhältnisse illustriert die Fig. 8. Sie gilt für einen Druck zwischen dem kritischen Druck von A und dem maximalen kritischen Druck. Wie leicht ersichtlich ist, stellt die Fig. 8 nur eine Aneinanderreihung von Diagrammen des Typus Fig. 5 dar. Denken wir uns den Teil $l_1 m_1 l_3 m_3 l_2 m_2 S_1 s_2 s$, der die Koexistenz von Dampf und Lösung bei höheren Temperaturen angibt, vorläufig weg.

Die Flächen $b e m_1 m_3$ und $c e m_2 m_3$ sind wiederum Schmelz- resp. Löslichkeitsflächen. Die mit gesättigten Lösungen koexistierenden Dämpfe sind nicht gezeichnet. Die Abkühlung verursacht vorerst die gleichen Ausscheidungen, wie sie vorhin besprochen wurden. Dampf und Flüssigkeit werden aber nie identisch. Wenn der Punkt m_3 erreicht ist, erstarrt plötzlich eine größere Menge von [B] und [C] unter gleichzeitigem Verdampfen des flüssigen A. Es restiert eine gasförmige Lösung l_3, aus der bei fortschreitender Temperaturerniedrigung längs $l_3 n_3$ [B] und [C] sich abscheiden.

Die Zusammensetzungen der Schmelzlösungen längs $m_1 m_3 m_2$ und der durch Abscheidung und Verdampfung daraus entstehenden gasförmigen Lösungen sind oft sehr verschieden. Als Beispiel erwähne ich das von mir gefundene Diagramm SO_2—$HgBr_2$. Wie

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

schon erwähnt, repräsentiert das ternäre System SO_2—$HgBr_2$—HgJ_2 nicht genau den vorhin besprochenen Fall. HgJ_2 und $HgBr_2$ bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Die Mischkristallkurve weist allerdings ein Minimum auf, so daß der prinzipielle Unterschied nur der der Mischbarkeit in der festen Phase ist. Die experimentellen Daten finden sich in der Zeitschrift für anorg. Chemie. Hier sei nur das Diagramm SO_2—$HgBr_2$, wie es für ein konstantes Volumen gefunden wurde, erwähnt. Das Dia-

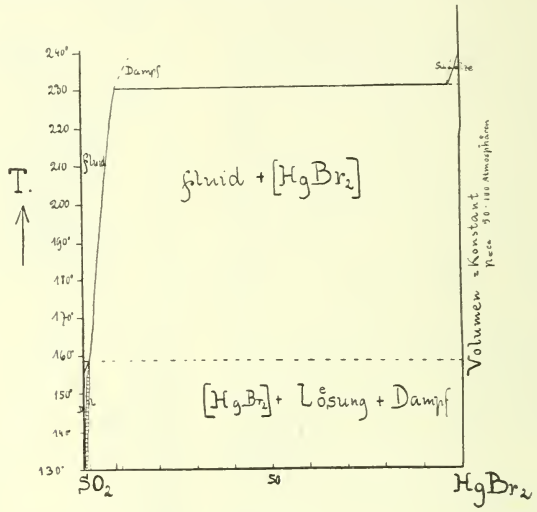

Fig. 9.

gramm ist deshalb im oberen Teil von dem bei konstantem Druck nicht wesentlich verschieden, weil sich oberhalb 160° voraussichtlich der Druck nur etwa entsprechend der Temperaturerhöhung vermehrt. Die gesättigte Lösung, die bei 158,4° die kritischen Erscheinungen aufweist, enthält 1,5 % $HgBr_2$. Aus der Schmelzlösung erstarrt $HgBr_2$ bei 230° zu einem so großen Teil, daß die restierende gasförmige Lösung bei 230° bloß noch ca. 8,5 % davon enthält. Immerhin nimmt also die Konzentration von $HgBr_2$ in gasförmigem SO_2 beim Erhitzen von 160—230° von 1,5 % auf 8,5 % zu. Bemerken wir noch, daß wenigstens bei den relativ hohen Drucken aus den fluiden Lösungen die festen Stoffe sich in sehr großen Kristallen auszuscheiden pflegen (entsprechend den Mineralien in den Pegmatitgängen).

Aus unseren Betrachtungen ergibt sich folgendes. Ein Magma, das im Erdinnern erstarrt, wird im allgemeinen bei der Abkühlung schließlich einen Punkt erreichen, wo der gesamte nicht erstarrte Teil aus fluiden (gasförmigen) Lösungen (der schwerflüchtigen Bestandteile in den Gasmineralisatoren) besteht.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Da vorher zum mindesten ein Teil der leichtflüchtigen Bestandteile im Schmelzfluß kondensiert waren, stehen diese Gaslösungen unter hohem Druck. Durch Kontraktionsrisse etc. werden sie sich Wege bahnen und dabei infolge Abkühlung und Volumvergrößerung (Druckerniedrigung) die schwerflüchtigen Bestandteile auskristallisieren lassen. Injektionen und Pegmatitbildungen scheinen auf diese Weise entstehen zu können.

Sehr häufig findet man in granitodioritischen Gebieten um einen feinkörnigen Aplitstock die grobkörnigen granitisch-syenitischen Hauptgesteine. An der Grenze zwischen beiden Differentiationsprodukten sind pneumatolytische Einwirkungen, miarolitische Hohlräume usw. nicht selten. Vom Centralstock aus durchziehen viele aplitische Gänge den Hauptgranit sowie die Nebengesteine. Injektionen im Gefolge dieser aplitischen Nachschube sind häufig (Albtalgranit). Diese Erscheinungen scheinen leicht verständlich zu sein. Der Aplit repräsentiert z. T. eine Art Restmagma. Er steht unter dem Druck der darum herum erstarrten Randmagmen. Bei der Erstarrung des nahezu eutektischen Gemisches bleibt eine ebensolche Lösung in den Gasmineralisatoren (wohl hauptsächlich in H_2O) zurück. Diese kann unter Druck oft mit noch flüssiger Schmelze intrudieren. Die fluiden Lösungen blättern die alten Sedimente auf und injizieren sie[1].

Daß auch auf die Bildung der Strukturen die Mineralisatoren einen großen Einfluß haben, erwähnte ich schon in der Zeitschrift für anorg. Chemie. Bei hohen Drucken werden die Ausscheidungsfolgen wenig beeinflußt. Bei relativ mittleren Drucken tritt häufig der Fall ein, daß plötzliche Entmischung in die feste und fluide Phase auftritt, wodurch autallotriomorphe Strukturen entstehen können.

Bei vulkanischen Eruptionen endlich entweichen die Gase und lassen eine hochviskose, oft unterkühlte Schmelze zurück. Im gleichen Sinne wirken auch die Abkühlungszeiten. Die Strukturen sind infolgedessen Produkte von verschiedenen Einflüssen, so daß die Beschränkung einzelner Typen auf Tiefen-, Gang- oder Ergußfazies nur in großen Zügen richtig ist.

Dank der (zur Aufklärung ganz anderer Probleme unternommenen) Untersuchungen von A. Smits sind wir somit in der Lage, auch wirklich magmatische Systeme physikalisch-chemisch zu behandeln. Es ergibt sich aus den Versuchen, daß in vielen Fällen (hoher Druck) die Gasmineralisatoren wie eine andere Komponente behandelt werden können, daß also Vogt's Ansicht, daß

[1] Der Umstand, daß das injizierte Material zumeist aus Quarz und Feldspat besteht, beruht wahrscheinlich auf den besonders günstigen Löslichkeitsverhältnissen der Alkalialuminate und der Kieselsäure in wasser- und fluorhaltigen Gasen. Siehe besonders die Arbeiten von E. Baur (l. c.).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

einfache Schmelzflüsse schon viele petrologische Probleme erläutern, richtig ist. Anderseits erkennt man verschiedene Phänomene, die für die Injektion und Pegmatitbildung von großer Bedeutung zu sein scheinen.

Um aber die Mitwirkung dieser Faktoren bei jenen Bildungen richtig abschätzen zu können, müssen vorerst die quantitativen Beziehungen der in Betracht kommenden Systeme näher aufgeklärt werden. Große experimentelle Schwierigkeiten stehen im Wege, sie müssen überwunden werden!

Zürich, März 1911.

Mineralogisch-petrographisches Institut
der Technischen Hochschule.

Grosser Aquamarinkristall aus Brasilien.

Von Dr. **Otto Dreher**, Câmpina (Rumänien).

Mit 1 Textfigur.

In Brasilien, in der Provinz Minas Geraes wurde am 28. August 1910 ein Aquamarin gefunden, der sich durch seine außergewöhnlichen Größenverhältnisse auszeichnete. Er war 49 bezw. 50 cm hoch und hatte einen Durchmesser von ungefähr 40 cm. Sein Gewicht betrug 110,5 kg.

Aquamarin von Minas Geraes, gefunden am 28. August 1910. Höhe: 49—50 cm, Durchmesser: 40 cm. Gewicht: 111,5 kg.

Wie das Bild erkennen läßt, besaß der Stein eine etwas unvollkommene Kristallbegrenzung. Der sechsseitige Umriß des Prismas tritt noch deutlich hervor. Die Farbe war außen grün bis gelblichgrün und nach der Mitte blau; der größte Teil des Steines war von blauer Farbe. Abgesehen von einigen Rissen und Sprüngen war der Aquamarin vollkommen rein und klar, so daß er sich sehr gut zum Verarbeiten eignete. Er wurde deshalb von einem Kaufmann aus Idar, Herrn E. Bohrer-Borges, dem ich auch diese Angaben verdanke, erworben und auf den Rohsteinmarkt gebracht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 1912

Autor(en)/Author(s): Niggli Paul

Artikel/Article: Die Gase im Magma. 321-338