

Druck als ein Faktor der Mineral- und Gesteinsbildung.

Von

John Johnston.

Mit 2 Textfiguren.

Es ist nicht überraschend, daß die in der älteren Chemie zusammengefaßten Kenntnisse verhältnismäßig wenig unmittelbare Auskunft über die Art und Weise ergeben, in der sich Gesteine und Mineralien tatsächlich bilden; und zwar aus folgendem Grunde. Die ältere Chemie befaßte sich in der Hauptsache mit den Entstehungsbedingungen und dem Verhalten von Substanzen innerhalb eines relativ kleinen Temperaturbereiches und bei einem einzigen Druck, dem von einer Atmosphäre. Mit anderen Worten, sie verwirklichte nur Bedingungen des äußersten Teiles der Erdoberfläche. Leider vergaß man oft, daß die Ergebnisse derartiger Untersuchungen der Anlage nach von beschränkter Anwendung sind; die Übertragung auf andere Bedingungen konnte aber nur in einzelnen Fällen von Erfolg begleitet sein. Der Grund dafür wird klar, wenn wir bedenken, wie die gewöhnliche Chemie von 20° C sich für den 200° C-Horizont ändern würde. Schon dann würde eine große Menge von Verbindungen unbeständig werden, die Zahl der bei 1000° C, oder gar 2000° C, beständigen Verbindungen würde aber nur einen kleinen Bruchteil derjenigen enthalten, die bei gewöhnlicher Temperatur auftreten.

Magmatische Gesteine und Mineralien entstehen unter Bedingungen, die von denen bei 20° C und 1 Atmosphäre sehr

verschieden sind, so daß wir vorerst wenig über ihre Bildung aussagen können, es sei denn nach extensiven und sorgfältigen Untersuchungen über einen großen Temperatur- und Druckbereich, nach Untersuchungen, die zugleich Licht auf eine Reihe wichtiger Probleme der theoretischen Chemie werfen. Eingangs möge erwähnt werden, daß die Variationen von Temperatur und Druck einander analog sind, daß es beispielsweise neben der gewöhnlichen Erstarrungstemperatur einer reinen Flüssigkeit (unter dem Druck von 1 Atmosphäre) für jede Temperatur einen Erstarrungs- oder Schmelzdruck gibt. So gefriert Quecksilber unter 1 Atmosphäre bei $-38,85^{\circ}$; es gefriert aber bei 0° C unter dem Schmelzdruck von ungefähr 7600 Atmosphären.

Der Zweck dieser Arbeit ist eine kurze Diskussion derjenigen Experimentaluntersuchungen, die auf die angeführten Prinzipien Licht werfen. Es soll gezeigt werden, zu was für Schlußfolgerungen die etwas spärlichen Beobachtungen zu führen scheinen und welchen Beschränkungen sie unterworfen sind. Im allgemeinen scheint es, daß in der Geologie der Einfluß des Druckes auf physikalische Änderungen, beispielsweise auf die Schmelztemperatur einer reinen Substanz, gegenüber dem Einfluß in Systemen, die mehr als eine Komponente enthalten, (also auf chemische Vorgänge), überschätzt wurde. Der Einfluß des Druckes auf das chemische Gleichgewicht ist besonders markant, wenn eine oder mehrere der Komponenten des Systemes flüchtig sind; er muß deshalb stets berücksichtigt werden, wenn es sich um die Frage nach dem Verhalten des Magmas handelt. In der Tat hängen die Art der Auskristallisationen und die Ausscheidungsfolge einer komplexen Lösung, die flüchtige Stoffe enthält, ebenso sehr davon ab, wie sich der Druck ändert, als von der Art der Abkühlung.

Direkte Experimente über den Einfluß des Druckes auf die Bildung von Gesteinen und Mineralien sind aus Gründen technischer Schwierigkeiten wenige vorhanden, so daß wir gezwungen sind, größtenteils aus der Analogie mit dem Verhalten von Substanzen, deren Untersuchung möglich war, Schlüsse zu ziehen. Dabei müssen wir uns natürlich der Beschränkung solcher Folgerungen bewußt sein. Andererseits müssen wir bei Rückschlüssen von Felduntersuchungen sehr

vorsichtig sein, denn vorausgesetzt auch, daß man alle Faktoren, die zum sichtbaren Ergebnisse führten, kennt, so ist es immer noch sehr schwer, die Einflüsse der verschiedenen Faktoren zu sondern, besonders weil ihre Intensität im allgemeinen unbekannt ist. Wir können beispielsweise Temperatur und Druck während eines bestimmten erdgeschichtlich stattgefundenen Prozesses nur roh schätzen, infolgedessen können wir auch über die relative Wichtigkeit der Faktoren nichts ganz Sicheres aussagen. Noch mehr, die Zusammensetzung einer Gesteinsmasse liefert kein Kriterium dafür, welche Zusammensetzung die magmatische Lösung, aus der sie entstanden ist, besaß, da wir die Art und Menge der flüchtigen, ursprünglich im flüssigen Magma vorhandenen, Komponenten nicht kennen.

Bei der Diskussion metamorphischer Prozesse — eigentlich bei jeder Diskussion des Druckeinflusses — muß man sorgfältig unterscheiden zwischen gleichförmigem (oder reinem hydrostatischem) und ungleichförmigem Druck, welcher letzterer einem Streß äquivalent ist. Der erstere ist nicht imstande, eine Reihe von Erscheinungen hervorzurufen, welche der letztere zur Folge haben kann. Diese Unterscheidung ist wichtig; ihre Unterlassung hat zu verschiedenen scheinbar widersprechenden Angaben und deshalb zu einiger Verwirrung Anlaß gegeben. Der hauptsächlichste Unterschied ist der, daß, während ein homogener, fester Körper seine ursprünglichen Dimensionen und Eigenschaften wieder erhält, wenn ein gleichförmiger Druck aufhört zu wirken, Streß, vorausgesetzt, daß die Elastizitätsgrenzen überschritten werden, eine bleibende Änderung verursacht.

Dieser zurückbleibende Effekt ist in einer Änderung der Form — einer Deformation — erkenntlich, die zugleich von einer Reihe von Änderungen anderer Eigenschaften (beispielsweise bei den Metallen der Dichte, des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft) begleitet ist.

Daß der Effekt des Stresses auf ein kristallines Aggregat den des gleichförmigen Druckes übertrifft, folgt aus thermodynamischen Prinzipien, wenn wir eine Deformation unter Streß mit einer lokalen, zeitweisen Umschmelzung identifizieren, die dadurch zustande kommt, daß der Streß nur auf

die feste und nicht auf die flüssige Phase wirkt¹. Diese Hypothese, welche mit keinen direkten Experimentalbefunden im Widerspruch steht, kann dazu dienen, eine Reihe von Beobachtungen über das Fließen von Gesteinen und Metallen zueinander in Beziehung zu setzen. Sie ist in den letzten Jahren von mehreren englischen Metallographen zur Erklärung der wichtigen Vorgänge beim Härten der Metalle benutzt worden. Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, daß der Umstand, daß eine feste Masse deformiert wurde, nicht notwendigerweise anzeigt, daß ihre Festigkeit gering war, sondern daß er bloß zeigt, daß die scherenden Kräfte, denen sie unterworfen war, den Deformationswiderstand überwinden konnten. Die Tatsache des „Fließens“ eines Gesteines ist somit kein Kriterium seiner Festigkeit und sie bedeutet auch nicht notwendigerweise, daß das Gestein während der Zeit des Fließens als Ganzes flüssig war.

Wir wollen nun kurz den Einfluß des gleichförmigen Druckes auf einige Eigenschaften reiner kristalliner Substanzen betrachten, in erster Linie auf die Schmelzung. Für eine reine kristallisierte Substanz gibt es für jeden bestimmten Druck eine bestimmte Temperatur — den Schmelzpunkt — bei der feste und flüssige Phase im Gleichgewicht nebeneinander bestehen können. Das ist die Temperatur, bei der die Dampfdrucke von Flüssigkeit und von Fest einander gleich sind. Der Schmelzpunkt ändert sich durch Änderung des gleichförmigen Druckes, wie er z. B. durch Gas oder eine bewegliche Flüssigkeit (Öl usw.), die in der Substanz unlöslich sind, hergestellt werden kann. Durch Aufzeichnen der Schmelzpunkte bei verschiedenen Drucken erhalten wir die Schmelzkurve, deren Neigung $\left(\frac{dT}{dP}\right)$ in jedem Punkt, wie leicht gezeigt werden kann, durch die Formel

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$$

gegeben ist. T , ΔV und ΔH sind in bezug auf den Schmelzpunkt die Temperatur, die Volumänderung und die Wärme-

¹ Diese Hypothese und einige ihrer Folgerungen sind in früheren Arbeiten diskutiert worden: JOHNSTON und ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 80. 281. 1913. — NIGGLI und JOHNSTON, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 495. 1914.

änderung (latente Schmelzwärme) bei dem speziellen Punkt der Schmelzkurve. Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die allgemeine Form der Kurve durch die Art und Weise, wie sich ΔV und ΔH mit dem Drucke ändern, bestimmt ist. Die Bedingungen für einen maximalen Schmelzpunkt verlangen, daß ΔV verschwindet, die weil ΔH einen endlichen Wert beibehält. Die Bedingungen für einen kritischen Endpunkt Fest : Flüssig verlangen gleichzeitiges Verschwinden von ΔV und ΔH . Wir können aber theoretisch nicht voraussagen, wie ΔH und ΔV sich verändern, die Form der Kurve kann nur experimentell gefunden werden. Beiläufig sei erwähnt, daß zwischen ΔH und ΔV keine allgemeine Beziehung zu herrschen scheint, da große Schmelzwärmen mit kleinen Volumänderungen verbunden sein können und umgekehrt. In zwei speziellen Fällen (Eis I und Wismut) ist eine negative Volumänderung mit einem positiven Wärmeeffekt verknüpft; es sind das bis jetzt die einzig sicher bekannten Fälle, wo der Schmelzpunkt einer reinen Substanz durch Druck erniedrigt wird. Es ist geringer Zweifel, daß die Silikate in dieser Beziehung sich normal verhalten, also eine Erhöhung der Schmelztemperatur durch Druck aufweisen, da alle Anzeichen dafür sprechen, daß sie sich beim Schmelzen ausdehnen.

Die besten und ausgedehntesten Untersuchungen sind die von BRIDGMAN¹, der eine Reihe von Schmelzkurven bis zu 12000 Atmosphären bestimmte. Der Druck von 12000 Atmosphären entspricht ungefähr einer Erdtiefe von 45 km. Einige seiner Daten findet man in der Tabelle I zusammengestellt, die im besonderen die graduelle Verringerung des Effektes mit jedem aufeinanderfolgenden Druckinkrement zeigt. BRIDGMAN führte auch direkte Messungen von Volumänderungen beim Schmelzen (ΔV) innerhalb seines Druckbereiches aus. Er fand, daß ΔV langsam und in beständig abnehmendem Betrage bei Druckerhöhung abnimmt. Die Form der Kurve erweckt den Anschein, als ob die Volumänderung bei keinem endlichen Drucke Null wird. Er berechnete auch aus seinen Daten ΔH , das bei höheren Drucken nicht nach Null zu konvergiert, sondern ungefähr konstant bleibt; eher zeigt es

¹ P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. 47. 347. 1911; ibid. 47. 439. 1912. — Physic. Rev. 3. 126, 153. 1914

Tabelle I. Schmelzkurven verschiedener Substanzen (nach BRIDGMAN).

Druck in kg pro cm ² 1	Quecksilber		Kalium		Natrium		Nitrobenzol		CO ₂	
	t	Δt	t	Δt	t	Δt	t	Δt	t	Δt
1	— 38,85	5,10	62,5	16,2	97,6	8,6	5,6	21,9	— 56,6	19,3
1000	— 33,75	5,09	78,7	13,7	106,2	8,1	27,5	21,2	— 37,3	16,8
2000	— 28,66	5,09	92,4	12,3	114,3	7,6	48,7	19,9	— 20,5	15,2
3000	— 23,57	5,09	104,7	11,1	121,9	7,2	68,6	18,8	— 5,3	13,8
4000	— 18,48	5,08	115,8	10,2	129,1	6,9	87,4	17,7	+ 8,5	12,7
5000	— 13,40	5,08	126,0	9,4	136,0	6,6	105,1	16,9	21,2	11,7
6000	— 8,32	5,07	135,4	8,7	142,6	6,3	122,0	16,1	32,9	11,1
7000	— 3,25	5,06	144,1	8,1	148,9	6,1	138,1	15,5	44,0	10,6
8000	+ 1,81	5,06	152,2	7,5	155,0	5,9	153,6	15,1	54,6	10,2
9000	6,87	5,05	159,7	7,0	160,9	5,7	168,7	14,8	64,8	9,9
10 000	11,92	5,04	166,7	6,6	166,6	5,4	183,5	14,5	74,7	9,6
11 000	16,96	5,03	173,3	6,2	172,0	5,2	198,0	—	84,3	9,3
12 000	21,99		179,5		177,2		—		93,6	

1 1 Atm. = 1,033 kg pro cm².

eine Tendenz mit dem Drucke zu wachsen. Die allgemeinen Folgerungen dieser Arbeiten sind daher diese: Bis zu einem Drucke von 12000 Atmosphären sind keine Anzeichen für einen maximalen Schmelzpunkt oder gar einen kritischen Punkt vorhanden; im Gegenteil, alles weist darauf hin, daß solche Punkte, wenn sie wirklich existieren, weit außerhalb des zurzeit experimentell zu verwirklichenden Druckbereiches liegen müssen.

Tabelle I zeigt noch einen anderen interessanten Punkt, nämlich den, daß bei einem Druck von ungefähr 5800 Atmosphären der Schmelzpunkt von CO_2 31°C erreicht, das ist die kritische Temperatur von flüssigem CO_2 . Bei höheren Drucken sublimiert festes CO_2 , d. h. geht es direkt in die Gasform über. Konsequenterweise ist es in diesem Falle möglich, von einem Gas (nicht einem Dampf, weil über der kritischen Temperatur befindlich) direkt zum Kristall durch bloße Druckänderung zu gelangen. Das würde anzeigen, daß genügend hoher Druck selbst ein Gas in den festen Zustand umwandeln kann, und daß das Vorkommen großer Gasmassen im tiefsten Erdinnern so wenig wahrscheinlich ist wie das von Flüssigkeiten.

Alle diese Tatsachen weisen also darauf hin, daß die zentrale Partie des Erdinnern substantiell fest ist. Das heißt natürlich nicht, daß diese feste Masse nicht fließt, wenn Gelegenheit dafür vorhanden ist, denn die Stresse, denen sie unterworfen ist, müssen schon bei geringer Tiefe weit über die Elastizitätsgrenzen des Materiales anwachsen.

In bezug auf die Größe des Einflusses allseitig gleichförmigen Druckes auf die Erhöhung der Schmelztemperatur reiner Silikate sind keine experimentellen Daten vorhanden; die Anfangsneigung der Kurve könnte berechnet werden, wenn latente Schmelzwärme und Volumänderung beim Schmelzen bekannt wären. Diesbezügliche Notizen sind sehr spärlich und unbefriedigend; aber soweit sie vorhanden sind, zeigen sie an, daß die latente Schmelzwärme von der Größenordnung von 100 Kalorien¹ pro Gramm ist, und daß die Volum-

¹ Über diese Schätzungen siehe: J. H. L. Voer, Die Silikatschmelzlösungen. II. 65. 1904. — W. P. White, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 69. 348. 1911. Fußnote. — G. Mulert, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 75. 238. 1912.

änderung¹ bis zu ca. 10 %, oder ungefähr 0,04 cm³ pro Gramm anwachsen kann.

Davon ausgehend², würde die Erhöhung der Schmelztemperatur eines reinen Silikates durch 1000 Atmosphären Druck ca. 15° betragen, mit der Möglichkeit eines etwas größeren Effektes in besonderen Fällen (z. B. wenn die Schmelzwärme bei gleichzeitig normaler Volumänderung klein ist). Demgemäß würde die Änderung der Schmelztemperatur für das erste Kilometer Erdtiefe von der Größenordnung von 4° sein, eine Zahl, die aller Voraussicht nach mit jedem folgenden Kilometer in beständig abnehmendem Betrag abnehmen würde, ohne Null zu werden.

Nun entsteht die Frage, ob der Temperaturgradient nach der Tiefe hin den Druckgradient überholen kann. Es scheint, daß diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, denn gemäß der besten, wenn auch spärlichen Beobachtungen ist der Temperaturgradient für 1 km Erdtiefe ca. 25° C. Daraus folgt unter der rohen Annahme der Konstanz dieses Gradienten und desjenigen der Schmelzkurve, daß bei einer Erdtiefe von ca. 60 km die Temperatur 1400° C betragen würde, eine Temperatur, bei der viele der reinen Silikate unter dem betreffenden Belastungsdrucke schmelzen würden.

Diese Überlegungen gelten nur für reine Silikate, die zu einer Flüssigkeit ihrer eigenen Zusammensetzung schmelzen, Folgerungen aus dem Verhalten einer reinen Substanz über ihr Verhalten in komplexen Lösungen sind aber von zweifelhaftem Nutzen. Denn im letzteren Fall ist die relative Löslichkeit der Substanz in der Lösung unter den besonderen Bedingungen der entscheidende Faktor, der das Ausscheiden (das natürlich nicht stattfindet, bevor die Substanz bei den betreffenden Temperaturen und Drucken normalerweise fest wäre) bedingt. Soweit aber Experimente vorliegen, hat der Druck auf die Löslichkeit in kondensierten Systemen (das sind Systeme ohne Dampfphase) einen geringen Einfluß. Das

¹ Siehe DAY, SOSMAN und HOSTETTER, Amer. Journ. Sc. 37. 1. 1914. — cf. die Resultate zitiert von R. A. DALY, Amer. Journ. Sc. 15. 276. 1903.

² $\Delta t = \frac{T \Delta V \cdot 1000}{41,3 \cdot \Delta H} = \frac{1500 \cdot 0,04}{41,3 \cdot 100} \cdot 1000 = \text{ca. } 15^\circ \text{ für } 1000 \text{ Atmosphären.}$

mag immerhin dazu dienen, die Tatsache hervorzuheben, daß alle Schlüsse auf das Verhalten der Gesteine bei hohen Temperaturen und Drucken ernstlicher Beschränkung unterworfen sind.

Reversible Umwandlungspunkte fest \longleftrightarrow fest (enantiotrope Umwandlungen) sind alle den Schmelzpunkten analog, deshalb ist auch die Diskussion über die Form der Schmelzkurve *mutatis mutandis* hier anwendbar, immerhin mit dem Unterschied, daß ein Maximum der Umwandlungskurven möglich ist, da es nicht notwendig scheint, daß die bei höherer Temperatur stabile Form immer größeres spezifisches Volumen besitzen müsse. Andererseits kann gar nichts über den Einfluß des Druckes auf monotrope (ersichtlich irreversible) Umwandlungen, wie z. B. Markasit \rightarrow Pyrit, oder Aragonit \rightarrow Calcit, vorausgesagt werden, denn derartige Umwandlungen finden immer dann statt, wenn die Geschwindigkeit bemerkbare Werte erlangt. Konsequenterweise ändert sich der Temperaturbereich, in dem eine monotrope Umwandlung stattfindet, mit den Bedingungen, besonders solchen wie Vorhandensein von Lösungsmitteln. Dafür, daß gleichförmiger Druck derartige Umwandlungen stets beschleunige, liegen keine Anhaltspunkte vor¹. Es ist Tatsache, daß hoher Druck auf die Umwandlung von Markasit oder Aragonit von keinem Einfluß ist und die stabile Form nicht begünstigt. In diesem Zusammenhang muß aber bemerkt werden, daß es wohl möglich ist, wenn auch infolge der spärlichen Untersuchungen noch kein Beispiel vorliegt, daß eine monotrope Umwandlung bei dem einen Druck zu einer enantiotropen bei einem anderen Druck werden kann.

Sehr häufig bedingt Temperaturerhöhung die Umwandlung einer Kristallform in eine andere (z. B. Quarz—Tridymit—Cristobalit); Druckerhöhung bei konstanter Temperatur vermag in manchen Fällen dasselbe hervorzubringen, da gewisse Modifikationen nur bei hohem Druck beständig sind. Daraus folgt, daß Untersuchungen reiner Substanzen über ein

¹ Der Einfluß des Druckes auf Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen ist in wenigen Fällen untersucht worden. Offenbar ist er gering und kann zu einer Beschleunigung oder Verlangsamung führen. Siehe E. COHEN und R. B. DE BOER, Zeitschr. f. phys. Chemie. 84. 41. 1913.

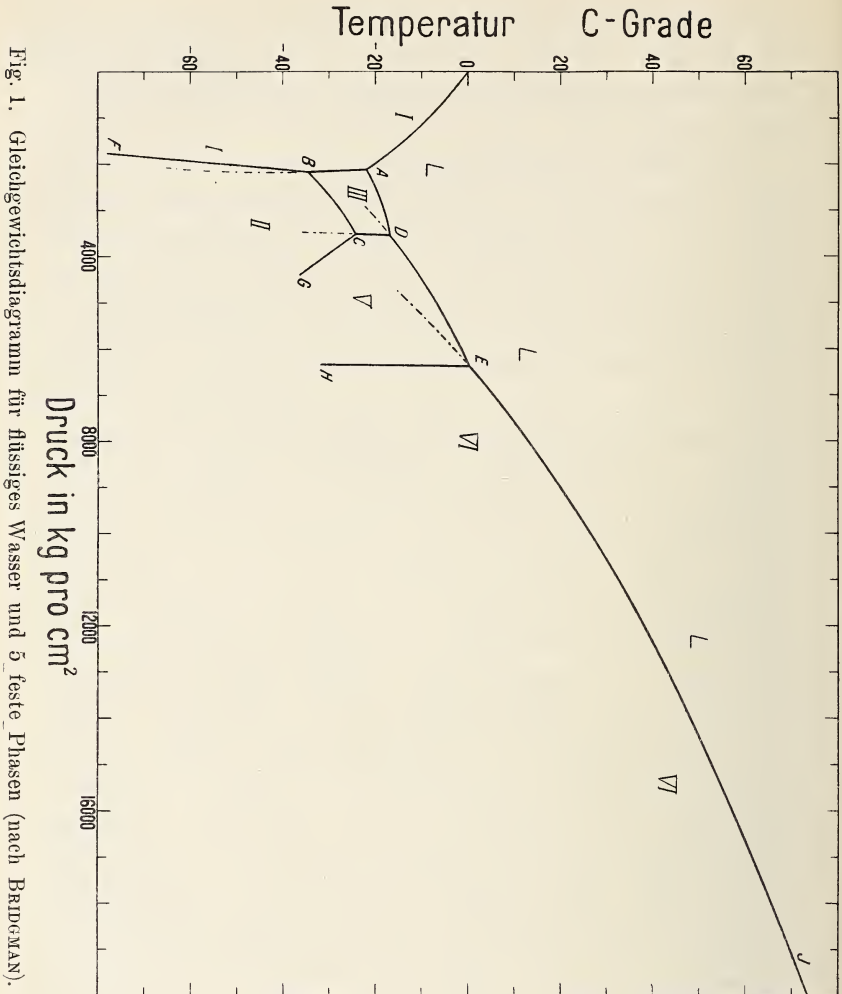


Fig. 1. Gleichgewichtsdiagramm für flüssiges Wasser und 5 feste Phasen (nach BRIDGMAN).

großes Druckintervall häufig zu Entdeckungen von bisher unbekanntem Modifikationen führen können. Ein schönes Beispiel dafür ist die Substanz H_2O , von der nicht weniger als fünf feste Modifikationen jetzt bekannt sind¹. Ihre gegenseitigen Beziehungen gehen aus der Tabelle II und der Fig. 1 hervor, welche letztere die verschiedenen Existenzfelder und

¹ P. W. BRIDGMAN, Zeitschr. f. anorg. Chemie, **77**, 377—455, 1912; andere Beispiele siehe BRIDGMAN, Phys. Rev. **3**, 153—203, 1914.

Tabelle II. Daten zum Gleichgewichtsdiagramm Wasser — 5 feste Eisarten¹ (nach BRIDGMAN).

Druck in kg pro cm ²	Zugehörige Temperatur	Phasen im Gleichgewicht
1	0,0	Gefrierpunkt: Eis I — Wasser
1000	— 8,8	„ : Eis I — Wasser
2000	— 20,15	„ : Eis I — Wasser
2115	— 22,0	Trippelpunkt (A): Eis I — Eis III — Wasser
2170	— 34,7	„ (B): Eis I — Eis III — Eis II
3510	— 24,3	„ (C): Eis III — Eis V — Eis II
3530	— 17,0	„ (D): Eis III — Eis V — Wasser
4500	— 10,2	Gefrierpunkt: Eis V — Wasser
5500	— 4,2	„ : Eis V — Wasser
6380	+ 0,16	Trippelpunkt (E): Eis V — Eis VI — Wasser
8000	+ 12,8	Gefrierpunkt: Eis VI — Wasser
12 000	+ 37,9	„ : Eis VI — Wasser
16 000	+ 57,2	„ : Eis VI — Wasser
20 000	+ 73,6	„ : Eis VI — Wasser

Umwandlungskurven zeigt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß bei der konstanten Temperatur von -20° durch fortschreitende Druckerhöhung die nachfolgenden Ereignisse auftreten werden: Bei 2000 Atmosphären schmilzt Eis I, die Flüssigkeit gefriert aber bei 2500 Atmosphären wieder zu Eis III. Dieses geht bei 3500 Atmosphären seinerseits in Eis V über, welches sich bei 6300 Atmosphären in Eis VI umwandelt. Bei irgend einer Temperatur über 0° erscheint kein fester Körper, bis der Druck 6400 Atmosphären überschreitet. Eis VI erscheint beispielsweise bei $+73^{\circ}$ bei ca. 20000 Atmosphären Druck.

Man darf nicht denken, daß dieses Beispiel exzeptionell sei; es ist wohl jetzt gewiß, daß Polymorphismus, d. h. die Möglichkeit des Auftretens von verschiedenen Modifikationen einer Substanz, sogar ohne Mitwirkung des Druckes häufig ist. Schwefel existiert beispielsweise in wenigstens 4, SiO_2 in wenigstens 6 Formen. Nun kann eine unter hohem Druck

¹ Die Bezeichnung Eis IV wurde nicht gebraucht, da sie von TAMMANN bereits für eine andere Form benutzt worden war, die wenig von Eis I differiert, und deren Existenz (von BRIDGMAN nicht aufgefunden) zweifelhaft ist.

stabile Form unter gewissen Umständen bei gewöhnlichem Druck erhalten bleiben, wie ja auch Formen hoher Temperatur bei gewöhnlicher Temperatur haltbar sind. Es ist daher die Möglichkeit gegeben, durch ausgedehnte Untersuchungen bei verschiedenen Drucken bis jetzt unbekannte Formen zu finden, von denen gewisse sogar von technischem Nutzen sein mögen. Ein Beispiel dafür ist die kürzlich entdeckte (von BRIDGMAN) Form von Phosphor¹. Sie ist grauschwarz wie Graphit, hat eine hohe Dichte (2,69 gegen 2,34 für die rote Varietät und 1,9 für die gelbe), entzündet sich durch ein Streichholz nur schwer und explodiert nicht wie roter Phosphor durch Hammerschlag. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß gleichförmiger Druck für die Bildung nur weniger Mineralien verantwortlich ist, es sei denn auf dem Wege über die Konzentration leichtflüchtiger Stoffe im Magma.

Bis jetzt behandelten wir nur den Einfluß des Druckes auf eine reine Substanz; bei Anwesenheit eines Systemes von mehreren Komponenten treten die gegenseitigen Löslichkeiten² als Faktoren des Endresultates auf. Diese werden vom Drucke beeinflusst, da er die relativen Konzentrationen oder Aktivitäten ändert. Doch ist der Einfluß in Systemen bloß flüssiger und fester Phasen, der geringen Kompressibilität wegen, klein; der Einfluß ist aber in den Systemen groß, die eine Gasphase enthalten, da die Konzentration des Gases dem Druck proportional ist und eine Änderung des Druckes daher die relativen Konzentrationen aller Stoffe nachhaltig beeinflusst.

Es ist deshalb, allgemein gesprochen, der Einfluß gleichförmigen Druckes auf kondensierte Systeme (ohne Dampf) gering und für praktische Zwecke den Einflüssen von Temperatur- und Konzentrationsänderungen gegenüber zu vernach-

¹ P. W. BRIDGMAN, Phys. Rev. 3. 187. 1914.

² Es sei erinnert, daß die gegenseitige Löslichkeit durch Zufügen einer 3. Komponente vollkommen geändert werden kann, auch dann, wenn diese Komponente an den ausscheidenden festen Phasen nicht teilnimmt. Dies geht z. B. aus RANKIN's Arbeit (Z. anorg. Chemie. 1915. 92. 213—296) Fig. 6 hervor. Eine Mischung von 60 % SiO_2 40 % Al_2O_3 scheidet beim Abkühlen Sillimanit (Al_2SiO_5) aus, in Gegenwart von CaO (3—30 %) ist die feste Phase reines Al_2O_3 . Eine geringe Änderung in der Zusammensetzung kann so die Kristallisationsfolge ändern.

lässigen. Ändert doch nach den wenigen, vertrauenswürdigen Experimenten ein Druck von 1000 Atmosphären die Löslichkeit eines Salzes in Wasser nur um ungefähr 1%, eine Änderung, die oft schon durch wenige Grade Temperaturunterschied oder kleine Änderungen in der Zusammensetzung hervorgerufen werden kann¹. Bei gewöhnlicher Temperatur sind flüssiges Wasser und Methylethylketon nur teilweise mischbar bei 1 Atmosphäre, sie sind vollständig mischbar bei ungefähr 1100 Atmosphären². Beim Druck von 1 Atmosphäre findet die vollständige Mischbarkeit erst bei 152° statt. Auch der entgegengesetzte Effekt, Entmischung mit steigendem Druck, ist denkbar. Es scheint aber nicht, daß derartige Phänomene bei flüssigen Silikatsystemen große Wichtigkeit erlangen, da chemisch sehr ähnliche Stoffe gewöhnlich unter allen Bedingungen vollständig mischbar sind.

Der Druckeinfluß ist, wie gesagt, von ganz anderem Charakter und anderer Größenordnung, wenn eine Gasphase in die Lösung oder Reaktion eintritt. Da das Magma zweifellos flüchtige Stoffe enthält, muß dieser Umstand in Betracht gezogen werden.

Als einfaches Beispiel betrachten wir die Mengen von CaCO_3 , welche sich in Wasser in einem geschlossenen Gefäß bei verschiedenen Partialdrucken von CO_2 auflösen. Im reinen Wasser sind es 14 Teile pro Million; eine Menge von CO_2 , die einen Partialdruck von 0,00037 Atmosphären bedingt (ungefähr entsprechend der Menge CO_2 in der gewöhnlichen Luft), verdreifacht diese Menge, ja der Partialdruck von 1 Atmosphäre CO_2 hat 70 mal stärkere Löslichkeit von CaCO_3 zur Folge (siehe Tab. III, pag. 102). Dieses große Anwachsen der Löslichkeit von CaCO_3 durch steigenden Partialdruck von CO_2 , beruht natürlich auf der Bildung von Bicarbonat in der Lösung. Das beeinträchtigt aber die allgemeine Argumentierung nicht, in der Tat ist ja gerade dieses Beispiel, wie

¹ E. COHEN, L. R. SINNIGE, Zeitschr. f. phys. Chemie. **67**. 432. 1909; **69**. 102. 1909. — E. COHEN, K. INOUE, C. EUWEN, *ibid.* **75**. 257. 1911. Diese Autoren geben eine kritische Zusammenstellung früherer Arbeiten auf diesem Gebiet.

² P. KOHNSTAMM und J. TIMMERMANN, Proc. K. Akad. Wetenschappen. **15**. 1021—37. 1913.

Tabelle III. Löslichkeit¹ von CaCO_3 in ihrer Abhängigkeit vom Partialdruck von CO_2 über der Lösung.

Partialdruck von CO_2 in Atmosphären	Löslichkeit: Teile CaCO_3 in 1000000 Teilen Wasser
0,0	14,3
0,00037	46,1
0,00050	74,6
0,0033	137,2
0,0139	223,1
0,0282	296,5
0,0501	360
0,142	533
0,254	663
0,417	787
0,553	885
0,730	972
0,984	1086

STIEGLITZ² zeigte, eine ausgezeichnete Illustration des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes.

Enge verknüpft mit diesen Erwägungen ist die Tatsache, daß eine durch Reaktion mit einer flüchtigen Komponente gebildete Verbindung nicht entstehen kann, bis die Konzentration, also auch der Partialdruck, dieser Komponente einen bestimmten, besonders von der Temperatur abhängigen, Grenzwert erreicht hat. Ein Beispiel mag diese ersichtlicher machen. Wollen wir bei 200° flüssiges Wasser haben, so muß H_2O sich in einem geschlossenen Kessel befinden, der den Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur (ca. 15 Atmosphären) aushält. Bei 300° muß der Kessel schon einen inneren Druck von ca. 100 Atmosphären ertragen können; irgend ein Leck hätte zur Folge, daß der Dampf entweicht und die flüssige Phase verschwindet. Gleicherweise können wir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hydroxyd bei 550° bei Dampf von 1 Atmosphäre behalten,

¹ Daten nach SCHLOESING (Compt. rend. 74. 1552; 75, 70. 1872), ausgenommen die ersten zwei, die von KENDALL (Phil. Mag. 23. 958—76. 1912) stammen.

² J. STIEGLITZ, „The Relation of Equilibrium between the Carbon Dioxide of the Atmosphere and the Calciumsulfate, Calcium Carbonate, and Calcium Bicarbonate of Water Solutions in Contact with it“. Carnegie Institution of Washington Publication No. 107. 1909 („The Tidal and other Problems by T. C. CHAMBERLIN et al.). p. 235—64.

bei 750° würde dazu schon ein Wasserdampfdruck von ca. 15 Atmosphären erforderlich sein (bei 950° ungefähr 100 Atmosphären), soll die Bildung von Oxyd ausgeschlossen werden. Mit anderen Worten, wollen wir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus CaO und Wasser darstellen, braucht es bei 750° mindestens einen Druck von 15 Atmosphären.

Deshalb kann es sein, daß ein Ausscheidungsprodukt in manchen Fällen durch die Größe des Wasserdampfdruckes während der Bildungsperiode bedingt ist. Dies mag dazu dienen, die Tatsache verständlich zu machen, warum der Biotit mancher Tiefengesteine in den effusiven Gesteinsformen durch Olivin und Leucit ersetzt ist (welche nach Entweichen von Wasser seine chemischen Äquivalente sind), eine Beziehung, die von IDDINGS, BÄCKSTRÖM und andern gefunden wurde. Ebenso findet man Muscovit nur in granitischen Tiefengesteinen, während in den entsprechenden Ergußgesteinen das Wasser entwichen ist und das Kalium in Feldspat und Biotit eingetreten ist.

Bemerkenswert ist in dieser Beziehung, daß Wasser oder irgend eine flüchtige Substanz genau in der gleichen Weise wie die anderen zu behandeln sind, mit dem einzigen Unterschied, daß im allgemeinen ein gewisser Druck notwendig ist, um diese Stoffe sozusagen festzuhalten. Betrachten wir zu dem Zwecke die Gleichgewichtsdiagramme der Fig. 2, I für das System $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$, II für das System $\text{H}_2\text{O—KNO}_3$, III für das System $\text{H}_2\text{O—CrO}_3$. In I ist L der Schmelzpunkt von reinem LiNO_3 , welcher durch Beimischung von KNO_3 der Linie LE entlang erniedrigt wird. Diese Linie stellt also das Gleichgewicht zwischen festem LiNO_3 und flüssigen Gemischen von LiNO_3 und KNO_3 dar; sie ist die Löslichkeitskurve von LiNO_3 in den verschiedenen Mischungen. Gleicherweise stellt KE das Gleichgewicht zwischen festem KNO_3 und Flüssigkeit dar. Die zwei Kurven schneiden sich in E , dem sogenannten eutektischen Punkt, bei welchem (132°) eine Schmelze von 45 % LiNO_3 und 55 % KNO_3 zu einem Gemisch der gleichen Zusammensetzung erstarrt. In II ist W der Gefrierpunkt von Wasser und WC die Gefrierpunktskurve für Lösungen von KNO_3 , also die Gleichgewichtskurve Eis—Lösung von KNO_3 in Wasser. Die Linie KC stellt

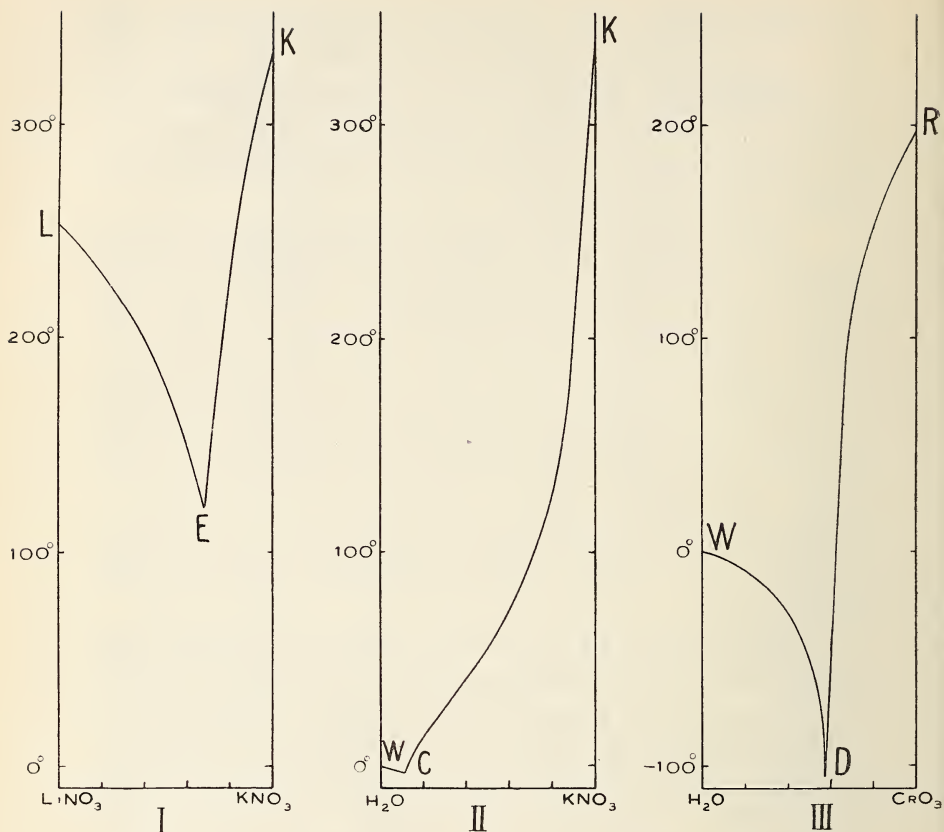


Fig. 2. Soll die Ähnlichkeit zwischen den Gleichgewichtsdiagrammen der Systeme $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$, $\text{H}_2\text{O—KNO}_3$, $\text{H}_2\text{O—CrO}_3$ zeigen.

Gleichgewicht zwischen festem KNO_3 und Mischungen von KNO_3 und Wasser dar; das gegen C hin gelegene Teilstück ist die gewöhnliche Löslichkeitskurve von KNO_3 in Wasser, während gegen K hin man logischerweise eher von einer Löslichkeitskurve von H_2O in KNO_3 sprechen sollte. Die beiden Kurven WC und KC treffen sich in C , einem Punkt, der bei wässerigen Lösungen gewöhnlich kryohydratischer Punkt genannt wird. Beide Systeme (I und II) sind offenbar einander analog, mit dem einzigen Unterschied, daß der Dampfdruck von H_2O von einigen Millimetern bis zu vielen Atmosphären ansteigt, derjenige von LiNO_3 aber sehr klein ist.

Die Gleichgewichtskurve (III, Fig. 2) des Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$ ist mit abgebildet, weil sie sehr ähnlich derjenigen von $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ ist; die Kurve auf der Wasserseite ist, entsprechend einer größeren Löslichkeit von CrO_3 in Wasser bei 0° und tieferen Temperaturen, viel länger, als dies im System $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ der Fall ist.

An jedem Punkte der Kurve CK hat die mit festem KNO_3 im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit eine bestimmte Zusammensetzung und deshalb einen bestimmten Wasserdampfdruck, der innegehalten werden muß. Dieser Dampfdruck erreicht bei 120° (dem gewöhnlichen Siedepunkt einer gesättigten wässerigen KNO_3 -Lösung) etwa 1 Atmosphäre, steigt dann zu einem Maximum an, das in diesem Falle nur 2—3 Atmosphären beträgt, und wird schließlich im Punkte K zu Null. In derartigen Systemen (bei denen die flüssige Phase unter gewissen Bedingungen irgend eine zwischen den beiden Komponenten liegende Zusammensetzung haben kann) hängt die Größe des maximalen Gleichgewichtsdruckes hauptsächlich vom Schmelzpunkte des Salzes ab; ist dieser niedrig, wie für KOH , so ist der Maximaldruck weniger als 1 Atmosphäre; ist er hoch, wie für Kaliumsilikat, mag er einige 100 Atmosphären betragen. Nichtsdestoweniger kann die Erniedrigung der Schmelztemperatur eines Silikats durch eine kleine Menge H_2O schon bedeutend sein; es scheint, daß eine Erniedrigung um 100° schon bei einem Dampfdruck von weniger als 20 Atmosphären möglich ist. Es mag auch erwähnt werden, daß der Umstand, daß reines Wasser einen kritischen Punkt von 370° und 200 Atmosphären hat, bei der Diskussion derartiger Systeme von nebensächlicher Bedeutung ist¹.

Die große Analogie zwischen den Systemen I und II zeigt, daß zwischen Schmelz- und Löslichkeitskurven kein Unterschied besteht; ein einfaches und wohlbekanntes Beispiel dafür ist ja auch der Umstand, daß der Schmelzpunkt von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu einer Flüssigkeit ihrer eigenen Zusammensetzung in der graphischen Darstellung nur ein besonderer Punkt der Löslichkeitskurve von CaCl_2 in Wasser ist. Im allgemeinen ist es viel einfacher, solche Phasendiagramme

¹ Siehe darüber: NIGGLI und MOREY, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 84. 373 ff. 1913.

als Löslichkeitsdiagramme aufzufassen, indem man dann der eigentlichen Bedeutung gerechter wird und besser voraussagen kann, was unter besonderen Bedingungen vorgehen wird. Das ist auf klare Weise von GUTHRIE¹ (dem ersten Forscher über Eutektika) vor 30 Jahren festgelegt worden, der wie folgt schreibt (englisches Original):

[Meine Experimente zeigen], „daß Wasser bei einer hohen Temperatur nicht nur die Rolle eines Lösungsmittels in gewöhnlichem engeren Sinne zeigen mag, sondern daß in vielen Fällen keine Beschränkung seiner lösenden Eigenschaft vorhanden ist; mit anderen Worten, daß Lösung und Mischung kontinuierlich ineinander übergehen. Diese Kontinuität ist, wie meine Experimente beweisen, in einigen Fällen vorhanden — und dies in der Tat mit Körpern die keine Affinität zu Wasser haben —, bei Temperaturen nicht über der Schmelztemperatur der Körper für sich.“

Mehr noch, GUTHRIE zeigte die geologische Bedeutung dieser Resultate, indem er schrieb:

„Gerade wie wir in der selektiven Bildung von Salzgemischen die künstlichen Typen der Entstehung mancher primärer Gesteine und metamorpher Modifikationen haben mögen, so kann in der wundervollen Löslichkeit oder Mischbarkeit dieser Gemische mit Wasser ein nicht weniger klarer Typus für die Bildung gewisser vulkanischer Gesteine und die Erklärung einiger ihrer Eigentümlichkeiten vorliegen.“

„Obsidian geschmolzen und unter Druck, nehme ich an, mischt sich freiwillig mit Wasser. Wenn dieser Druck nach und nach abnimmt, entflieht Wasserdampf, und wenn er auch eine große Wärmemenge mit sich nimmt, so mag die Temperatur des Obsidians immer noch über dem Erstarrungspunkt der anhydren Schmelze bleiben, oder er mag durch andere Wärmequellen geschmolzen erhalten bleiben. Schließlich abgekühlt ist er das bekannte amorphe Mineral. Eine schnelle Druckentlastung bedingt eine rasche Verdampfung des Wassers und einen schnellen Wärmeverlust. Die Obsidianmasse, während und infolge des Wasser- und Wärmeverlustes, wird teigig und ‚steigt‘ wie Teig während der Verfestigung empor. Es

¹ Phil. Mag. 18. 117. 1884.

entsteht so Bimsstein, der oft in Überlagerung des Obsidians gefunden wird. Eine schnellere Druckentlastung von oben hat zur Folge, daß die zellige und zerstiebende (vesicular and vesiculating) Masse ausgeworfen wird, und wenn die Zerteilung (vesiculation) fort und fort schreitet, wird vulkanischer Staub produziert.“

Die Phänomene, welche in diesem Paragraph diskutiert wurden, sind nun experimentell von MOREY mit Kaliumsilikat reproduziert worden. Dieser Forscher war imstande, nach Gutdünken eine harte oder bimssteinartige Glasmasse in der Hauptsache durch Änderung der Abkühlungsweise zu erhalten¹.

Was über Systeme mit flüchtigen Stoffen gesagt wurde, mag zur Erläuterung einiger Ansichten über das Verhalten des abkühlenden Magmas dienen. Wenn Kristalle, die keinen flüchtigen Komponenten enthalten, aus einem Magma ausgeschieden werden, das in einem begrenzten Raume liegt, so wird die Konzentration der flüchtigen Komponenten im Rückstand beständig größer, infolgedessen steigt der Dampfdruck an. Diese Dampfdruckzunahme kann unter Umständen so groß sein, daß eine beträchtliche Tendenz, den Raum zu vergrößern, vorhanden ist. Deshalb mag Eruption des Magmas mit einem relativ frühen Stadium seiner Kristallisation verbunden sein².

Andererseits mag der Beginn der Kristallisation dem Umstand zuzuschreiben sein, daß der Druck aufhörte (durch Faltung der Nebengesteine oder anderswie), wobei das Magma seine flüchtigen Bestandteile verlor und deshalb kristallisierte; dieser Prozeß ist der Kristallisation eines Salzes aus einer Lösung infolge Absiedens des Lösungsmittels analog.

Ist kein Entweichen möglich, so wird der Rückstand der Kristallisation der Hauptmasse der nichtflüchtigen Bestandteile eine fluide Lösung sein (im Gegensatz zu flüssig), die Silikate und vielleicht Sulfide usw. enthält und die so beweglich ist, daß sie leicht umgebende Gesteine durchdringen kann und auf diese Weise die Phänomene der Kontaktmetamorphose und Injektion hervorzubringen vermag. Auf diese Weise lassen sich die sehr dünnen Adern und Gänge, die man am Eruptivkontakt oft beobachtet, erklären. Sie zeigen an, daß

¹ MOREY, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 86. 320. 1914.

² Siehe auch NIGGLI, Zeitschr. f. Elektrochemie. 20. 158. 1914.

in einem bestimmten Momente die Gesteine von leichtbeweglichen Lösungen durchdrungen waren, aus denen die Kristalle ausschieden, währenddem die flüchtigen Bestandteile entschwanden. Es war vermutlich auf diese Weise, daß Pegmatite entstanden, da andere Gründe dafür sprechen, daß sie um 600° gebildet wurden, bei einer Temperatur also, bei der alle ihre Mineralien ohne Anwesenheit flüchtiger Bestandteile längst fest sein sollten.

Zusammenfassung.

Auf den vorangehenden Seiten findet sich eine kurze Diskussion über einige Erscheinungen des Druckeinflusses auf die Bildung von Mineralien und Gesteinen. Es scheint, daß im allgemeinen die Wichtigkeit des Faktors Druck auf sogenannte physikalische Änderungen (z. B. Schmelzpunkt einer reinen Substanz) überschätzt wurde gegenüber dem Einfluß auf chemische Änderungen (in mehrkomponentigen Systemen). Druckänderung hat im allgemeinen Änderung der Stabilitätsfelder in einem System zur Folge, wirkt also wie Temperaturänderung oder Änderung der Gesamtzusammensetzung; nur wird im Falle der Druckänderung der Einfluß nicht sehr groß sein, es sei denn, daß leichtflüchtige Stoffe vorhanden sind, wobei sich die Konzentration einer oder mehrerer Komponenten merklich mit dem Druck ändert. Dies ist nichts anderes als ein Beispiel für die allgemeine Regel, daß die Größe des Druckeinflusses auf ein System in der Hauptsache durch den Unterschied in der Kompressibilität der verschiedenen Phasen bedingt ist und um so größer wird, je größer dieser Unterschied ist.

Demgemäß müssen wir bei der Diskussion der Kristallisationsverhältnisse eines komplexen magmatischen Systems den Druck so gut berücksichtigen wie die Abkühlungsart. Druck- als auch Temperaturänderungen können die Kristallisationsfolge, ja sogar den Charakter der Kristallisationen ändern, vorausgesetzt, daß nicht alle Löslichkeitskurven der verschiedenen festen Phasen in gleicher Weise durch die Bedingungsänderungen beeinflusst werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915_2](#)

Autor(en)/Author(s): Johnston John

Artikel/Article: [Druck als ein Faktor der Mineral- und Gesteinsbildung. 89-108](#)