

# Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

---

1920. Heft II

Mai- bis Julisitzung

---

München 1920

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

# Über die Paragenese von $\alpha$ -Quarz und Kohlensäure.

Von A. Johnsen in Kiel.

Mit 2 Figuren und 3 Tabellen im Text.

Vorgelegt von P. v. Groth in der Sitzung am 5. Juni 1920.

## Einleitung.

Paragenese soll die gleichzeitige oder die sukzessive Entstehung mehrerer Mineralarten aus gemeinsamer Mutterlauge bedeuten. Die Untersuchung zweier paragenetischer Mineralien ergibt simultane Bedingungsgleichungen für die Paragenese, so daß diese genauer erforscht werden kann als die Genese einer vereinzelt Mineralart.

Dementsprechend wird sich im folgenden zeigen, daß der Spielraum der Bildungsmöglichkeiten einer Paragenese von  $\alpha$ -Quarz und Kohlensäure viel enger ausfällt als das Existenzgebiet des bloßen Mineralen Quarz.

## I.

### Die Entstehung von $\alpha$ -Quarz.

Setzt man die geotherme Tiefenstufe gleich 33 m für 1° C. und die geobare Tiefenstufe gleich 4 m für 1 Atmosphäre, so stehen in jeder Erdtiefe die Temperatur  $t$  und der Druck  $p$  in der Beziehung

$$(1) \quad t : p = 4 : 33.$$

Temperatur  $t_u$  und Druck  $p_u$  der Umwandlung von  $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz sind durch folgende Gleichung miteinander verbunden

$$(2) \quad t_u = 575 + k \cdot p_u.$$

Die „Konstante“  $k$  erhält man aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, wenn man diese in erster Näherung schreibt

$$(3) \quad k = \frac{T_u (v_\beta - v_\alpha)}{Q \cdot 10^3}.$$

Hierin ist die absolute Umwandlungstemperatur  $T_u = 575 + 273$ , die Differenz der spezifischen Volumina<sup>1)</sup> von  $\beta$ -Quarz und  $\alpha$ -Quarz bei  $T_u$  gleich  $v_\beta - v_\alpha = 0.0026$  und endlich  $Q = 0.178$  die in Literatmosphären gemessene Zunahme der Gesamtenergie bei der Umwandlung von 1 Gramm  $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz;  $Q$  ist das Arbeitsäquivalent der Wärmetönung  $q = 4.3$  Grammkalorien, die von F. E. Wright<sup>2)</sup> und E. S. Larsen<sup>2)</sup> gemessen wurde.

Aus (3) ergibt sich  $k = 0.012$ .

Um die Temperatur zu ermitteln, bei der sich im Erdinnern die beiden Quarzarten ineinander umwandeln, haben wir in (1)  $t = t_u$  und  $p = p_u$  zu setzen; dann folgt aus (1) und (2)  $t_u = 639^\circ$  und  $p_u = 5272$  Atmosphären; diesen Werten entspricht eine Erdtiefe  $\vartheta = 21.1$  km als Maximaltiefe, über die hinaus eine Bildung von  $\alpha$ -Quarz unmöglich ist, wofern nicht der Druck anomal schnell oder die Temperatur anomal langsam mit der Erdtiefe wächst.

In Fig. 1 enthält die Diagonale die figurativen Punkte derjenigen Temperatur-Druckpaare, welche in den dabei vermerkten Erdtiefen  $\vartheta$  normalerweise herrschen. Diese „Geothermobare“ wird von der in erster Näherung geradlinigen Umwandlungskurve bei  $t = 639^\circ$ ,  $p = 5272$  Atmosphären und  $\vartheta = 21.1$  km in zwei Stücke zerschnitten, welche die unterirdischen Existenzbedingungen von  $\alpha$ -Quarz und  $\beta$ -Quarz darstellen.

<sup>1)</sup> Vgl. J. Koenigsberger, N. Jahrb. f. Miner. etc. Beil., Bd. 32, 108, 1911.

<sup>2)</sup> F. E. Wright und E. S. Larsen, Zeitschr. f. anorg. Chem., 68, 338, 1910.

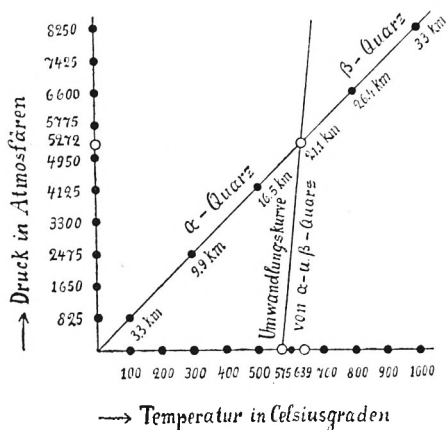


Fig. 1

## II.

## Die Entstehung gewisser Aggregatzustände der Kohlensäure.

Ein laut Etikette von Mursinka stammender Amethyst<sup>1)</sup> des Kieler Mineralogischen Instituts zeigt in einem Hohlraum flüssige und dampfförmige Kohlensäure nebeneinander. Bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . nimmt die flüssige Phase etwa 70 %, die dampfförmige etwa 30 % des Hohlraumes ein; die beiderseitige Grenze wandert beim Erwärmen durch den Dampfraum hin, den sie bei nahezu  $30^{\circ}$  völlig durchlaufen hat. Auf jeden Fall hat sich aller Dampf unterhalb der kritischen Temperatur von  $31.35^{\circ}\text{C}$ . kondensiert, da sonst die immer langsamer wandernde und immer unschärfer werdende Grenzlinie zum Stillstand kommen und zugleich verschwinden müßte, bevor sie den Dampfraum völlig durchschritten hat.

Es darf als höchst wahrscheinlich angenommen werden, daß die Kohlensäure nicht in zwei Phasen, sondern als eine

<sup>1)</sup> Vor einigen Jahren von der Firma Krantz-Bonn bezogen; wahrscheinlich handelt es sich um das Vorkommen vom Dorfe Lipowaja unweit Mursinka im Bezirk Jekaterinburg; vgl. C. Hintze, Handb. d. Miner. I, 1418—19, 1905.

einzigste von dem wachsenden Quarzkristall umschlossen wurde<sup>1)</sup>. Zugleich aber leuchtet ein, daß die Temperatur des Verschwindens<sup>2)</sup> der Dampfblibelle keineswegs gleich derjenigen der Kristallbildung zu sein braucht.

Die Dichte des bei  $+20^\circ$  gesättigten  $CO_2$ -Dampfes sei mit  $\varrho_d$  bezeichnet, diejenige der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen  $CO_2$ -Flüssigkeit mit  $\varrho_f$  und diejenige der Kohlensäure zur Zeit und am Ort der Quarzbildung mit  $\varrho$ ; bedeutet nun  $v$  das gegenwärtige Hohlraumvolumen bei  $+20^\circ$ , so ist  $v$  sehr annähernd gleich dem Volumen der Kohlensäure zu der Zeit, da sie eingeschlossen wurde, denn Quarz zieht sich selbst bei Abkühlung von  $1000^\circ$  bis auf Zimmertemperatur nur um etwa 3 Volumprocente zusammen. Folglich stellt sowohl das Produkt  $v \cdot \varrho$  als auch die Summe der Produkte  $\frac{3}{100} v \cdot \varrho_d$  und  $\frac{7}{100} v \cdot \varrho_f$  die gesamte  $CO_2$ -Masse dar und somit ist

$$(4) \quad \varrho = \frac{3}{100} \varrho_d + \frac{7}{100} \varrho_f.$$

Da nach Tabelle A<sup>3)</sup>, bezogen auf Wasser,  $\varrho_d = 0.190$  und  $\varrho_f = 0.766$  ist, so ergibt sich  $\varrho = 0.60$ ; dies ist nach derselben Tabelle die Dichte flüssiger, bei  $+30^\circ$  mit ihrem Dampf im Gleichgewicht befindlicher und somit einem Druck von 70.7 Atmosphären ausgesetzter Kohlensäure. Jedoch zeigt Tabelle B, daß in derjenigen Erdtiefe  $\vartheta$ , deren normale Temperatur  $+30^\circ$  beträgt, d. h. in 1000 m Tiefe, ein viel höherer Druck, nämlich ein solcher von 251 Atmosphären herrscht; daher ist dort auch die  $CO_2$ -Dichte erheblich größer als 0.60 und zwar 0.68. Aus dieser Tabelle ersehen wir zugleich, daß in Tiefen von mehr als 1 km, deren Temperaturen oberhalb der kritischen ( $31.35^\circ$ ) liegen, die  $CO_2$ -Dichte weiterhin zunimmt, so daß sie bei  $3\frac{1}{2}$  km etwa gleich  $\varrho = 0.8$  wird.

1) Diese Annahme machte für derartige Einschlüsse bereits H. Cl. Sorby in seiner klassischen Arbeit (Quart. Journ. Geol. Soc. 14, 453. London 1858).

2) A. Karpinsky fand für drei Amethyste von Lipowaja bei Mursinka  $28.3^\circ$ ,  $30.1^\circ$  und  $30.6^\circ$  (Ref. in Zeitschr. f. Krist. 6, 280, 1882).

3) E. H. Amagat, Compt. rend. 114, 1093. Paris 1892.

Tabelle A.

| Temperatur<br>in<br>Celsiusgraden | Druck<br>des gesättigten<br>$CO_2$ -Dampfes<br>in<br>Atmosphären | Dichte $\rho_d$<br>des gesättigten<br>$CO_2$ -Dampfes | Dichte $\rho_f$ des<br>flüssigen $CO_2$<br>(im Gleich-<br>gewicht mit<br>Dampf) |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 0                                 | 34.3                                                             | 0.096                                                 | 0.914                                                                           |
| + 5                               | 39.0                                                             | 0.114                                                 | 0.888                                                                           |
| + 10                              | 44.2                                                             | 0.133                                                 | 0.856                                                                           |
| + 15                              | 50.0                                                             | 0.158                                                 | 0.814                                                                           |
| + 20                              | 56.3                                                             | 0.190                                                 | 0.766                                                                           |
| + 25                              | 63.3                                                             | 0.240                                                 | 0.703                                                                           |
| + 30                              | 70.7                                                             | 0.334                                                 | 0.598                                                                           |
| + 31.35                           | 72.9                                                             | 0.464                                                 | 0.464                                                                           |

Tabelle B.

| Erdtiefe $\vartheta$<br>in<br>Metern | Temperatur $t$<br>in<br>Celsiusgraden | Druck $p$<br>in<br>Atmosphären | Dichte $\rho$<br>des $CO_2$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1000                                 | 30                                    | 251                            | 0.68 (flüssig)              |
| 1328                                 | 40                                    | 333                            | 0.70 (gasförmig)            |
| 2796                                 | 84                                    | 700                            | 0.75 „                      |
| 3304                                 | 100                                   | 827                            | 0.77 „                      |

Berechnet wurden diese  $\rho$ -Werte oder zunächst die ihnen entsprechenden Volumina  $v$  der Gramm-Molekel aus der van der Waalsschen Gleichung  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$ ; mißt man hierin die Drucke  $p$  in Atmosphären und die Volumina in Litern, so wird  $R = 0.08207$ , während die beiden  $CO_2$ -Konstanten<sup>1)</sup> die Größen  $a = 3.466$  und  $b = 0.04146$  annehmen.

Somit ergab sich, daß der untersuchte  $CO_2$ -Einschluß in keiner einzigen Erdtiefe bei denjenigen Temperaturen und Drucken entstehen konnte, die sich aus der geothermen und

<sup>1)</sup> Umgerechnet aus Landolt-Börnsteins Physikal.-Chem. Tabellen (3. Aufl., S. 188, Berlin 1905), wo  $a$  und  $b$  auf andere Maßeinheiten bezogen sind.

der geobaren Tiefenstufe berechnen. Da nun die  $CO_2$ -Dichten der Tabelle B, die auch auf der Geothermobare der Fig. 2 vermerkt sind, den berechneten Wert  $\varrho = 0.60$  beträchtlich überwiegen, so hat man für den Ort und die Zeit der  $CO_2$ -Bildung entweder anomal hohe Temperatur oder anomal geringen Druck anzunehmen. Wir betrachten zunächst den ersteren Fall und setzen in der erwähnten Zustandsgleichung für  $a$  und  $b$  wieder die obigen Konstanten und für  $v$  das in Litern gemessene Molvolumen  $44/0.6 \cdot 10^3 = 0.0733$  ein. Dann folgt aus

$$(5) \quad t_x = \frac{(p_x + 645) \cdot 0.0318}{0.08207} - 273$$

für den Druck  $p_x$  irgend einer Erdtiefe  $\vartheta$  diejenige Temperatur  $t_x = T_x - 273$ , auf welche der Ort der Quarzbildung in der Tiefe  $\vartheta$  erwärmt gewesen sein muß. Nennen wir die normale Temperatur der Tiefe  $\vartheta$  wieder  $t$ , so stellt  $\Delta t = t_x - t$  die anomale Temperaturerhöhung dar.

In der Tabelle C ist dies für mehrere Erdtiefen  $\vartheta$  bis zu etwa  $6\frac{1}{2}$  km durchgeführt. Tragen wir die  $p_x$ -Werte und die  $t_x$ -Werte dieser Tabelle in das Koordinatensystem der Fig. 2 ein, so liegen die figurativen Punkte auf einer und derselben Geraden und diese repräsentiert die Isochore<sup>1)</sup> der Kohlensäure für die Dichte  $\varrho = 0.60$ .

Tabelle C.

| Erdtiefe $\vartheta$<br>in<br>Metern | Druck $p = p_x$ in<br>der Tiefe $\vartheta$ , in<br>Atmosphären | Temperatur $t_x$<br>in<br>Celsiusgraden | Anomale Er-<br>hitzung<br>$\Delta t = t_x - t$ | Dichte $\varrho$<br>des $CO_2$ |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| 284                                  | 72                                                              | 30                                      | 22                                             | 0.60 (flüssig)                 |
| 1000                                 | 251                                                             | 74                                      | 44                                             | " (gasförmig)                  |
| 1328                                 | 333                                                             | 106                                     | 66                                             | " "                            |
| 1984                                 | 497                                                             | 170                                     | 110                                            | " "                            |
| 2796                                 | 700                                                             | 248                                     | 164                                            | " "                            |
| 6368                                 | 1593                                                            | 594                                     | 403                                            | " "                            |

<sup>1)</sup> Daß die Isochoren der Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten geradlinig sind, folgt unmittelbar aus der allgemeinen Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

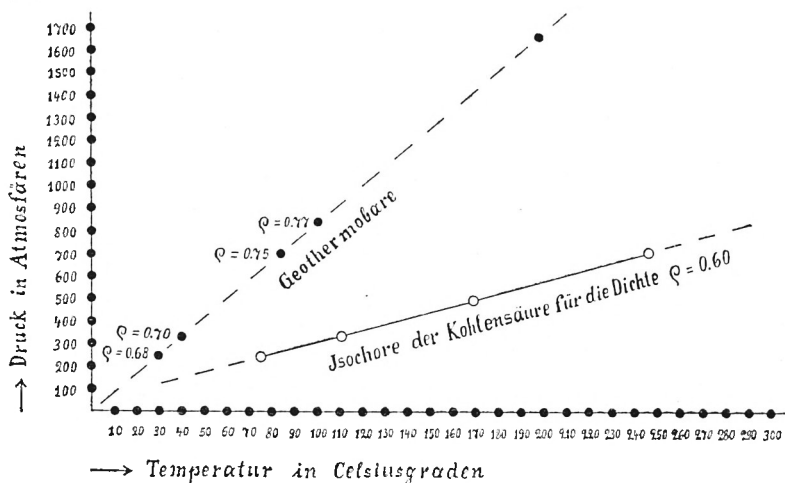


Fig. 2

## III.

Die Paragenese von  $\alpha$ -Quarz und Kohlensäure.

Da sich unser Amethyst von Mursinka beim Atzen mit  $HF$  als frei von Zwillingbildung nach dem Schweizer Gesetz erwies, so ist er nicht aus  $\beta$ -Quarz hervorgegangen, sondern entspricht einer Paragenese von  $\alpha$ -Quarz und Kohlendioxyd, für die nunmehr die maximale Erdtiefe berechnet werden soll. Diese Paragenese muß offenbar der Kohlensäure-Gleichung (5) und zugleich der Quarz-Gleichung (2) gehorchen. Somit folgt

$$(6) \quad 575 + k \cdot p_x = \frac{(p_x + 645) \cdot 0.0318}{0.08207} - 273,$$

wonach sich  $p_x = 1593$  Atmosphären ergibt; hieraus findet man die Erdtiefe  $\vartheta = 6368$  m und deren normale Temperatur  $t = 191^\circ \text{C}$ . Dagegen liefert (2) für  $p_u = p_x = 1593$  Atmosphären die wirkliche Temperatur  $t_u = t_x = 594^\circ$  und demnach eine Erhitzung um  $\Delta t = t_x - t = 403^\circ$ . Statt solcher Erhitzungen kann man, wie wir bereits sahen, auch Druck-

entlastungen annehmen; dann ist  $p_x = \frac{t_x - 575}{k}$  statt  $t_x = 575 + k \cdot p_x$  aus (2) in (5) einzusetzen; hierdurch wird die Temperatur der Paragenese zwar wieder  $594^\circ$ , aber sie führt, als normale Erdtemperatur betrachtet, zu einer Tiefe von fast 20 km statt  $6\frac{1}{2}$  km. Es ist jedoch kaum zweifelhaft, daß man bereits für  $6\frac{1}{2}$  km Tiefe, wo normalerweise etwa 1600 Atmosphären Druck und  $200^\circ$  C. herrschen, Hohlräume und Entlastungen nicht in Betracht ziehen darf.

### Schluss.

Die Bemerkungen der Einleitung haben sich verwirklicht. Während die Erdhülle, in der sich  $\alpha$ -Quarz bilden kann, über 21 km mächtig ist, muß sich der durch gewisse Kohlensäureeinschlüsse ausgezeichnete  $\alpha$ -Amethyst von Mursinka in einer Erdtiefe von nicht mehr als  $6\frac{1}{2}$  km gebildet haben; überdies lag die Temperatur am Orte der Paragenese, je nach seiner Erdtiefe, um bestimmte Beträge  $\Delta t$  über dem normalen Wert und zwar wächst  $\Delta t$  mit der Tiefe  $\vartheta$ , bis bei  $\vartheta = 6\frac{1}{2}$  km die anomale Erhitzung den Betrag  $\Delta t = 400^\circ$  erreicht und eine Temperatur von fast  $600^\circ$  zur Folge hat; der Amethyst stellt also eine thermale Bildung dar. Diese Zahlen gelten für den besonderen Fall, wo bei  $+20^\circ$  die Volumina der flüssigen und dampfförmigen Kohlensäure annähernd 70 % und 30 % des Hohlraumes im Quarz ausmachen. Die angewandte Methode aber kann naturgemäß auf andere Volumverhältnisse übertragen werden.

Eine Anwendung auf Quarzkristalloblasten vermag vielleicht genauere Vorstellungen über Gesteinsmetamorphose herbeizuführen.