

# Hydrothermal-synthetische gemeinsame Kristallisation von Orthoklas und Quarz, I.

(Untersuchungen im System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ )

Von H. Schloemer, Saarbrücken

*(Einleitung; die Hydrothermalanalyse; Versuchsgestaltung; geschichtliche Entwicklung der Quarz-Feldspat Synthesen; Bestimmung der Löslichkeit des Orthoklas in  $H_2O$ ; Bestimmung der Löslichkeit des Orthoklas in Gegenwart von Lösungsgenossen; das System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ; Kristallwachstum am Orthoklas; Kristallisation von Orthoklas und Quarz mit eutektischem Gefüge; Reaktionsgefüge von Orthoklas mit metasomatischer Quarz-Infiltration.)*

*(Introduction; the hydrothermal analysis; arrangements for the test; historic development of the quartz-feldspar synthesis; determination of the solubility of orthoclase in  $H_2O$ ; determination of the solubility of orthoclase in the presence of other solvents; the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ; growth of crystals on orthoclase; crystallization of orthoclase and quartz with eutectic structure; reaction structure of orthoclase with metasomatic quartz infiltration.)*

*(Introduction; l'analyse hydrothermique; disposition des essais; développement historique des synthèses de quartz-feldspath; détermination de la solubilité de l'orthoclase dans  $H_2O$ ; détermination de la solubilité de l'orthoclase en présence d'autres solvants; le système  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ; croissance de cristaux sur l'orthoclase; cristallisation de l'orthoclase et du quartz avec structure eutectique; la structure de réaction de l'orthoclase avec infiltration de quartz métasomatique.)*

## Übersicht

Es wird einleitend die Methode und die Technik der hydrothermalen Synthese dargelegt. Für die Züchtung silikatischer Kristalle ist die Kenntnis über das Reaktionsverhalten und die Löslichkeit mit Wasser und wässrigen Lösungen Voraussetzung. Diese werden vor dem Versuch eines Wachstums an Einkristallen eingehendst studiert. Die Herstellung eutektischer Orthoklas-Quarz-Gefüge granophyrischer Struktur wird möglich gemacht; ebenso zeigen Versuche an mineralischen Mischungen von Orthoklas und Quarz, daß synthetische metasomatische Bildungen gleichermaßen zu granophyrischen Bildungen führen können.

Die Beantwortung der Frage nach der Entstehung der Minerale und der Gesteine ist uns in zunehmendem Maße mit Beginn dieses Jahrhunderts leichter gemacht worden. Die Fähigkeit, in die innerste Struktur der Kristalle zu schauen, eröffnet Wege zum synthetischen Aufbau von Mineralen und Mineral-Assoziationen, den Gesteinen. Aus der Synthese lassen sich alsdann Rückschlüsse über den möglichen Werdegang einer Mineralart ableiten und es können Aussagen gemacht werden über den Existenzbereich und über die Entstehungsbedingungen. Obwohl der oftmals laboratoriumsmäßig gefundene Weg einer Synthese nicht immer der natürliche ist, so gibt das Experiment immerhin einen Hinweis.

Die vorliegende Arbeit will sich allein mit der Synthese aus wässriger Lösung beschäftigen mit dem Ziel, über die Erscheinungen hydrothermalen Verwachsungen zwischen Quarz und Orthoklas\*) Aussagen machen zu können.

Die Herstellung der kristallinen Phasen von Quarz ( $SiO_2$ ) und Kali-Feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ) aus wässrigen

Lösungen ist unter normalen atmosphärischen Bedingungen wegen der viel zu geringen Löslichkeit der Kieselsäure und der Silikate in reinem Wasser nicht möglich. Eine Steigerung der Löslichkeit allein durch Erhöhung der Temperatur führt noch nicht zu einem gewünschten Erfolg; es ist erforderlich, noch zusätzlich unter einem vermehrten Druck die Experimente durchzuführen. Eine solche Forderung bedingt eine wesentliche Erschwerung der Experimentiertechnik. Dies ist auch der Grund, weshalb erst in neuerer Zeit in dem Bereich hoher Temperaturen und erhöhter Drucke ein Fortschritt in der künstlichen Herstellung von Mineralen und in der Beurteilung der Entstehung von Gesteinsarten gemacht werden konnte. Die Verbesserung der Stähle zur Fertigung geeigneter Autoklaven, eine verbesserte Meß- und Regeltechnik und schließlich die Möglichkeit, durch Einsatz der Röntgendiagnostik, selbst bei Mengen unter 5 mg Substanz noch zu einer sicheren Beurteilung der Versuchsergebnisse zu gelangen, förderten die Methode der hydrothermalen Synthese.

## 1. Die Hydrothermalsynthese

Das Wesen der Hydrothermalsynthese besteht in der Fähigkeit des Wassers, bzw. des Wasserdampfes bei erhöhten Temperaturen vornehmlich im sogenannten kritischen oder überkritischen Bereich, das ist das Gebiet um  $370^\circ C$  und darüber, eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxyden, Silikaten oder auch anderen mineralischen Verbindungen zu zeigen.

Der Einfluß des Druckes ist sekundärer Natur, der bedingt ist durch den Siedepunkt des Wassers bei  $100^\circ C$  im atmosphärischen Bereich. Um ein Entweichen des Wasserdampfes zu vermeiden, muß deshalb im geschlossenen Volumen gearbeitet werden, was bekanntlich zu einer Druckzunahme im System führt.

\*) In Anlehnung an Mackenzie (1) sei unter Orthoklas die Bezeichnung für die monokline Tief-Temperaturform des Kali-Feldspats ( $KAlSi_3O_8$ ) verstanden.

Tabelle 1

Temperatur  $T$  in  $^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit von dem Druck  $P$  in at und dem Füllungsgrad  $F$  in g/100  $\text{H}_2\text{O}$ 

P	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
F															
5	500														
10		396	533	696,5	863										
15		365,5	444,5	530	627,5	727	830	945							
20			416	475,5	538	607	675	746	817	889	961				
25			404	452	499,5	549	596,5	646,5	679	746	795	844	893	942	991
30			400,3	439,4	477	515,5	553	591	628	665	703,4	740,5	778,8	816	853,5
35			395,5	431	460	491	522	553,5	583,5	615	647	687,5	708	739	770
40			396,5	422	448	472	498	523	549,5	576	602	628	653	678	704
45			391	413,5	437	456	478,5	498	520	542,5	564	585	606	627	648
50			383,5	403,5	422	440	458	476	494	513	530	548	566	584	602
55		358	374	390,5	407,5	422	438	453,5	468	485	501	516,5	532	548	564
60		349,5	362	376	390	402	416	429	442	456	469	482	495,5	509	522
65		336,5	346	358	370	380	391	402	413	425	436	447	458	468,5	479,5
70	303,5	317	325	336	346	354	362	370	380	390	399,5	408	417,5	427	435,5
75	283,5	291,5	300	309	315	322	329	336	342	351	358	365	372	379	386,5
80	254	260,5	268	275	279	285	291	298	303	309,5	316	322	328	334	340
85	218	223	230	236	240	244	250	255	261	265	271	276	281	286	291,5
90	174	179	185	190	194	199	204	209,5	215	220	225	230	235	240	245
95	118,3	125	130	136	140	145	151	156	162	167	172	177	182	187,5	192,5
Fortsetzung															
P	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
F															
5															
10															
15															
20															
25															
30	890,5	928	965												
35	800	831	861	892	923	954	985								
40	730	755,5	781	807	832,5	858	884	910	935,5	961	986				
45	669,5	690,5	712	733,5	754,5	776	797	818	839	860	881,5	903	923,5	945	966
50	620	638	656	675	693	711	728,5	747	765	783	801	819	836,5	854,5	872,5
55	579,5	597	610	626	642	657,5	672,5	688	703,5	719	734	750	765	781	796
60	536	549	562	575,5	588,5	602	615	628	642	655	668	681	694	708	721
65	490,5	501,5	512,5	523	534	544,5	555,5	566	577	588	599	610	621	632	643
70	445	453	462	471	480	489	498	507	516	525	534	542	552	560,5	569,5
75	393,5	401	408	415	422	429	436	444	451	458	465	472	479	486	493
80	346	352	358	364	370	376	382	388	394	399,5	405	411	417	423	429
85	297	302	307	312	317,5	323	328	333	338	343	348	353	358	363	368
90	250	255	260	265	270	275	280,5	285,5	290,5	295,5	301	306	311	316	321
95	197,5	203,5	208	213	218	223	228	233	238	243	248,5	253,5	258,5	263,5	268,5

Zur Kenntnis des Einflusses der verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Druck, Menge des Wassers in einem geschlossenen System kann man sich der VDI-Dampf tafeln bedienen oder der Zusammenstellung von Wukalowitsch (2) über die thermodynamischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. Diese Zusammenstellung ist das Ergebnis der letzten 5. internationalen Wasserdampf tafelkonferenz von London 1956, auf der die experimentellen Arbeiten zur Erforschung der thermodynamischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes über einen Bereich von 0 — 1000 °C und 0,01 — 1000 at zusammengetragen worden sind.

Wegen des Fehlens einer allgemein gültigen thermodynamischen Formel für das Wasser, bzw. für den Wasserdampf, ist man auf die experimentelle Ermitt-

verschiedenartig assoziierten Molekülgruppen anzusehen ist, kann die Zustandsgleichung

$$P v = R T \left( 1 - \sum_n \beta_n v^{-n} \right)$$

gelten, wobei

$P$  = Druck in at (kg/m<sup>2</sup>)

$v$  = spezifisches Volumen in m<sup>3</sup>/kg

$R$  = Gaskonstante, bezogen auf 1 kg

$T$  = absolute Temperatur

$n$  = 1, 2, 3, 4

$\beta_n$  = Koeffizienten, deren Bestimmung für  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  und  $\beta_4$

von Wukalowitsch (2) angegeben sind.

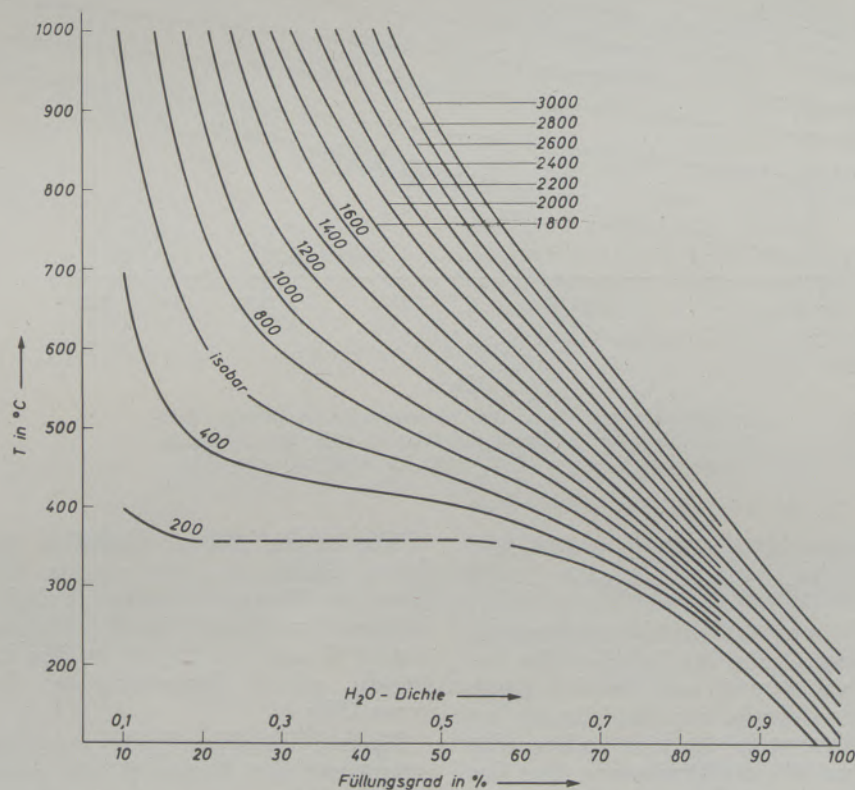


Abb. 1

Verlauf der Isobaren in Abhängigkeit von Temperatur und Füllungsgrad

lung der Abhängigkeit des Druckes von Temperatur und Volumen angewiesen. Für den überhitzten Wasserdampf ist neben den Gesetzen der realen Gase für die Aufstellung einer Zustandsgleichung noch die Theorie der Assoziation von einzelnen Molekülen eines Gases zu Komplexen von zwei, drei, vier oder mehr Molekülen zu berücksichtigen. Solche im Gleichgewicht befindliche assoziierten Molekülgruppen befinden sich in ständiger Wechselwirkung miteinander. Da der überhitzte Wasserdampf deshalb als ein Gemisch von Gasen aus einem Molekül und mehreren

Die Werte des spezifischen Volumens sind in Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnet worden und in guter Übereinstimmung mit den sorgfältigen experimentellen Bestimmungen von mehreren teilweise unabhängig voneinander arbeitenden Forschergruppen wie Tammann und Rührenbeck (3), Keenan und Keyes (4), Keyes, Smith, Gerry (5), Kirillin, Rumiantsev, Zubarev (6) und Holser, Kennedy (7) befunden worden.

Da für die praktische Anwendung der Wasserdampf tafeln die Kenntnis des prozentualen Füllungs-

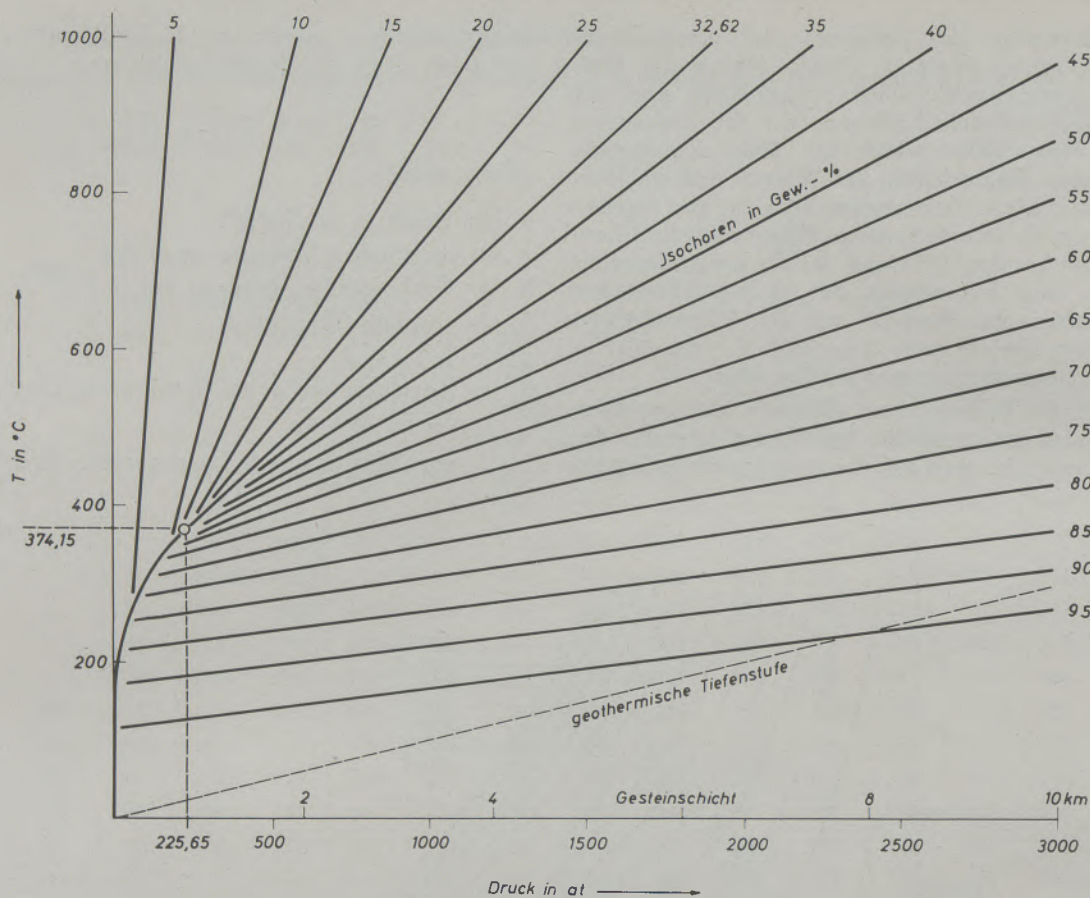


Abb. 2

Dampfdruckkurve mit seitlich abzweigenden Isochoren; Temperatur bis 1000 °C, Druck bis 1000 at nach den internationalen Rahmentafeln 1957, 1000 bis 3000 at extrapoliert

grades der Angabe des spezifischen Volumens vorzuziehen ist, ist eine Umrechnung gemäß  $F = \frac{100}{v}$  ( $F =$  Füllungsgrad in g/100 g H<sub>2</sub>O) zweckmäßig. Eine solche Umrechnung ist in der Tabelle 1 für den Temperaturbereich bis 1000 °C und für den Druck bis 3000 at gegeben. Wegen der Ausdehnung des Druckbereichs bis 3000 at in der hier vorliegenden Arbeit war es erforderlich, die Druckwerte über den Gültigkeitsbereich der internationalen Rahmentafel hinaus von 1000 at bis 3000 at zu extrapolieren. Diese extrapolierten Werte sind in der Tabelle 1 mit enthalten. Die Abb. 1 veranschaulicht den Verlauf der Isobaren graphisch, wie er sich aus der Tabelle 1 ergibt.

Für das experimentelle Arbeiten unter hydrothermalen Bedingungen ist mit dieser Graphik eine angenehme Ableitung der einzustellenden Versuchsbedingungen verbunden, da für einen bestimmten Druck bei einer bestimmten Temperatur ganz einfach in der Abszisse der vorzugegebende Füllungsgrad abzulesen ist.

Um sich über die Eigenschaften des Wassers zu orientieren, ist es für das experimentelle Arbeiten im hydrothermalen Gebiet erforderlich, den Verlauf der Linien gleichen Volumens (Isochoren) zu kennen.

Wie aus der Abb. 2 ersichtlich, stellen diese Isochoren Gerade dar, die von der Dampfspannungskurve des Wassers abzweigen. Lediglich die kritische Isochore  $F = 32,62$  (kritischer Füllungsgrad), die bei 374,15 °C und bei 225,65 at den kritischen Druck erreicht, gilt als Fortsetzung der Dampfspannungskurve OKr.

Bis zum kritischen Punkt teilt diese Dampfspannungskurve das System in die gasige und in die flüssige Phase. Setzt man in einem geschlossenen Volumen — wie das bei Versuchen in Autoklaven der Fall ist — ein Experiment so an, daß man von einem Füllungsgrad kleiner als 32,62 % ausgeht, so bewirken bei allmählicher Verdampfung der Flüssigkeit nach dem Übergang von dem anfangs zweiphasigen System in ein einphasiges große Temperaturerhöhungen nur eine geringe Druckzunahme; umgekehrt wird bei einem Füllungsgrad größer als 32,62 % von dem Moment des Übergangs in ein einphasiges System eine nur geringe Erhöhung der Temperatur bereits zu einer rasch ansteigenden Zunahme des Drucks führen.

Bei der Temperatur des Übergangs des zweiphasigen Systems in ein einphasiges — sei es gasig oder flüssig — erreicht die Dichte des Wasserdampfes bzw. des Wassers den Wert  $\frac{1}{v}$ . Da für alle Isochoren

die Dampfspannungskurve das Gleichgewicht zwischen gasig und flüssig darstellt, entspricht die Dichte einer Phase von dem Übergang des zweiphasigen Systems zum einphasigen immer dem Füllungsgrad dividiert durch 100.

Wegen der eminenten Bedeutung der Dichte des Wassers für die Reaktionsfähigkeit gegenüber oxydischen oder silikatischen Verbindungen sei auf die an sich bekannten Verhältnisse im kritischen Bereich besonders hingewiesen, die ebenso schon von Nacken (1921) (8) und von Mosebach (1955) (9) beleuchtet worden sind.

In der Abb. 3 ist ein Ausschnitt der Sättigungskurve des Wasserdampfes für den engsten kritischen Bereich 370—374 °C dargestellt; auf der Abszisse findet man die Dichtewerte für den gesättigten Wasserdampf und für das kochende Wasser.

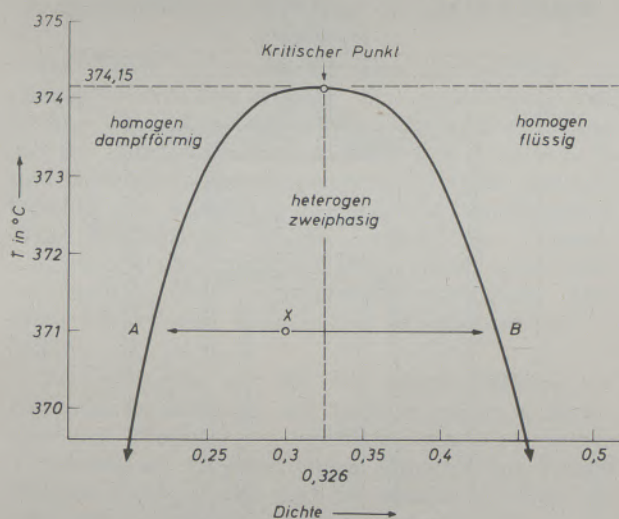


Abb. 3

Ausschnitt der Dampfspannungskurve des gesättigten Wasserdampfes im kritischen Bereich 370—374,15 °C

Die Kurve zeigt die Begrenzung der beiden homogenen Phasen gasig und dampfförmig gegenüber dem heterogen-zweiphasigen Gebiet.

Nimmt man irgendeinen Punkt X in dem zweiphasigen Gebiet als Systempunkt an, so gestattet eine Konjugationslinie AXB im Schnitt mit der Sättigungskurve in A die Dampfdichte, in B die entsprechende Dichte der Flüssigkeit der zum Punkt X gehörigen zwei Phasen abzulesen.

Geht man von dem kritischen Füllungsgrad 32,62% aus, so bedeutet in dem Temperaturintervall von 372° nach 374 °C die Dichteabnahme der flüssigen Phase eine solche von etwa 25%, bezogen auf die Dichte bei 372 °C. Es darf daher angenommen werden, daß der Übergang von der flüssigen zur gasigen Phase mit einer erheblichen Abnahme der Lösungsfähigkeit des Wassers verbunden ist. Andererseits werden durch geringe oszillierende Temperaturschwankungen — wie sie in diesem Temperatur-

bereich allein schon experimentell bedingt auftreten — sehr starke Dichteschwankungen hervorgerufen, die zu einer lebhaften Durchmischung führen und zu einer erhöhten Reaktionsfreudigkeit gegenüber den beteiligten Phasen Anlaß geben können.

## 2. Versuchsgestaltung

Der Entwicklung der Autoklaven ist besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Auf Grund früherer Erfahrung mußten folgende Anforderungen an die „Bomben“ gestellt werden:

1. Korrosionsbeständigkeit des Stahlmaterials.
2. Gewährleistung eines dichten Verschlusses.
3. Sicherheit gegenüber Explosionsgefahr.
4. Manuell zugängliche experimentelle Handhabung.

Die Benutzung herkömmlicher Druckgefäße erwies sich als nicht zweckmäßig, da diese entweder nicht für genügend hohe Drücke konstruiert waren oder ein zu kleines Volumen aufwiesen.

Da über das Verhalten von Stählen gegenüber überhitztem Wasser noch wenig bekannt ist, galt der Prüfung auf möglichst vollkommene Korrosionsbeständigkeit unsere erste Sorge. Dank dem finanziellen Entgegenkommen der Firma Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld\*), war es möglich, eine Reihe von Edelstahlqualitäten auf Eignung für den Autoklavenbau zu untersuchen. Aus einer Anzahl hochwertigster Stahlsorten erwiesen sich die Kombinationen ATS (chem. Zus. in % 0,04 C, 0,54 Si, 1,31 Mn, 17,16 Cr, 13,37 Ni, 0,63 Ta/Nb, 66,95 Fe) als eigentlicher Druckkörper und MTS 1 (chem. Zus. in % 0,17 C, 0,46 Si, 0,57 Mn, 11,36 Cr, 0,95 Mo, 86,49 Fe) als Verschleiß als sehr gut brauchbar.

Für exakte quantitative Bestimmungen wurden in Bomben bis zu 30 ccm Nutzinhalt dennoch zur inneren Auskleidung als inertes Material Silber- oder Goldtiegel benutzt. Bis zu einer Temperatur von max. 550 °C war Silber noch gerade geeignet, für höhere Temperaturbereiche mußte den Goldtiegeln der Vorzug gegeben werden. Durch die Einwirkung des Wassers im überkritischen Bereich wurde das Silber in so hohem Maße gelöst, daß die Bomben teilweise wie eine Kristalldruse mit in Lösung gegangenen Silberausscheidungen ausgefüllt waren (Abb. 4).

Für die größeren Autoklaven mit einem Inhalt von 3000 ccm, die besonders für das Wachstum der silikatischen Kristalle gedacht waren, mußten die Versuche ohne Edelmetallauskleidung angesetzt werden. Es gelang nicht, Tiegel mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Länge von etwa 1000 mm so herzustellen, daß sie saugend und gleichmäßig anliegend in den Autoklavmantel paßten.

Der Versuch, galvanisch eine Edelmetallauskleidung im Innern der Bomben anzubringen, gelang zwar gut, aber nach der Erwärmung der Bomben auf

\*) Es sei mir gestattet, besonders Herrn Ing. Schierhold von den DEW, Krefeld, für seine Unterstützung und seine Ratschläge zu danken.

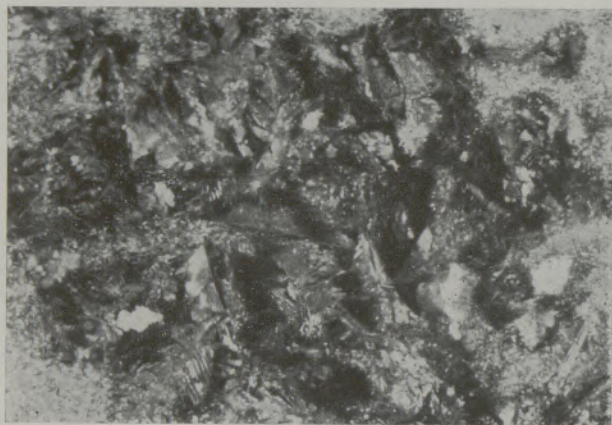


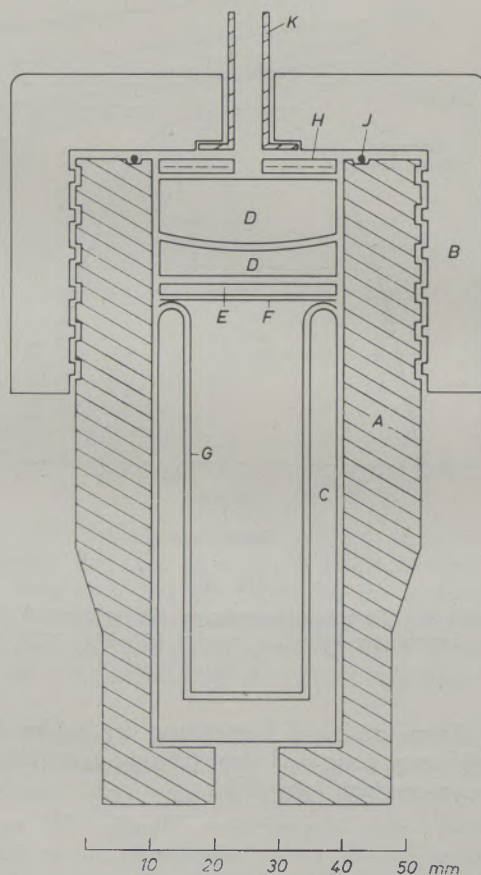
Abb. 4

Neubildung von Silberkristallen als Abscheidung aus Silber-tiegeln bei hydrothormaler 30-tägiger Versuchsbedingung

Temperaturen zwischen 400 und 500 °C zeigte sich eine ungenügende Haftbarkeit auf dem Stahlmantel. Durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Edelmetall blätterte sowohl Gold als auch Silber wieder ab. Die Versuche in diesen Bomben mußten deshalb ohne Edelmetallauskleidung durchgeführt werden.

Wegen der geringen Löslichkeit der Silikate in Wasser, durfte das Volumen der Bomben nicht zu klein sein; je größer aber die Autoklaven wurden, desto schwieriger gestaltete sich der Verschluss. Es galt daher der Dichtung der Bomben, die Drücke bis zu 4000 at bei Temperaturen bis zu 700 °C standhalten sollten, besondere Sorgfalt angedeihen zu lassen. Diese Schwierigkeit scheint durch Verwendung von zwei Stahlsorten, von denen der Verschluss einen anderen Ausdehnungskoeffizient hat als der Druckzylinder, gut behoben zu sein. Wie in der Abb. 5 des Querschnittes eines Autoklaven gezeigt wird, wird außerdem neben einem Edelmetalldeckel noch eine Kupferscheibe als Verschlusskappe zwischen Edelmetall und Stahlkalotte gelegt. Der Schraubverschluss preßt die verhältnismäßig weiche Kupferscheibe auf den Edelmetalldeckel, der seinerseits mit einem umgebördelten Rand des Edelmetalltiegels „verschweißt“. Der eigentliche Druckzylinder, der nochmals von einem Stahlmantel umgeben ist, ist mit einem Winkel von 3° außen konisch gearbeitet, um ihn durch die untere Öffnung aus dem Stahlmantel hinausschieben zu können. Die Einführung dieses konischen Druckzylinders hat sich aus mehreren Gründen als sehr brauchbar erwiesen: Wegen des niedrigen Gewichts gegenüber der ganzen Bombe ist eine eventuelle Kontrollwägung möglich; der Inhalt der Bombe ist leicht zur weiteren Untersuchung zugänglich und die Umbördelung der Edelmetallauskleidung ist ohne Ribbildung zu bewerkstelligen und so handlich durchführbar, daß ohne manuelle Ermüdungserscheinungen schnell mehrere Bomben neu hergerichtet werden können, so daß diese fast wie Reagenz-„Gläser“ zu handhaben sind.

Wegen der nur mit großem finanziellem Aufwand möglichen Kontrolle des Drucks mit Manometern, bzw. mit entsprechenden Schreibern, ist die Bestimmung des Drucks nur indirekt aus dem vorher mitgeteilten Verlauf der Isochoren in Abhängigkeit von der Temperatur möglich. Um eventuelle Undichtigkeiten im Verlauf eines Versuches zu erkennen, ist auf dem Kopf der Bombe eine Art Ventil angebracht worden, das einen Wasserverlust aus der Bombe anzeigt. Diese einfache Vorrichtung hat sich vor allem bei den größeren Autoklaven, die für die Kristallzuchtung gebaut worden sind, sehr bewährt. Gleichzeitig sollte so vermieden werden, daß der entweichende Wasserdampf im Weg über das Schraubgewinde des Verschlusses den Verschluss sprengt und zu einer Gefahr für den Experimentierenden wird, wie zweimalige Erfahrungen gezeigt haben.



- A) Stahlmantel
- B) Verschluss
- C) Druckzylinder
- D) Druckausgleichkalotten
- E) Kupferscheibe
- F) Edelmetalldeckel
- G) Edelmetalltiegel
- H) Diaphragma
- I) Edelmetallring
- K) Stutzen zur Aufnahme eines U-Rohres

Abb. 5

Querschnitt eines Autoklaven.  
Für Kristallzuchtung bestimmte Autoklaven sind in der Länge zu erweitern und sind ohne Konus-Zylinder gebaut.

Hat das Verschweißen des Edelmetalltiegels mit dem Edelmetalldeckel keine genügende Dichtung gegeben, so wird dem entweichenden Wasserdampf der Weg nach außen vorgeschrieben. Hierfür ist der Verschlusskappe ein stählernes Diaphragma — eine mehrfach längs eingefräste und in der Mitte durchbohrte Stahlscheibe — untergelegt, durch die der Wasserdampf über einen Stutzen in ein gläsernes doppeltes U-Rohr steigen kann, das über den Ofenverschluss hinausragt. Eine durch Spuren von Wasserdampf leicht färbende Substanz befindet sich in dem unteren Knie des U-Rohres und dient als Indikator für den entwichenen Wasserdampf.

Die Beheizung der Bomben erfolgt durch eine Reihe von elektrischen Öfen, die Registrierung der Temperatur mittels Thermoelementen, die entweder in die Wandlung der Autoklaven eingelassen sind oder frei in den Ofenraum ragen.

### 3. Geschichtliche Entwicklung der Quarz-Feldspat-Synthesen

Der Anreiz zur hydrothermalen Synthese war am Anfang allein der Wunsch der Nachahmung von schönen Mineralen, insbesondere der edleren Steine, die für Schmuckzwecke brauchbar sein konnten. So sind viele der Experimentatoren bestrebt gewesen, lediglich ein natürliches Mineral auf synthetischem Wege herzustellen, um der „künstlichen“ Herstellung willen, ohne auch nur den Versuch zu machen, systematisch über Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Lösung und Bodenkörper Erkenntnisse zu erhalten.

Das gilt nicht nur für die ersten Anfänge der Hydrothermalsynthese, als man in einem Gewehrohr eine Mischung im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis des zu erwartenden Minerals mit Wasser erhitzte, sondern auch noch für neuere Arbeiten, die sich mit polynären Systemen befassen, statt die Arbeiten auf das maximal faßbare eines quaternären Systems zu beschränken.

Morey und Ingerson (10) wiesen 1937 darauf hin, daß die Probleme der magmatischen Differentiation, der pegmatitischen Bildungen der Metamorphose wie auch der Mineralansammlungen und der Lagerstätten nur gelöst werden können durch ein systematisches Studium allein der einfachen Systeme der Silikate mit Wasser.

Bis zu dieser Erkenntnis war annähernd ein Jahrhundert vergangen seit Schafhäutel (11) in den „Münchener gelehrten Anzeigen“ 1845 über die künstliche Herstellung von Quarz aus einem  $\text{SiO}_2$ -Gel durch Erhitzen mit Wasser in einem Autoklaven berichtete. Nach ihm gelang auch H. de Senarmont (12) 1851 und O. Maschke (13) 1855 die Kristallisation von Quarz unter hydrothermalen Bedingungen. Im Jahre 1851 erschien von G. A. Daubrée (14) die erste Mitteilung über die synthetische Herstellung von Feldspat, indem er Kaolinit mit dem Mineralwasser von Plombières zwei Tage bei  $400^\circ\text{C}$  erhitzte und Kriställchen von Orthoklas erhielt. Das Wasser von Plombières ist stark Kali-Silikat-haltig und könnte in seiner Konzentration zur Bildung von Orthoklas ausreichen.

Eine Generation später sind es Ch. und G. Friedel und E. Sarasin (15), die sich in den letzten beiden Dekaden vor der Jahrhundertwende mit der Bildung von Kalifeldspat beschäftigten. In ihren Experimenten gingen sie von Mischungen gefällter Kalisilikate und Aluminiumsilikate mit Kaliumhydroxyd aus und erhitzen diese in 200 ccm fassenden Stahlrohren mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf etwa  $500^\circ\text{C}$ . Auf Grund ihrer Beschreibung dürften diese Versuche in einem Druckbereich von etwa 1000 at unternommen worden sein. Sie erhielten immer Mischungen von Quarz und Orthoklas. Erste exakte Versuche unter Anwendung der Theorie der heterogenen Gleichgewichte unternahm E. Baur (16) Anfang dieses Jahrhunderts. Baur versucht, dem Orthoklas ein Existenzfeld im System  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  zu geben. Mit seiner Annahme, daß um  $450^\circ\text{C}$  Gleichgewichte zwischen Orthoklas einerseits und Quarz, Korund und Pyrophyllit andererseits bestehen, trägt er natürlichen Paragenesen Rechnung.

Zu den wenigen, die frühzeitig durch systematische Forschung zu dem System  $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  wichtige Daten beigetragen haben, ist G. Spezia (17) zu nennen, der 1898 erstmals das Wachstum von Quarz verfolgte und damals zu der Erkenntnis gelangte, daß die Löslichkeit des Quarzes mehr von der Temperatur abhängt als vom Druck.

Mit den ersten allen phasentheoretischen Gesichtspunkten gerechten quantitativen Untersuchungen im ternären System  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  begannen 1917 Morey und Fenner (18). Sie bestimmten Löslichkeiten und gaben für die im System auftretenden Kaliumsilikate und deren Hydrate die ersten Daten über die Existenzbereiche und über die Lage der koexistierenden Phasen an. Von diesen Untersuchungen ausgehend sind die ersten Ansätze zur hier vorliegenden hydrothermalen Synthese des Orthoklases gemacht worden. Lediglich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ist im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis zu den verschiedenen Kali-Silikat-Hydraten zugesetzt worden.

Die ersten quantitativen Angaben im System  $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  lieferten C. J. van Nieuwenburg und P. M. van Zon (19). Sie bestimmten die hydrothermale Löslichkeit von Quarz im Temperaturbereich von  $380-500^\circ\text{C}$  bei Drucken bis 500 at. Sie gelangten zu dem später von R. Nacken (20) ausführlich bestätigten Ergebnis der retrograden Löslichkeit im kritischen Bereich.

Der Versuch der Darstellung des Feldspats aus der Schmelze ist bis heute nicht befriedigend gelungen und wird zum einen wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit in einer so hoch viskosen Schmelze, zum anderen wegen seines inkongruenten Verhaltens, d. h. wegen seiner Zersetzung bei  $1150^\circ\text{C}$  in eine Schmelze und Leuzit ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) auch nicht zu erreichen sein.

Nur durch Zusatz von Wolframsäure oder Kaliumphosphat, die sowohl eine Herabsetzung der Viskosität als auch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirken, konnte Hautefeuille (21) oberhalb  $900^\circ\text{C}$  Kalifeldspat erhalten, der sogar eine kristallographische Bestimmung der Flächen (110) (001) und (101) erlaubte.

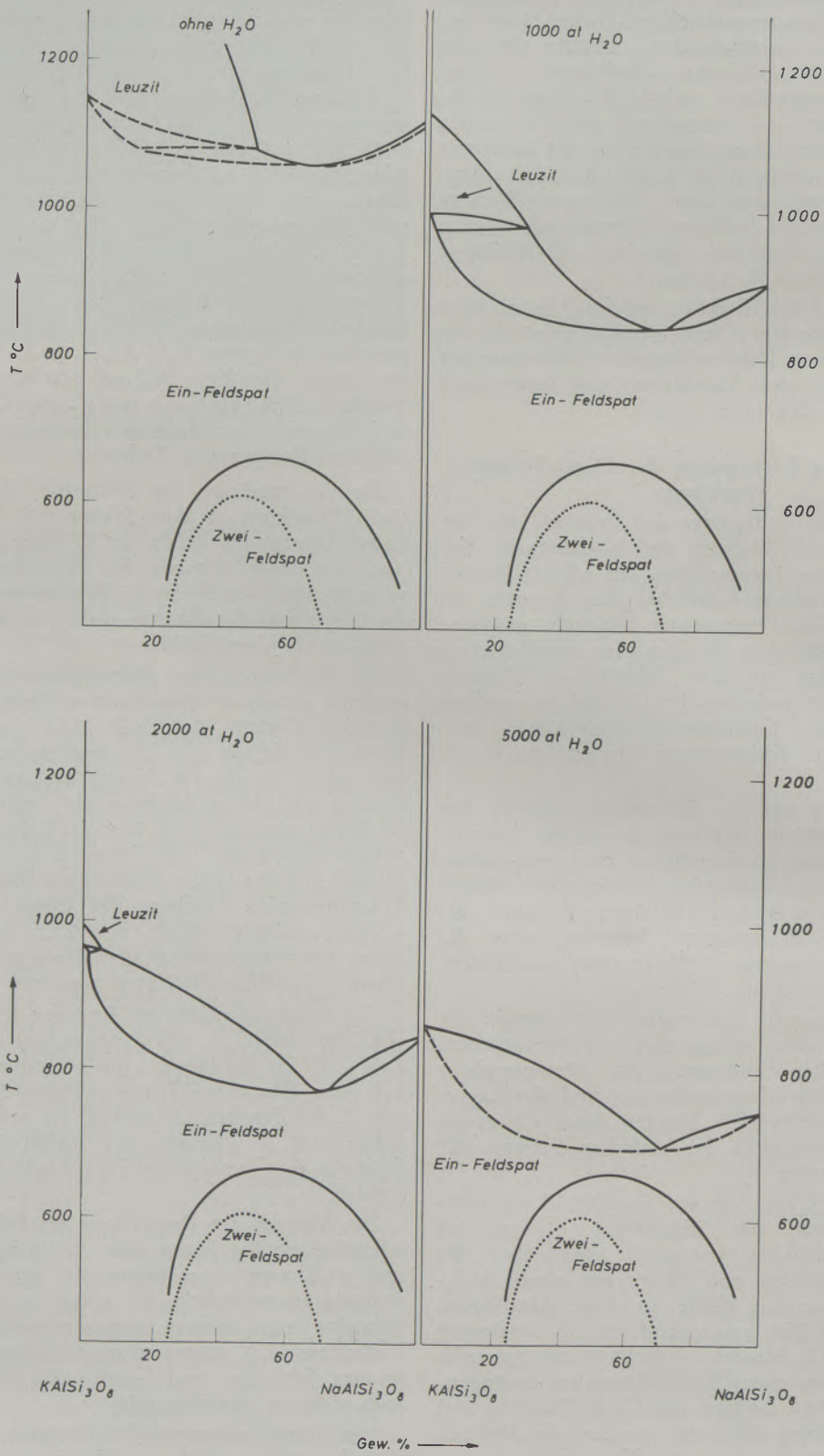


Abb. 6

Das Schmelzverhalten der Alkali-Feldspäte ohne Wasser und bei Wasserdampfdrücken von 1000 at, 2000 at und 5000 at (nach Bowen und Tuttle), (gestrichelt nach Smith und Mackenzie)



Eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des Orthoklases und den Übergang von der Inkongruenz zur Kongruenz erreichte Goranson (22) bei einem Wasserdampfdruck von etwa 2600 bar und 950 °C. In seinen Autoklav-Versuchen stellte er gleichermaßen den „Schmelzpunkt“ eines Glases granitischer Zusammensetzung fest und bestimmte, daß 6,25 % Wasser genügen, um dieses Glas bei 720 °C und einem Wasserdampfdruck von etwa 1000 bar vollständig in eine Schmelzphase überzuführen.

Im System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$  bestimmten Bowen und Tuttle (23) für die Mischkristallreihe Kali-Natron-Feldspat ein Schmelzminimum, das bei einem Wasserdampfdruck von 1000 at bei 843 °C liegt. Eine Erhöhung des Drucks auf 2000 at erniedrigte das Minimum weiter auf 775 °C. Die sich bei dieser Temperatur bildenden Mischkristalle hatten eine Zusammensetzung von etwa 70 % Natron- und 30 % Kali-Feldspat.

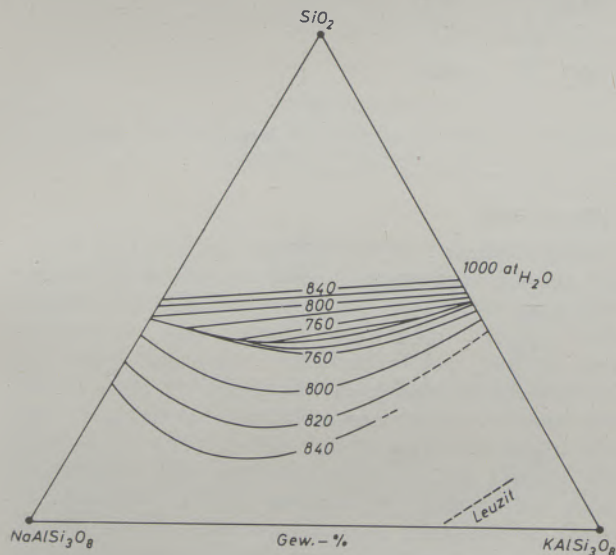


Abb. 7

Schmelzdiagramm bei einem Wasserdampfdruck von 1000 at für die Komponenten Kali-Feldspat, Albit und Quarz. Die Isothermen stellen projizierte Schnitte der Liquiduskurven dar.

Weitere Abkühlung führte beim Schnitt mit der Zwei-Phasen-Grenzlinie unterhalb 660 °C zu einer Entmischung in die beiden Komponenten Kali-Feldspat mit Na-Anteil und Albit mit entsprechendem K-Anteil. Die Lage der Zwei-Phasen-Grenzlinie ist auf Grund von Versuchen an natürlichem Material von Smith und Mackenzie (24) etwa um 80 °C tiefer zu legen, wie diese in der Abb. 6 gestrichelt eingetragen ist. Immerhin sind die Ergebnisse eine glänzende Bestätigung für die schon aus petrographischen Beobachtungen gemachte Annahme der Entstehung der meisten der natürlichen Perthite.

Wie die Abb. 6 zeigt, genügen Drucke von 5000 at noch nicht, um eine primäre Ausscheidung beider Feldspate in möglichst reiner Form zu erhalten. Auch die Hinzunahme von  $\text{SiO}_2$  als ternäre Komponente,

wie diese zu etwa 25 % die meisten Granite charakterisiert, ermöglicht bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  at noch nicht eine Herabsetzung der Minimumtemperatur in das Gebiet der Zwei-Phasen-Feldspate unterhalb 660 °C. Nach der Abb. 7 liegt dieses für etwa 42 %  $\text{SiO}_2$  bei 720 °C. Auf Grund theoretischer Überlegungen würde es erst bei einer Erhöhung des Druckes auf mehr als 4000 at gelingen, primär die beiden Feldspäte Orthoklas und Albit neben  $\text{SiO}_2$  aus der Schmelze zur Kristallisation zu bringen. Nach der Annahme der Druckzunahme von 300 at/km müßte der Druck von 4000 at einer Erdtiefe von weit mehr als 10 km entsprechen. Man darf der Meinung von L. H. Adams (25) zustimmen, daß Granite kaum in einer Erdtiefe tiefer als 10 km auskristallisiert sind.

Berücksichtigt man schließlich noch die unterschiedliche Lage der Zwei-Phasen-Grenzlinie von Smith und Mackenzie zu der von Bowen und Tuttle, so ist die Frage aufzuwerfen, ob die beiden Feldspäte zusammen überhaupt primär aus einem granitischen Magma ausgeschieden werden können oder ob diese Feldspäte sekundär durch Entmischung über den Weg der Mikropertithe — Perthite und durch Rekristallisationseffekte entstanden sind.

Kompliziert und doch vielleicht beantwortet werden diese Verhältnisse durch den Umstand, daß beide Feldspäte in zwei verschiedenen kristallinen Formen vorkommen können: Der Kali-Feldspat mit monokliner Symmetrie als Hochtemperaturform Sanidin, mit trikliner Symmetrie im tieferen Temperaturbereich Mikroklin genannt, der Natronfeldspat mit trikliner Symmetrie als Hochtemperaturform Analbit und bei tieferen Temperaturen Albit genannt. Nach den sehr umfangreichen und sorgfältigen Arbeiten von Goldsmith und Laves (1954) (26) liegt die Umwandlungstemperatur vom Sanidin zum Mikroklin etwa um 500 °C, nach Tuttle und Bowen (1950) (27) für Analbit — Albit in der Nähe von 700 °C. Da in natürlichen Graniten der Analbit kaum bekannt ist und der Orthoklas im Granit in seiner Mikroklin — Modifikation den Sanidin an Häufigkeit übertrifft, ist neben der Meinung, die beiden Feldspäte seien sekundäre Entmischungsprodukte eines vorher bei höheren Temperaturen einheitlichen Kristalls noch zu erwägen, ob nicht beide gleichzeitig als Glieder einer kotektischen Reihe aufzufassen sind.

Es sind bei der Frage nach der Genese dieser Minerale neben den rein wässrigen Bedingungen auch noch die Existenz- und Stabilitätsbereiche zu untersuchen, wenn zusätzlich weitere Komponenten oder auch nur  $\text{CO}_2$  als zweiter leichtflüchtiger Bestandteil zu dem System hinzutritt. Man darf dann damit rechnen, daß die Löslichkeit der Silikate im Wasser noch weiter erhöht wird, bzw. das „Schmelzminimum“ unterhalb der Umwandlungstemperatur Sanidin — Mikroklin erniedrigt wird.

#### 4. Bestimmung der Löslichkeit des Orthoklas in $\text{H}_2\text{O}$

Zu dem aus einem Magma abgeschiedenen Vorkommen des Feldspats gesellen sich die sicher in Gegenwart von viel Wasser im Wege über die Lösung auftretenden Paragenesen Feldspat und Quarz. Diese finden sich als postmagmatische Erscheinung in den

Pegmatiten, in den Apliten und Granophyren. Um das Verhalten des Feldspats, insbesondere des Orthoklas gegenüber einer wässrigen Lösung kennenzulernen, gilt der Lage des Gleichgewichts zwischen Lösung und Bodenkörper die erste Untersuchungsreihe. Gegenüber der Bestimmung der Löslichkeit des Orthoklas in reinem Wasser erfolgte noch die Bestimmung in Gegenwart von Quarz. Zerlegt man das

nehmen, daß Orthoklas in diesem Temperatur-Druck-Bereich eine kongruente Löslichkeit besitzt. Eine Bestätigung dieser Annahme wurde durch Aufnahme eines Zeit-Löslichkeits-Diagramms gefunden.

Die Löslichkeit des Orthoklas wurde gemessen in einem Autoklaven als Gewichts-differenz eines abgespaltenen Kristallpolyeders vor und nach einem Ver-

Tabelle 2  
Löslichkeit von Orthoklas in mg/100 g H<sub>2</sub>O

T = 500 °C, P = 800 at, nach			
3. Tag	10. Tag	20. Tag	30. Tag
19,3	29,5	38,8	38,6
18,2	33,9	41,3	39,9
13,5	31,0	41,4	44,2
17,0	31,5	40,5	40,9

T = 375 °C, P = 220 at, nach				
3. Tag	10. Tag	20. Tag	30. Tag	40. Tag
7,2	11,5	15,0	19,9	14,3
6,3	10,3	14,3	13,0	17,7
3,6	9,1	12,1	14,5	13,6
5,7	10,3	13,8	15,8	15,2

T = 300 °C, P = 800 at, nach					
3. Tag	10. Tag	20. Tag	30. Tag	40. Tag	120. Tag
6,8	18,2	25,5	26,5	42,0	70,3
11,7	15,1	27,8	37,0	33,6	59,9
10,0	20,7	32,2	30,7	33,3	
9,5	18,0	28,5	31,4	36,3	65,1

System Orthoklas-Quarz-Wasser in die Komponenten, so ergibt sich ein quaternäres System K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. In diesem System (Abb. 8) liegt Orthoklas in der Ebene K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; wasserhaltige Verbindungen — etwa KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·aq sind nicht bekannt. Oberhalb 250 °C scheidet sich bei erhöhten Drucken immer KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> als Bodenkörper aus, gleichgültig, welche Phasen die Ausgangskomponenten darstellen, solange sie nur stöchiometrisch dem KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> entsprechen. Man darf daher an-

suchen. Hierzu wurde ein glasklarer farbloser Adular vom Gotthard benutzt, der röntgenographisch als zur Hoch-Temperatur-Modifikation Sanidin gehörig, bestimmt wurde. Der Kristall wurde an einem Platinfaden befestigt und so in die Bombe gehängt, daß er sich immer nur in einer homogenen flüssigen Phase des Wassers befand. Die Bomben wurden in den schon vorher angeheizten Ofen gesetzt, wo diese — je nach Temperaturhöhe — etwa in einer Stunde die Ofentemperatur erreicht hatten.

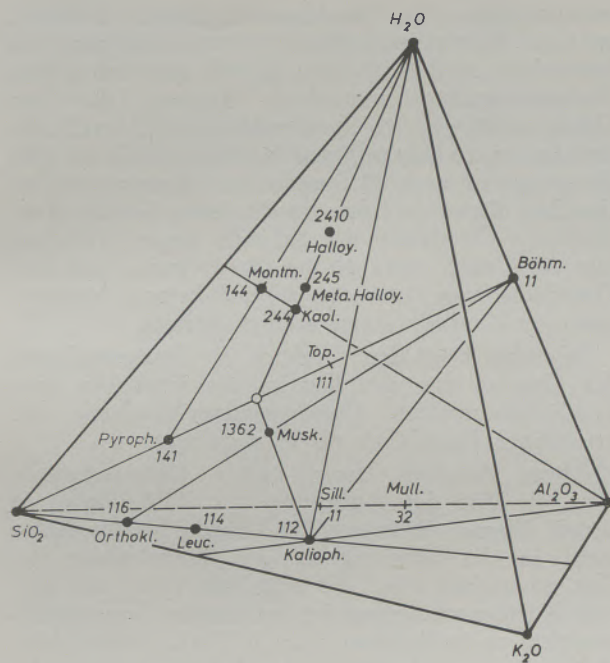


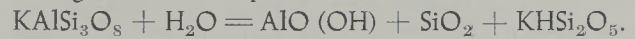
Abb. 8

Darstellung der im System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  auftretenden natürlichen Minerale

Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle 2 wiedergegeben, von der die Abb. 9 angefertigt worden ist. Danach ist anzunehmen, daß bei einer Versuchstemperatur von  $375^\circ C$  und etwa 220 at nach 35 Tagen, bei einer Temperatur von  $500^\circ C$  und 800 at nach 25 Tagen Sättigung erreicht worden ist. Der in parallele Geraden einmündende Verlauf der Isothermen  $375^\circ C$  und  $500^\circ C$  gestattet somit die Folgerung, daß zwischen Kristall und Lösung ein Gleichgewicht erzielt worden ist. Solange bei guter Isolierung des Ofenraumes eine gleichmäßige Temperatur der Autoklaven gewährleistet ist, erfolgt aus der Lösung keine Ausscheidung von neugebildeten Orthoklas-Kriställchen. Durch sehr sorgfältige mikroskopische Untersuchung des Edelmetalltiegels und des Versuchskristalls ist nach jedem Versuch dieser Möglichkeit Rechnung getragen worden. Dagegen konnte bei ungenügender Isolierung des Ofens an der Autoklavwand fast immer eine kristalline Abscheidung von Orthoklas beobachtet werden, bei ungenügend polierter Oberfläche des inneren Stahlkonus wurde diese noch erheblich gefördert.

Für die Versuchsbedingung bei  $300^\circ C$  und etwa 800 at näherte sich das System erst nach 120 Tagen einem Gleichgewichtszustand, wie aus dem Verlauf der Isotherme  $300^\circ C$  der Abb. 9b zu erkennen ist. Für Versuche bei  $250^\circ C$  und darunter konnte in reinem Wasser kein Gleichgewicht mehr erhalten werden, woraus zu schließen ist, daß die Ursache für das Ausbleichen einer Sättigung in der Zersetzung des Orthoklas zu suchen ist. Auch die Untersuchung des Bodenkörpers bestätigte die Vermutung der inkongruenten Auflösung des Kali-Feldspats, da im Röntgen-Diagramm Böhmit ( $AlO(OH)$ ) neben Quarz

gefunden wurde. Eine weitere Bestätigung lieferte das Eindampfen mehrerer gesammelter Lösungen, in denen röntgenographisch auch noch die Bildung von  $KHSi_2O_5$  nachgewiesen werden konnte. Demnach verläuft unterhalb  $250^\circ C$  die inkongruente Auflösung des Kalifeldspats nach der Formel:



Der Versuch einer rückläufigen Bildung von Orthoklas durch erneute hydrothermale Behandlung des gleichen Bodenkörpers bei  $300^\circ C$  gelang vollkommen, wenngleich ein geringer Quarz-Überschuß im Röntgen-Diagramm auftrat, der vermutlich wegen ungenügender Reaktionsgeschwindigkeit als Rest verblieben war.

In der Abb. 10 sind die röntgenographischen Ergebnisse vergleichend zusammengestellt.

Zum Vergleich mit den Bestimmungen am Orthoklas ist die Sättigungskurve für Quarz unter der Bedingung  $375^\circ C$  und 200 at eingetragen, wie diese von mir (28) bei früherer Gelegenheit bestimmt worden ist, um die Brauchbarkeit der Differenzmethode

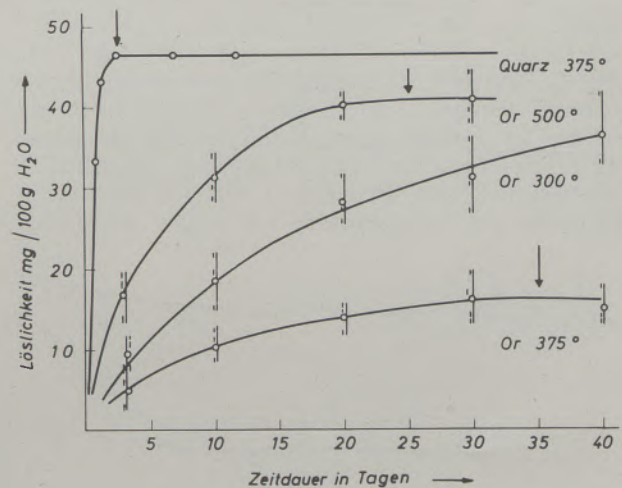


Abb. 9 a

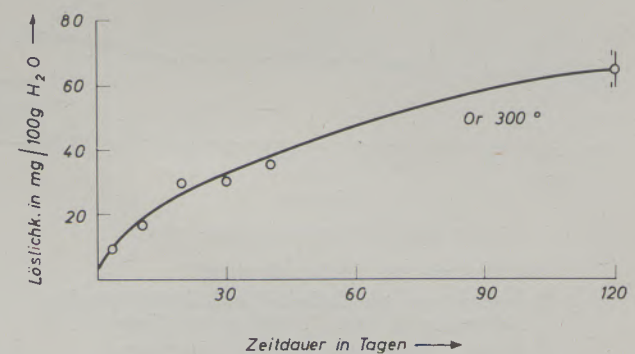


Abb. 9 b

Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Die nach unten gerichteten Pfeile zeigen den Zeitpunkt der Sättigung an. Die hohlen Kreise sollen die arithmetischen Mittelwerte aus drei unter gleichen Bedingungen laufenden Versuche darstellen. Die Streuung ist durch die Senkrechten an den Kurven veranschaulicht.

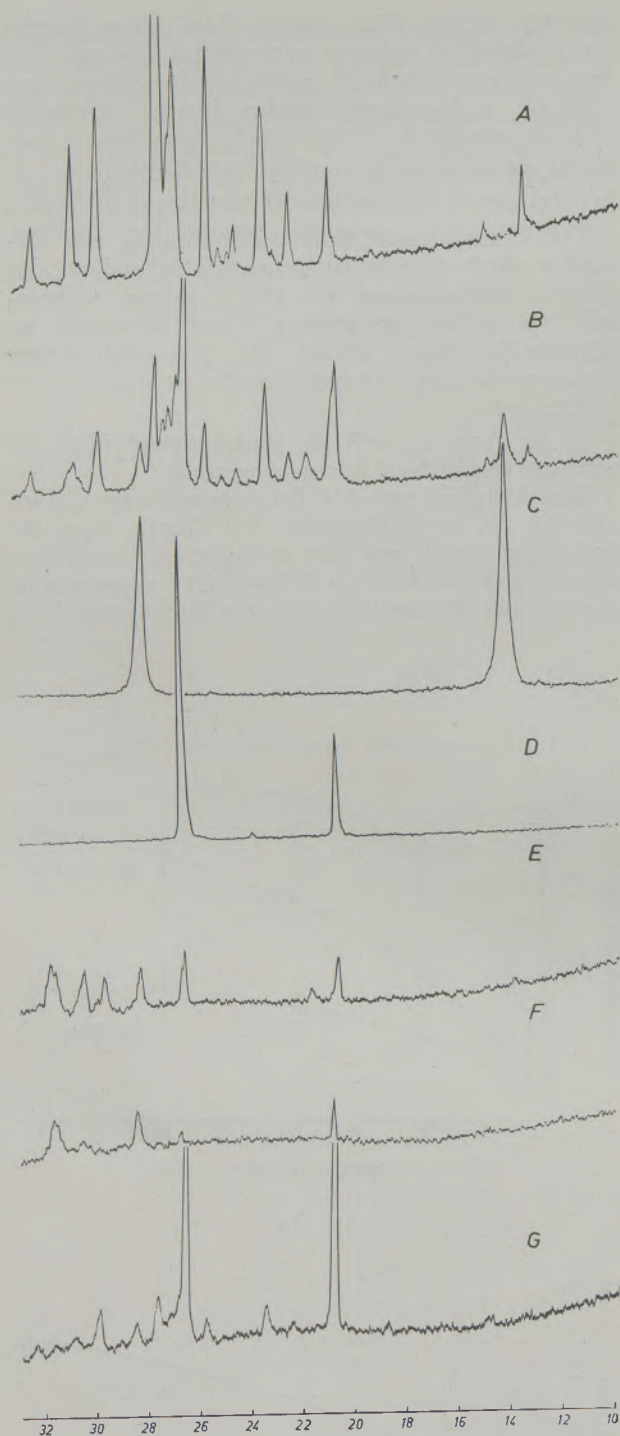


Abb. 10

Röntgen-Goniometeraufnahmen von

- A) Orthoklas, nat. Adular, Gotthard
- B) Bodenkörper aus Orthoklas nach hydrothermalen Behandlung bei 250 °C, 800 at, 120 Tage
- C) Böhmit, synth. aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , hydrothermal 250 °C, 800 at
- D) Quarz, nat. Bergkristall, Gotthard
- E)  $\text{KHSiO}_3$ , synth.
- F) Eingedampfter Rückstand der Lösung
- G) Erneute hydrothermale Behandlung von Lösung und Bodenkörper bei 300 °C, 1000 at Bildung von Orthoklas und Quarz

zu überprüfen. Ein Vergleich der Quarz-Löslichkeit mit den Werten von Nacken (1950) (20) und von Kennedy (1944) (29) zeigt danach eine brauchbare Übereinstimmung, wenngleich Kennedy für den Quarz bereits nach 16 Stunden bei 360 °C ein Gleichgewicht erzielt hat, während hier für den Quarz eine Sättigung erst nach 60 Stunden zu erkennen ist. Die Ursache dürfte in der verschiedenen Größe, bzw. absoluten Oberfläche der Kristalle liegen. Während hier die Quarze etwa 50 mg schwer waren und eine Oberfläche von 0,12—0,150 cm<sup>2</sup> hatten, betrug jene von Kennedy einige wenige Gramm.

Immerhin zeigt der Vergleich der Sättigungskurve des Quarzes mit den Kurven des Orthoklas eine wesentlich frühere Gleichgewichtseinstellung der kristallinen Kieselsäure als beim Feldspat.

Ältere Arbeiten lassen exakte Untersuchungen über die Art der Auflösung des Kalifeldspats in reinem Wasser vermissen. Die Ursache hierfür dürfte wohl in der Schwierigkeit der Überwindung der Zeit zu suchen sein, die erforderlich ist, um eine sichere Diagnostizierung der eventuellen Zersetzungsprodukte zu ermöglichen. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen, ist deshalb vielfach die Einwirkung des Wassers in Gegenwart von saurer, alkalischer oder salzhaltiger Lösung untersucht worden. Die Ergebnisse sind jedoch so widerspruchsvoll wie Untersuchungen angesetzt worden sind. Allein die Arbeiten von Correns und v. Engelhardt (1938) (31) erlauben einen Hinweis, daß es möglich ist, bei ständiger Erneuerung des Lösungsmittels Feldspat in eine echte Lösung der beteiligten Ionen überzuführen. Die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges ist erwartungsgemäß abhängig von der Temperatur, der Korngröße und dem pH-Wert des Lösungsmittels. Mit dem Ergebnis dieser Untersuchung konnte die Meinung von Ramann (32) widerlegt werden, nach der Feldspat durch Hydrolyse in eine kolloidale Lösung der Aluminat- und Silikathydrate zerlegt würde. Eine Bestätigung der Ansicht, daß die Feldspat-Komponenten ionogen in Lösung gehen, erfolgt durch die Arbeit von Armstrong (33), der darüber hinaus glaubt, nach einer hydrothermalen Behandlung der Lösung bei 300 °C als sekundäre Neubildung Quarz und Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) röntgenographisch nachgewiesen zu haben.

Die ersten Angaben überhaupt über die Löslichkeit des Orthoklas unter den Bedingungen erhöhter Temperatur und erhöhten Drucks finden sich bei Morey und Chen (30), nach denen aus einem 103 Tage dauernden Versuch bei 350 °C und etwa 350 at in reinem Wasser 90% der Substanz als Orthoklas in Lösung gegangen war. Daneben fand sich Böhmit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und etwas Muskowit ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Die Frage nach der Art der Löslichkeit, ob kongruent oder inkongruent konnte von beiden Autoren noch nicht endgültig beantwortet werden, weil kein Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Bodenkörper erreicht worden war.

Die Versuche der Löslichkeitsbestimmung an einem Mikroklin von Morey und Hesselgesser (34) erlauben die chemisch-analytische Bestimmung zweier Lösungen, die unter hydrothermalen Bedingungen bei

500 °C und 1000 at, sowie 500 °C und 2000 at entnommen worden waren. Sie finden danach bei 1000 at 76 mg Substanz / 100 g Lösung und bei 2000 at 248 mg/100 g Lösung. Sie bemerken bei ihren Angaben, daß das Molekular-Verhältnis des Orthoklas  $K_2O : Al_2O_3 : 6SiO_2$  in den Versuchsergebnissen nicht erreicht worden ist, und zwar bei 2000 at in geringerem Maße als bei 1000 at. Man hätte demnach die Frage

prüfen müssen, ob eventuell eine Zersetzung des Mikroklin vorgelegen hat, die durch chemische Verunreinigung hervorgerufen sein könnte und erst bei 2000 at eine solche Wirkung zeigte.

Wie dem Diagramm der Abb. 12 zu entnehmen ist, stimmen die Angaben von Morey und Hesselgesser für die Bedingung bei 1000 at noch sehr gut mit dem hier mitgeteilten Ergebnissen überein; für 2000 at jedoch finden beide Autoren einen fast doppelt so hohen Wert, ein Ergebnis, das die vorher geäußerte Annahme einer Zersetzung bestätigen könnte.

Die Angabe von Morey und Chen, nach denen sich Böhmit und Muskowit im Bodenkörper finden sollen, konnte in eigenen Versuchen nur in Bezug auf den Böhmit bestätigt werden, und das auch nur unterhalb 250 °C. Muskowit ebenso wie auch Kaolinit konnte niemals gefunden werden, obwohl zu vermuten gewesen wäre, daß sich aus dem Bodenkörper

Böhmit + Quarz +  $H_2O \rightarrow$  Kaolinit  
 $2 Al(OH)_3 + SiO_2 + H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4$   
 hätte bilden sollen.

Die Frage nach dem Existenzbereich des Orthoklas im System  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  hat eine Beantwortung dahingehend erfahren, daß Orthoklas oberhalb 250–300 °C bei erhöhten Drucken immer als stabiler Bodenkörper auftritt. Es wurden deshalb alle weiteren Versuche auf das Temperaturgebiet zwischen 300 °C und etwa 700 °C beschränkt. Ebenso ist wegen der Abhängigkeit der Sättigung

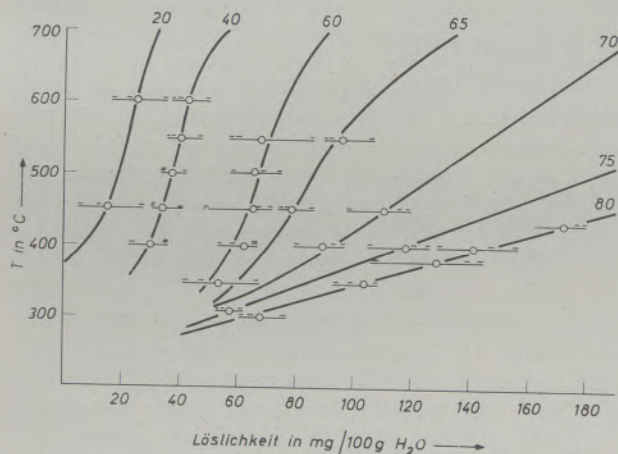


Abb. 11

Löslichkeitsisochoren aus Tabelle 3 in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

Kreise bedeuten Mittelwerte aus drei zugehörigen experimentellen Werten, deren Streubereich durch gerade Abszissenparallelen wiedergegeben ist.

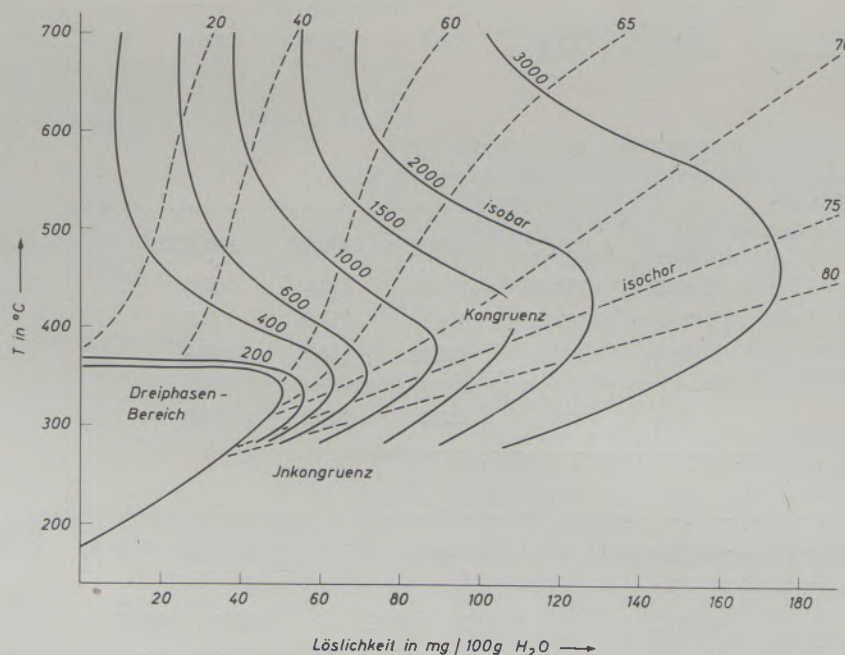


Abb. 12

Löslichkeitsisobaren in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration; schwach gestrichelt eingetragen ist der Verlauf der experimentell ermittelten Isochoren. Die stark unterbrochene Kurve begrenzt den ungefähren Bereich der drei koexistierenden Phasen Bodenkörper, Lösung und gasige Mischphase.

von der Zeit für alle Arbeiten eine Versuchsdauer von mindestens 30 Tagen festgesetzt worden. (Lediglich für Versuche unterhalb 400 °C sind 90 Tage vorgesehen worden.)

Nach dem gleichen Differenzverfahren — wie vorher beschrieben — ist das Löslichkeitsdiagramm der Abb. 12 in Abhängigkeit von Temperatur und Fül-

lungsgrad erarbeitet worden. Für diese Untersuchungsserie sind 22 Autoklaven gleich oder ähnlich der Abb. 5 gebaut worden: davon 6 mit 33,3 ccm, 8 mit 20 ccm und 8 mit 5 ccm Inhalt.

Ein Einfluß der absoluten Größe der Autoklaven auf den Endwert konnte nicht erkannt werden, wengleich die Übereinstimmung paralleler Versuchs-

Tabelle 3  
Löslichkeit von Orthoklas in mg/100 g H<sub>2</sub>O

Füllungsgrad: 40 %				
400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
33,5	32,0	42,1	36,2	50,2
34,0	32,0	34,8	46,4	40,6
22,8	40,6	35,0	37,4	38,8
30,1	34,9	37,3	40,0	43,2

Füllungsgrad: 60 %				
350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
42,0	53,3	70,6	58,1	86,6
47,3	65,7	66,3	72,3	60,0
69,6	66,6	60,4	62,5	57,7
52,9	61,9	65,8	64,3	68,1

Füllungsgrad: 80 %				
300 °C	350 °C	380 °C	400 °C	430 °C
61,5	107,5	144,2	129,6	162,3
77,0	99,3	104,7	152,0	173,7
63,7	103,4	138,8	145,3	180,0
67,4	103,4	129,2	142,3	172,0

Füllungsgrad: 20 %		Füllungsgrad: 55 %	Füllungsgrad: 65 %		Füllungsgrad: 70 %		Füllungsgrad: 75 %	
450 °C	600 °C	400 °C	450 °C	550 °C	400 °C	450 °C	310 °C	400 °C
5,5	16,6	41,1	74,2	90,4	80,1	97,4	57,1	109,6
26,6	36,4	58,6	86,5	103,8	92,7	114,2	53,2	125,4
12,3	22,6	59,0	77,5	93,2	95,7	118,6	61,2	120,8
14,8	25,2	52,9	79,4	95,8	89,5	110,05	57,2	118,6

werte in den 5-ccm-Bomben eher zu wünschen übrig ließ als bei Verwendung der 20- bzw. 30-ccm-Bomben.

Alle Daten sind als arithmetische Mittel aus drei unter gleichen Bedingungen laufenden Versuchen bestimmt worden. Falls die Streuung zu groß war, sind die Versuche wiederholt worden, von denen dann insgesamt nur die ausgewertet wurden, die dem Mittelwert am nächsten kamen.

Wollte man von z. B. nur 10 Isochoren die Temperaturen von 300 °C bis 600 °C alle 50 °C abtasten, so wäre die Erfassung von 60 mittleren Werten erforderlich gewesen. Bei dreifach parallelen Versuchen zu je 30 Tagen würde die Serie eine Gesamtzeit von 5400 Tagen benötigen. Bei einem durchschnittlich gleichzeitigen Betrieb von 9 Bomben — die anderen mußten abwechselnd jeweils neu überarbeitet werden — würde sich die Versuchsreihe über zwei Jahre erstreckt haben, um das Diagramm komplett zu erfassen.

Zur Abkürzung der Zeit wurden deshalb nur die Füllungsgrade 40 %, 60 % und 80 % im Abstand von 50 °C genau untersucht. Für die restlichen Füllungsgrade (bzw. Isochoren) genügte die Kontrollbestimmung einzelner Punktlagen. In der Tabelle 3 ist das Ergebnis zusammengestellt und in der Abb. 11 wiedergegeben.

Unter Benutzung der Tabelle 1 lassen sich aus der Lage der Isochoren die zugehörigen Isobaren von 200 bis 3000 at darstellen, wie in der Abb. 12 zu sehen ist. Danach ist im Bereich von 200—450 °C mit zunehmendem Druck zwischen dem Gebiet der ansteigenden Löslichkeit und dem der abnehmenden Löslichkeit im Bereich von 320—450 °C zu unterscheiden. Für niedrige Drucke (etwa bis 1000 at) bedeutet der Verlauf bei zunehmenden Temperaturen bis etwa 400 °C ansteigende Löslichkeit, oberhalb 400 °C abnehmende Löslichkeit; für höhere Drucke

verschiebt sich das Gebiet der sogenannten „retrograden Löslichkeit“ in den Temperaturbereich oberhalb 450 °C. Isotherme Versuchsbedingungen können also unterhalb 400 °C bei ansteigenden Drucken eine Zunahme, oberhalb 400 °C eine Abnahme der Löslichkeit zur Folge haben.

Eine zusätzliche Aussage über das Gebiet der retrograden Löslichkeit läßt sich durch eine Versuchsanordnung erzielen, in der unter isobaren Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen eine Kette von Orthoklas-Kristallen in eine große, etwa 1 m Länge betragende Bombe gehängt wurde. An einem Platinfaden wurden im Abstand von 10 cm neun Kristalle aufgereiht und in üblicher Weise die Gewichts-

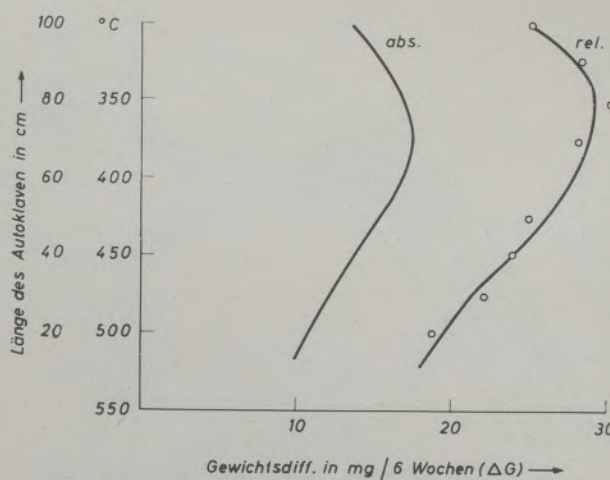


Abb. 13

Relative Löslichkeits-Isobare 1000 at im Temperatur-Gefälle im Vergleich mit absoluter Löslichkeits-Isobare 1000 at

Tabelle 4

Relative Löslichkeit von Orthoklas in mg/100 g H<sub>2</sub>O

Füllungsgrad: 70 %	
Temp.	ΔG
300 °C	24,0
325 °C	28,2
350 °C	29,8
375 °C	28,2
425 °C	22,5
450 °C	23,9
475 °C	22,1
500 °C	18,6

ferenz nach Versuchsende bestimmt. Aus dem verschiedenen Gewichtsverlust ergab sich eine relative Löslichkeit, die mit dem Verlauf der Isobaren parallel gehen mußte. Die Temperaturen wurden so gewählt, daß die Bombe vom Boden mit etwa 550 °C allmählich noch oben auf 300 °C abkühlen konnte.

Alle Versuche liefen dreifach parallel 6 Wochen. In der Tabelle 4 sind die gemessenen Gewichts-differenzen zusammengestellt und in der Abb. 13 graphisch dargestellt.

In diese Abb. 13 ist die Isobare 1000 at, die als absolute Löslichkeits-Isobare zu betrachten ist, mit-eingetragen, um den gleichartigen Verlauf beider Kurven deutlich hervortreten zu lassen.

Für eine Beurteilung der Wachstumsbedingungen des Orthoklas in der Natur begeht man jedoch einen Fehler, wollte man diese nur in Abhängigkeit von Temperatur und Druck betrachten. Die in allen Erdschichten meist paragenetisch mit Feldspat anzutreffende Gegenwart von Glimmer-Mineralen zeigt, daß in mehr oder minder großer Menge H<sub>2</sub>O zugegen war, das zur Bildung dieser Minerale Anlaß gab. Ebenso haben die Versuche von Goranson bewiesen, daß eine „granitische Schmelze“ bei konstantem

Druck fast bis zu 7% Wasser gelöst aufnehmen kann. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Menge des Wassers bei konstantem Volumen, und damit von der Dichte, darf als wesentlich bedeutender angesehen werden als die Abhängigkeit von dem daraus resultierenden Druck.

Deshalb soll der Einfluß der Dichte durch die Darstellung der Abb. 14 deutlich gemacht werden. Es bewirken geringe Dichtekonzentrationen bei konstanter Temperatur nur eine mäßige Zunahme der Löslichkeiten; erst bei Dichten über 0,6 können die Isothermen zu einer erheblichen Erhöhung der Löslichkeit führen.

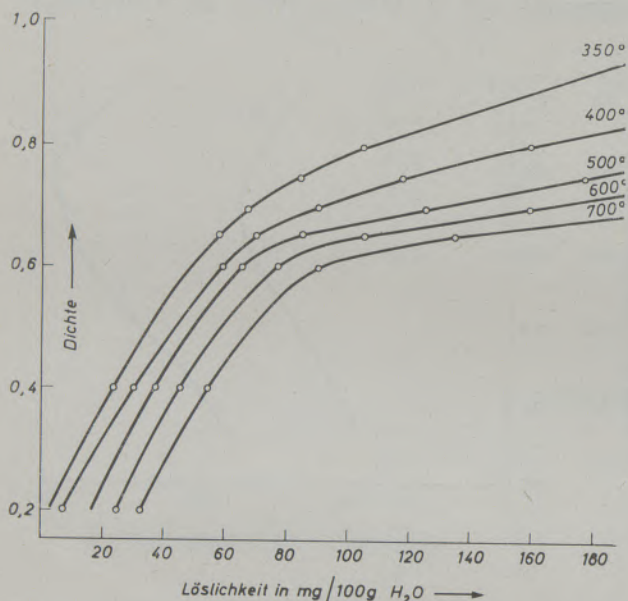


Abb. 14

Löslichkeits-Isothermen in Abhängigkeit von Konzentration und Dichte

Es würde nahe liegen, den Kurvenverlauf der Isothermen durch eine Gleichung beschreiben zu wollen, in der die Zustandsvariablen Temperatur, Dichte und Löslichkeit als zu bestimmende Koeffizienten enthalten sind. Die Schwierigkeit liegt aber in der Auswertung der Löslichkeitsgleichgewichte der wässrigen Mischphase, die mit dem Bodenkörper in Gleichgewicht steht, und die nach Anwendung des chemischen Massenwirkungsgesetzes etwa lauten könnte:

$$\frac{C_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^3}{C_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{AlO}(\text{OH})} \cdot C_{\text{Si}_3\text{O}_4(\text{OH})_4} = K_c$$

Solange jedoch nicht feststellbar ist, in welchem Gleichgewichtszustand  $K_c$  bei konstanter Temperatur die Reaktion  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + n\text{H}_2\text{O}$  übergeführt worden ist, ist auch die Anwendung der Van't Hoff'schen Reaktionsisochore  $d \ln K_c = \frac{Q}{RT^2} \cdot dT$  zur Aufstellung einer Formel eines Löslichkeitsgesetzes nicht möglich.

Eine Untersuchung der Lösung nach Versuchsende gestattete keinen Hinweis, zumal sowohl die Lösungsmenge als auch der Anteil der darin gelösten Substanz zu gering war, als daß eine chemische Analyse verlässliche Daten hätte liefern können.

Lediglich durch Eindampfen gesammelter Lösungen aus etwa 30 Versuchen, die von etwa 200 ccm auf 10 ccm eingedampft wurden und anschließend unter hydrothormaler Bedingung bei 400°C und 400 at nach drei Tagen zur Kristallisation gebracht wurde, konnte der Rückstand einer röntgenographischen und mikroskopischen Untersuchung unterzogen werden. Das Ergebnis bestand aus einem Röntgenogramm mit ausgezeichneten Sanidin-Reflexen und einem mikroskopischen Befund, wie ihn die Abb. 15 zeigt. Hier sind eine Anzahl kleinster etwa 2–10 μ betragender Adular-Kriställchen zu erkennen, die wegen ihrer idiomorphen Ausbildung Neubildungen aus der eingedampften Lösung darstellen.

Zur Ergänzung der Löslichkeitsbestimmungen am Orthoklas in reinem Wasser zeigen die Abb. 16 und Abb. 17 die Spaltflächen (001) und (010), auf denen

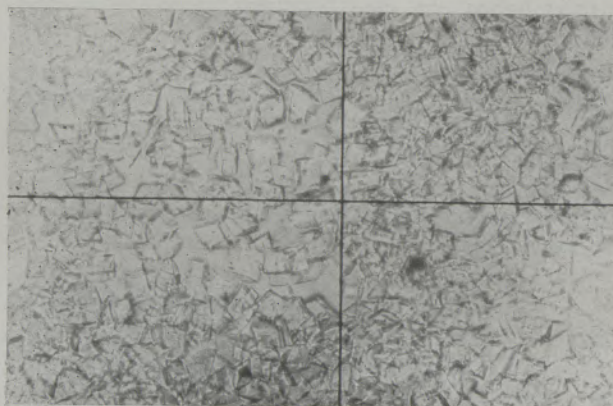
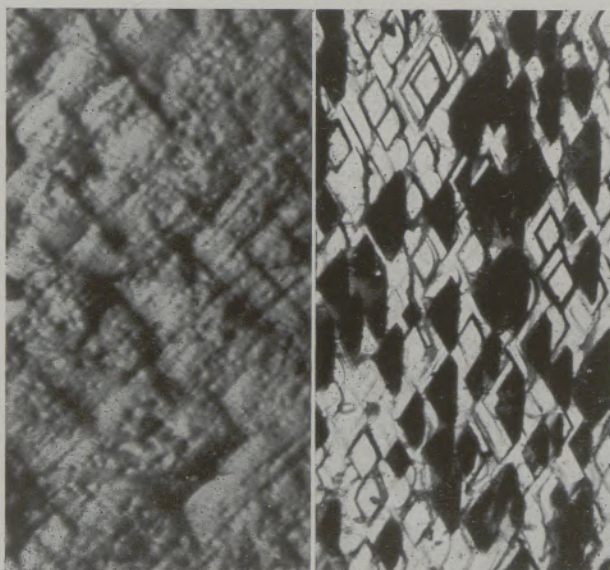


Abb. 15

Neubildungen von Adular-Kriställchen aus eingedampften gesammelten Lösungen



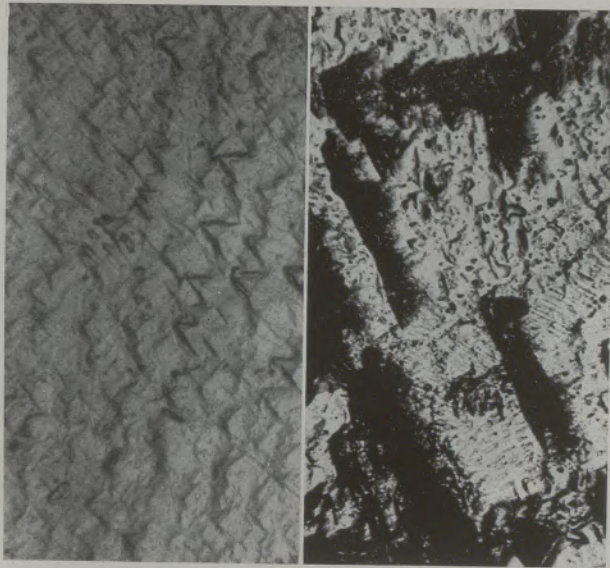
a)

b)

Abb. 16

Ätzfiguren auf (001) des Orthoklas  
a) nach 3 Tagen, b) nach 5 Tagen





a) b)

Abb. 17

Ätzfiguren auf (010) des Orthoklas  
a) nach 3 Tagen, b) nach 5 Tagen

der Fortschritt einer hydrothermalen Behandlung nach 3 und nach 5 Tagen durch die Zeichnung der Ätzfiguren besonders deutlich hervortritt. Ganz allgemein ist festzuhalten, daß die Auflösung der Orthoklase an den beiden ausgezeichneten Spaltflächen (001) und (010) wesentlich langsamer voranschreitet als an den übrigen Flächen.

### 5. Bestimmung der Löslichkeit des Orthoklas in Gegenwart von Lösungsgenossen

Für das Ziel der gemeinsamen Kristallisation von Orthoklas und Quarz war die Frage zu prüfen, welchen Einfluß beide Phasen in Bezug auf ihre Löslichkeit aufeinander ausüben. Über das System  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei erhöhten Temperaturen und Drucken liegen verlässliche Werte von Nacken (20), von Kennedy (35) und von Morey und Hesselgesser (34) vor, die in einer zusammenfassenden Darstellung von Mosebach kritisch gesichtet und ausgewertet worden sind.

Zum Vergleich sind in der Abb. 18 die Löslichkeits-Isobaren von Orthoklas und von Quarz gegenübergestellt. Das Diagramm für Orthoklas stellt eine extrapolierte Erweiterung der Abb. 18 dar; lediglich die Isobaren 500—3000 at sind experimentell gestützt.

Der Verlauf der Isobaren läßt beim Vergleich eine wesentlich größere Löslichkeit des Quarzes gegenüber der des Orthoklases deutlich werden. Nur im engsten Bereich der kritischen Temperatur des Wassers und einige 40—60 °C darunter zeigen die Isobaren 1000 bis 3000 at anteilmäßig fast gleiche Löslichkeitswerte.

Von diesen Werten aber unterscheiden sich jene, die erhalten wurden aus Versuchen, in denen gleichzeitig Kristalle von Quarz und von Orthoklas nebeneinander auf ihre Löslichkeit untersucht wurden.

Wie bei den früheren Bestimmungen ist auch hier die Differenz des Gewichtes der Kristalle vor und nach einem 30-tägigen Versuch im Autoklaven als die Löslichkeit angegeben worden. Das Ergebnis liefert Tabelle 5, wonach die Abb. 19 und Abb. 20 konstruiert sind.

In Abb. 19 ist für Quarz die Isochore  $F = 60$  mit einer zweiten in Gegenwart von Orthoklas gewonnenen verglichen. Wie gemäß dem chemischen Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist, tritt durch die Anwesenheit von Kieselsäure-Ionen aus dem gleichzeitig in Lösung gehenden Orthoklas eine Erniedri-

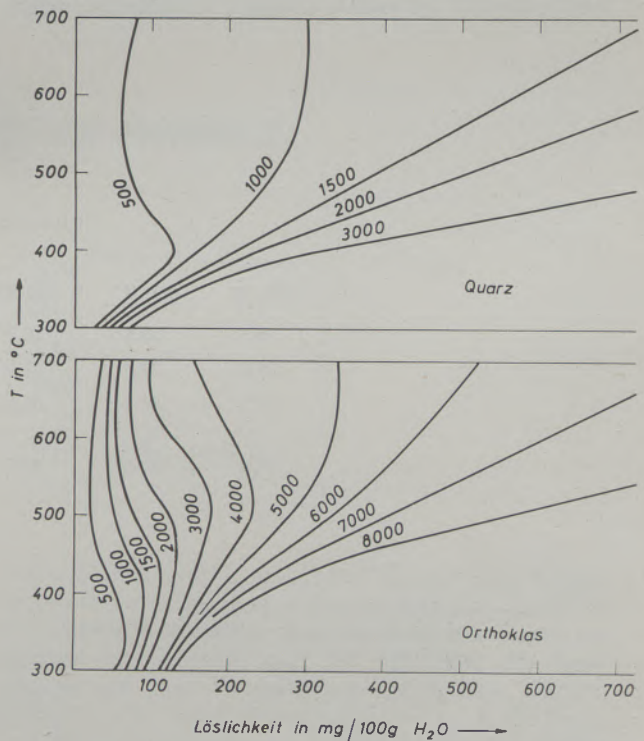


Abb. 18

Vergleichende Gegenüberstellung der Löslichkeits-Isobaren von Orthoklas (nach Abb. 12) und von Quarz (nach Morey und Hesselgesser)

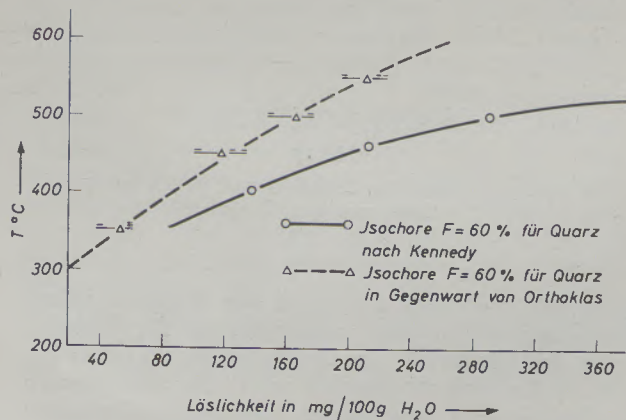


Abb. 19

Löslichkeits-Isochoren für Quarz und für Quarz bei Gegenwart von Orthoklas

Tabelle 5

A) Löslichkeit von Quarz, in Gegenwart von Orthoklas

Füllungsgrad: 60 %				
350 °C	450 °C	500 °C	550 °C	
40,0	100,5	149,5	194,8	
59,1	133,5	175,5	223,0	
58,6	124,5	174,8	216,7	
52,6	119,5	166,6	211,5	mg/100 g H <sub>2</sub> O

B) Löslichkeit von Orthoklas, in Gegenwart von Quarz

Füllungsgrad: 60 %				
350 °C	450 °C	500 °C	550 °C	
9,3	23,9	28,2	34,0	
16,8	27,0	31,9	35,8	
14,7	24,7	32,0	38,8	
13,6	25,2	30,7	36,2	mg/100 g H <sub>2</sub> O

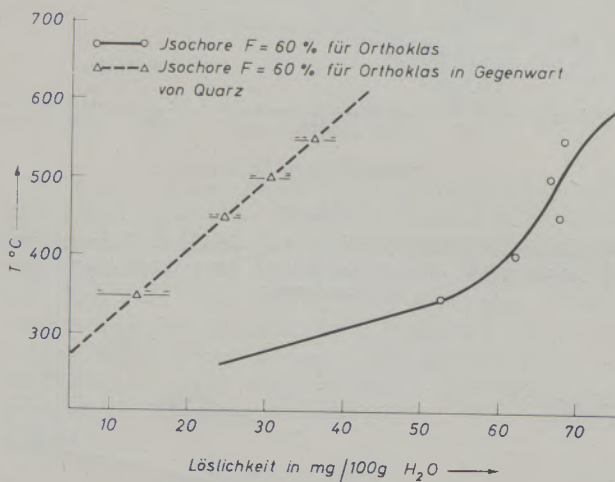


Abb. 20

Löslichkeits-Isochoren für Orthoklas und für Orthoklas in Gegenwart von Quarz

gung der Löslichkeit am Quarz ein. Diese ist jedoch am Quarz viel weniger ausgeprägt als die Erniedrigung der Löslichkeit am Orthoklas zu erkennen ist, wie in der Abb. 20 deutlich wird. Ob dem linearen Verlauf der neu gewonnenen Isochore für Orthoklas in Gegenwart von Quarz, eine Bedeutung zukommt, sei dahingestellt, zumal die Untersuchungen sich nur auf Temperaturen bis 550 °C erstrecken konnten.

Ähnliche Versuche dieser Art durch Hinzufügung einer weiteren Komponente — etwa KF — brachten kein eindeutiges Ergebnis. Wohl lassen 1 % — Kaliumfluorid-Lösungen einen deutlichen Einfluß auf die einzelnen Kristalle Orthoklas oder Quarz erkennen, aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feldspat und Quarz führte die Bestimmung der Löslichkeit am Orthoklas nach der Differenz-Methode zu keinen einigermaßen verlässlichen Werten.

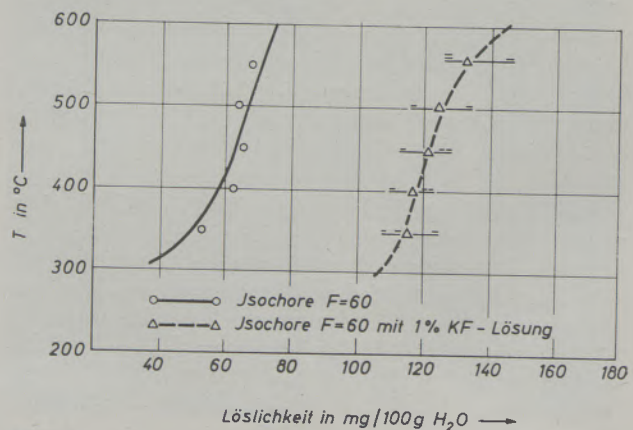


Abb. 21

Löslichkeits-Isochoren von Orthoklas in reinem H<sub>2</sub>O und in einer 1 %-Kaliumfluorid-Lösung

Die Reaktion des Kaliumfluorid mit dem Quarz führt zu einer gesättigten Fluorosilikat-Lösung, aus der sich am Orthoklas bei der Abkühlung ein Film von Quarz-Neubildungen abscheidet und so einen geringeren Löslichkeitsverlust vortäuscht als der Orthoklas vielleicht erlitten hat.

In der Abb. 21 kann daher nur die Löslichkeitsbestimmung am Orthoklas in einer 1 %-KF-Lösung ohne Quarz wiedergegeben werden.

Ein Vergleich der neu gewonnenen Isochore in einer KF-Lösung mit jener in reinem  $H_2O$  zeigt neben dem fast parallelen Verlauf beider Kurven eine auf das Doppelte erhöhte Löslichkeit für den Orthoklas in Gegenwart von KF.

und Fenner (18) und erweitert von Goranson und Kracek (36) entwickelt worden ist, zugrundegelegt. Allen hierin unter atmosphärischen Bedingungen auftretenden bekannten Verbindungen ist in vier Temperaturstufen 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C  $Al_2O_3$  im gleichbleibenden Verhältnis  $K_2O : Al_2O_3 = 1 : 1$  hinzugefügt und bei 1000 at hydrothermalen Bedingungen unterworfen worden.

Die Herstellung der Alkali-Silikate erfolgt nach dem Rezept von Schairer und Bowen (37) mit der Abwandlung, daß von reinem pulverisiertem Kieselsäure-Glas ausgegangen werden kann, dem im erforderlichen Verhältnis  $KHCO_3$  beigemischt wurde. Durch mehrtägliches langsam steigendes Tempern kön-

Tabelle 6

Löslichkeit von Orthoklas in einer 1 %-KF-Lösung

350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	
108,0	112,3	114,3	116,5	127,0	
123,5	122,7	127,4	134,3	127,3	
111,7	119,0	124,9	125,4	146,2	
114,4	118,0	122,2	125,4	133,5	mg/100 g $H_2O$

Eine Zersetzung des Feldspats war in diesem Temperatur-Druck-Bereich nicht erkennbar, zumal auch bei diesen Versuchen im Bodenkörper nach der Abkühlung nur Neubildungen von Adular mikroskopisch erkennbar waren.

Bemerkenswert ist jedoch, daß diese Neubildung einen Kantendurchmesser von mehr als  $10 \mu$  zeigten, gegenüber den Adularen aus wässriger Lösung also wesentlich größer waren. Ob diese Adulare aus der KF-Lösung nur Bildungen der Abkühlungsperiode sein können, steht damit im Zweifel. Falls sie sich auch schon während der 30-tägigen Auflösungsperiode des einzelnen Orthoklas-Kristalls gebildet haben, kann man die in Tabelle 6 zusammengetragenen Werte nicht als reelle Löslichkeiten betrachten; es käme den Daten dann nur eine relative Bedeutung zu.

Ganz allgemein bedürfte es in dieser Richtung noch einer Fortsetzung der Arbeiten, zumal auch das Verhalten des Feldspats gegenüber anderen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen untersucht werden sollte.

## 6. Das System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Wie eingangs bei der historischen Darlegung der Synthesen des Orthoklas bemerkt, ist den hier mitgeteilten Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  (Abb. 8) das ternäre System  $K_2O - SiO_2 - H_2O$ , wie es von Morey

nen zwischen 800 °C und 1100 °C alle Kali-Silikate in reiner Form erhalten werden, ohne daß durch die gefürchtete Aufblähung der Alkali-Silikat-Gläser ein Verlust der Substanz oder bei Erhöhung der Temperatur gar eine Verdampfung des Kalium eintritt. Aus den drei Kali-Silikaten  $K_2O \cdot SiO_2$ ,  $K_2O \cdot 2SiO_2$  und  $K_2O \cdot 4SiO_2$  lassen sich dann leicht mit Wasser die Hydrate  $K_2SiO_3 \cdot 1/2H_2O$ ,  $K_2SiO_3 \cdot H_2O$ ,  $K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$  und  $KHSi_2O_5$  gewinnen. Eine Diagnostizierung der Kali-Silikate erfolgte durch Bestimmung der Brechungsquotienten nach Kordes (38).

Fügt man den Kali-Silikaten oder deren Hydraten  $Al_2O_3$  hinzu, so bildet sich unter hydrothermalen Bedingungen bei 1000 at oberhalb 300 °C immer  $KAlSi_3O_8$ , Orthoklas, gleichgültig ob von  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $K_2O \cdot 4SiO_2$ , oder  $K_2O \cdot 4SiO_2 + 2SiO_2$  ausgegangen worden ist. Lediglich die Verbindung mit dem niedrigsten Kieselsäure-Gehalt  $K_2O \cdot SiO_2$  läßt noch keinen Orthoklas entstehen. Außerdem findet sich bei den Ausgangsstoffen mit wenig Kieselsäure noch eine mehr oder minder große Menge Kaliophililit ( $KAlSi_4O_{10}$ ). Bei einem Überschuß von  $SiO_2$  über das stöchiometrische Verhältnis des Kali-Feldspats  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  ist Quarz röntgenographisch und mikroskopisch nachweisbar, wie in der vergleichenden Gegenüberstellung der Abb. 25 zu erkennen ist.

Zu dem gleichen Ergebnis führen Versuche, wenn man Gläser verschiedener Zusammensetzung  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$  ( $n = 1 - 15$ ) unter hydrothermalen Verhältnissen kristallisieren läßt, oder von Gelen

gleicher Zusammensetzung ausgeht wie diese in der Abhandlung von Barrer und Baynham (1956) (39) auch diskutiert sind.

Barrer und Baynham richten das Schwergewicht ihrer Arbeiten auf das Ziel der Herstellung und der Bestimmung der Existenzbereiche der wasserhaltigen Kali-Aluminium-Silikate. Dabei geben sie als obere Temperaturgrenze der Existenz dieser zeolithischen Minerale 250 °C an. Leider kann man nicht sicher erkennen, unter welchen Drucken ihre hydrothermale Versuche standen; es heißt lediglich, sie hätten stets in einen 20-ccm-Tiegel neben 0,5 g Substanz 15 ccm H<sub>2</sub>O gefüllt. Unter Zugrundelegung der Wasserdampfdrucktafel darf man annehmen, daß bei 350 °C etwa 1000 at in ihren Versuchen erreicht worden sind.

Da bei den hier mitgeteilten Ergebnissen zur Vermeidung der Zersetzung des Feldspats alle Versuche in den Temperaturbereich oberhalb 250 °C gelegt worden sind, ist die Bildung zeolithischer Phasen ausgeschlossen. Das Auftreten von Leucit (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) konnte unter rein wässrigen Bedingungen aus synthetischen Ausgangsprodukten nicht bestätigt werden.

Die röntgenographische Bestimmung des synthetisch hergestellten Orthoklas entsprach immer den Daten der monoklinen Hoch-Temperatur-Modifikation Sanidin.

Die Bildung der eigentlich bei höheren Temperaturen stabilen Phase Sanidin im Bereich des Existenzfeldes des Mikroklin nimmt nicht Wunder, wenn

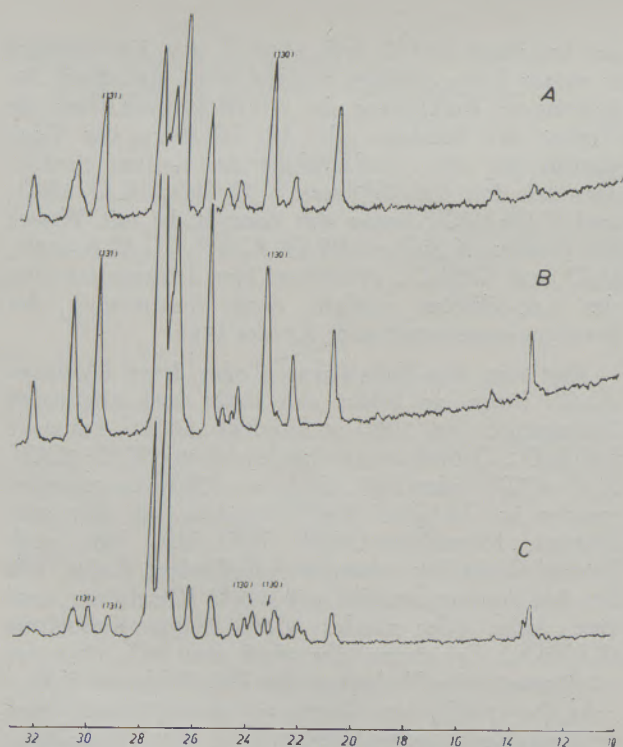


Abb. 22

- a) Orthoklas, synthetisch aus  $K_2O \cdot 4SiO_2 + 2SiO_2 + \alpha-Al_2O_3$  hydrothermal, 400 °C, 1000 at  
 b) Adular, nat., Gotthard  
 c) Mikroklin, nat.

man die Annahme von Barth (40) und die ausführlichen Arbeiten von Laves (41) und von Goldsmith und Laves (42) zugrundelegt. Im Sanidin sind die im Kristallgitter ähnlich besetzten Gitterlagen des einen Aluminium- und der drei Silizium-Atome lediglich statistisch 1 : 3 besetzt und damit in einer Art Un-

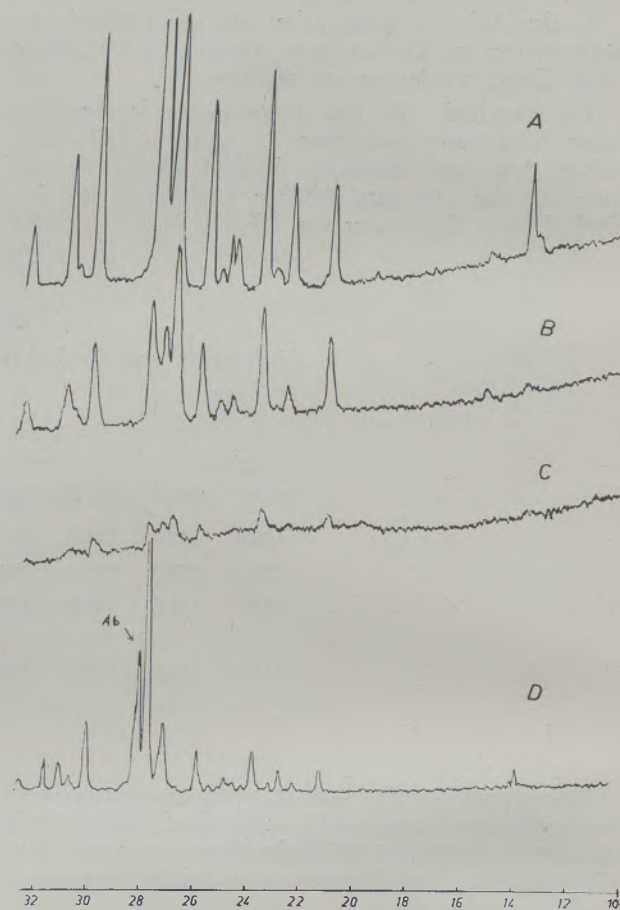


Abb. 23

- Orthoklas, aus Glaskugel synth. Zusammensetzung  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , hydrothermal, 14 Tage, 300 °C, 1000 at  
 a) + 1 % KHCO<sub>3</sub>-Lösung  
 b) + 1 % KF-Lösung  
 c) + H<sub>2</sub>O  
 d) + 5 % NaF-Lösung  
 neben Orthoklas sind die Interferenzlinien des Albits erkenntlich

ordnung relativ zur Lage derselben Atome im Mikroklin, in dem ein Aluminium und drei Silizium eine strenge Ordnung in der Raumauffüllung erzielen konnten. Es ist so auch leicht einzusehen, daß eine statistische Besetzung im Gitter zu einer höheren Symmetrie führen darf als dies ein geordneter Aufbau erreichen kann.

Die Identifizierung der beiden Phasen gelingt sowohl optisch als auch röntgenographisch. Wengleich mikroskopisch wegen der zu geringen Größe der Kristallite häufig die gerade Auslöschung in der Zone (010) der monoklinen Phase nicht erkennbar ist, so gibt das Röntgenogramm in der ungespaltenen Interferenz der (130), bzw. auch der (131) Fläche eine klare Antwort zugunsten des Sanidin.

Dagegen zeigt das geringste Auftreten von Mikroklin eine Aufspaltung dieser Interferenzen in (130) und (130), bzw. (131) und (131), wie in der Abb. 22 vergleichsweise an einem synthetisch hergestellten Orthoklas, einem natürlichen Adular, Gotthard, und einem natürlichen Mikroklin, gezeigt werden kann.

Wegen des Auftretens von intermediären Phasen zwischen monoklinem Sanidin und triklinem Mikroklin ist nach Goldsmith und Laves der Grad der Aufspaltung der Gitterabstände  $d_{(131)} - d_{(1\bar{3}1)}$  ein Maß für die Triklinität und damit ein Maß für das Auftreten von Mikroklin.

Diesen Mikroklin synthetisch herzustellen, ist hier bislang nicht gelungen. Man darf annehmen, daß der Grund immer in der zu schnellen Kristallisation aus

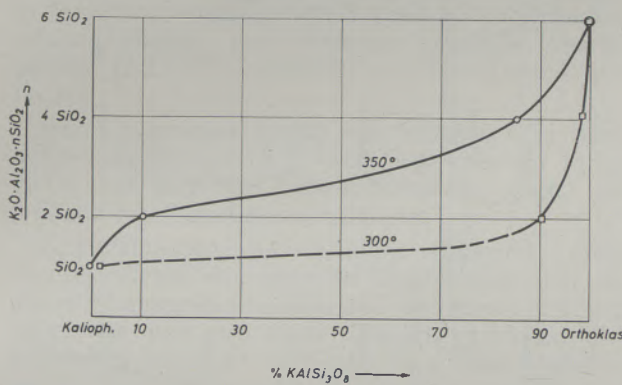


Abb. 24

Mengenmäßiger Anteil der Paragenesen Kaliophyllit und Orthoklas nach 14-tägiger hydrothormaler Versuchsdauer bei 1000 at und 300 und 350 °C in Abhängigkeit von SiO<sub>2</sub>

einer sich schnell sättigenden Lösung zu suchen ist. Auch der Versuch, bei möglichst niedrigen Temperaturen vielleicht einen geringen Grad von Triklinität zu erkennen, schlug fehl.

Dabei ist sowohl von einem Glas der Zusammensetzung des Kali-Feldspats oder von einer reinen p. A.-Zusammensetzung  $K_2O \cdot 4SiO_2 + 2SiO_2 + Al_2O_3$  wie auch von einem pulverisierten glasklaren natürlichen Adular ausgegangen worden, die 120 Tage bei 280 °C und 1000 at hydrothermalen Bedingungen ausgesetzt gewesen sind. Die gleichen Versuche wurden mit Lösungsgenossen wie 1 % und 5 %  $KHCO_3$ , 1 % und 5 %  $K_2CO_3$ , 1 % und 5 %  $KH_2PO_4$ , 1 % und 5 % KF und 1 % und 5 % NaF angesetzt. Eine Einflußnahme auf die Struktur war nicht feststellbar, lediglich eine solche auf die Kristallisationsgeschwindigkeit der synthetischen Ausgangssubstanz.

So führt z. B. eine 1 %-Lösung von  $KHCO_3$  und eine solche von KF zu einer wesentlich schnelleren Kristallisation der Ausgangssubstanz als unter reinen  $H_2O$ -Bedingungen. Deshalb kann auch schließlich eine Beeinflussung der Kristallstruktur durch Lösungs-

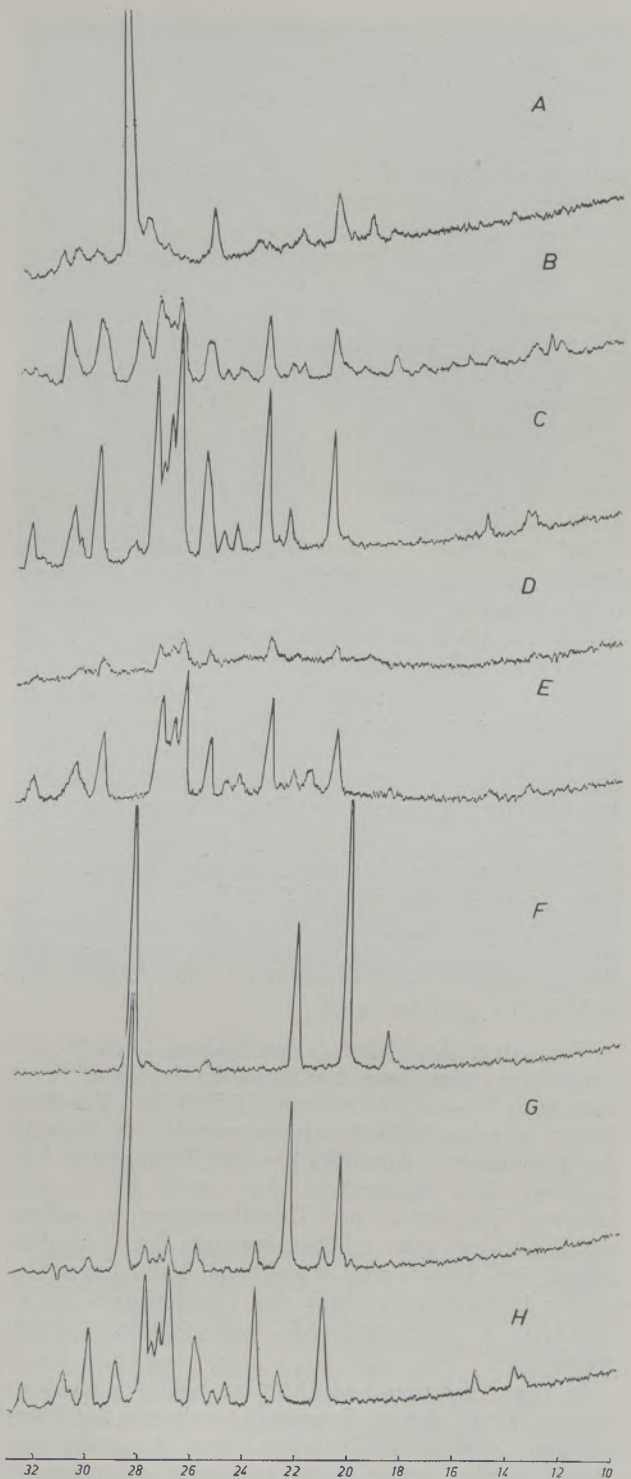


Abb. 25

Vergleichende Röntgenogramme aus Versuchen	
Einwaage	Resultat
300 °C, 1000 at, H <sub>2</sub> O	
a) $K_2O \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	$KAlSiO_4$ (hex)
b) $K_2O \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3$	$KAlSiO_4$ (rh.) + ca. 90 % Orthoklas
c) $K_2O \cdot 4SiO_2 + Al_2O_3$	fast 100 % Orthoklas
d) $K_2O \cdot 6SiO_2 + Al_2O_3$	100 % Orthoklas
e) $K_2O \cdot 9SiO_2 + Al_2O_3$	$\beta$ -Quarz + ca. 75 % Orthoklas
350 °C, 1000 at, H <sub>2</sub> O	
f) $K_2O \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	$KAlSiO_4$ (rh.)
g) $K_2O \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3$	$KAlSiO_4$ (rh.) + ca. 15 % Orthoklas
h) $K_2O \cdot 4SiO_2 + Al_2O_3$	$KAlSiO_4$ (rh.) + ca. 85 % Orthoklas

genossen nicht erwartet werden, da diese zu einer noch schnelleren Kristallisation Anlaß geben. Vergleichsweise sind in dem Diagramm der Abb. 23 die drei Röntgenogramme des Orthoklas aus Lösung mit 1%  $\text{KHCO}_3$  oder 1%  $\text{KF}$  jener aus reinem  $\text{H}_2\text{O}$  gegenübergestellt. Nach einer 14-tägigen hydrothermalen Versuchsdauer bei 1000 at und 300 °C hatten sich aus einer etwa 100 mg schweren Glas-kugel der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  p.A. und 16 ccm Lösung in Gegenwart von  $\text{KHCO}_3$  (p. H. = 9,25) fast doppelt soviel Orthoklas gebildet als in Gegenwart von  $\text{KF}$  (p. H. = 5,6). In reinem  $\text{H}_2\text{O}$  ist die Umsetzung in Kalifeldspat gerade erst erkenntlich.

Auch der Versuch des Einbaus von  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in das Orthoklas-Gitter führte unter diesen hydrothermalen Bedingungen nicht zur Bildung von Mikroklin.

Im Falle der Verwendung von  $\text{NaF}$ -Lösungen konnte lediglich die Bildung von Natron-Feldspat (Albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) neben Orthoklas röntgenographisch nachgewiesen werden, wie in der Abb. 23 ergänzend mitaufgeführt ist.

Wegen des im System  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  als stabile Phase auftretenden Bodenkörpers  $\text{KAlSiO}_4$  (Kaliophilit) ist dieser im Temperatur-Bereich 300 °C bis 600 °C (und vermutlich darüber hinaus) für die weiteren Betrachtungen als Phaseneckpunkt zugelassen.

Die Bildung des Kaliophilit setzt bei 300 °C schon bei einem Ansatz von  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  ein. Eine Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Anteils über das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$  hinaus führt zu vermehrten Ausscheidungen von Orthoklas, ohne daß Leucit ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) gebildet wird.

Von dem Ausbleiben der Bildung von Leucit unter rein wässrigen Bedingungen berichtet ganz kurz auch Wyart (43), während Barrer und Baynham davon sprechen, daß Leucit prinzipiell mit Kalsilit, der rhombischen Modifikation des Kaliophilit, kristallisiert. Das Existenzfeld des Leucit ist in weit höheren Temperatur- und Druckbereichen zu suchen, wobei auch auf eine erhöhte Basizität der Lösung zu achten ist. Unter rein wässrigen Bedingungen ist Leucit in keinem Versuch des Verhältnisses  $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  bis zu 550 °C und 1000 at gefunden worden.

In dem Diagramm der Abb 24 soll der mengenmäßige Anteil der im Experiment auftretenden Paragenesen Kaliophilit/Orthoklas zum Ausdruck gebracht werden, wie er sich in grober quantitativer Auswertung der Röntgenogramme (Abb. 25) nach 14-tägiger Versuchsdauer bei den Temperaturen 300 °C und 350 °C und 1000 at ergibt.

Danach führt eine Erniedrigung der Temperatur bei kleineren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten zu einer Erhöhung des Orthoklas-Anteils, während der Überschub des Kali-Aluminats in Lösung bleibt. Entsprechend der Temperatur läßt eine Erhöhung den Kaliophilit-Anteil ansteigen.

Zu diesen Untersuchungen ist von größtenteils leicht wasserlöslichen Silikaten und stets von  $\alpha$ -

Korund ausgegangen worden. Da der Korund nach den Versuchen weder als solcher nach als Böhmit ( $\text{AlOOH}$ ) oder als Bayerit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gefunden werden konnte, ist anzunehmen, daß nach 14-tägiger Versuchsdauer Gleichgewicht eingetreten ist. Damit können die Isothermen der Abb. 24 fast als Gleichgewichtskurven aufgefaßt werden, mag auch ihre Lage um 10 oder etwas mehr Grad nach der Kieselsäure-reicheren oder -ärmeren Seite verschoben sein.

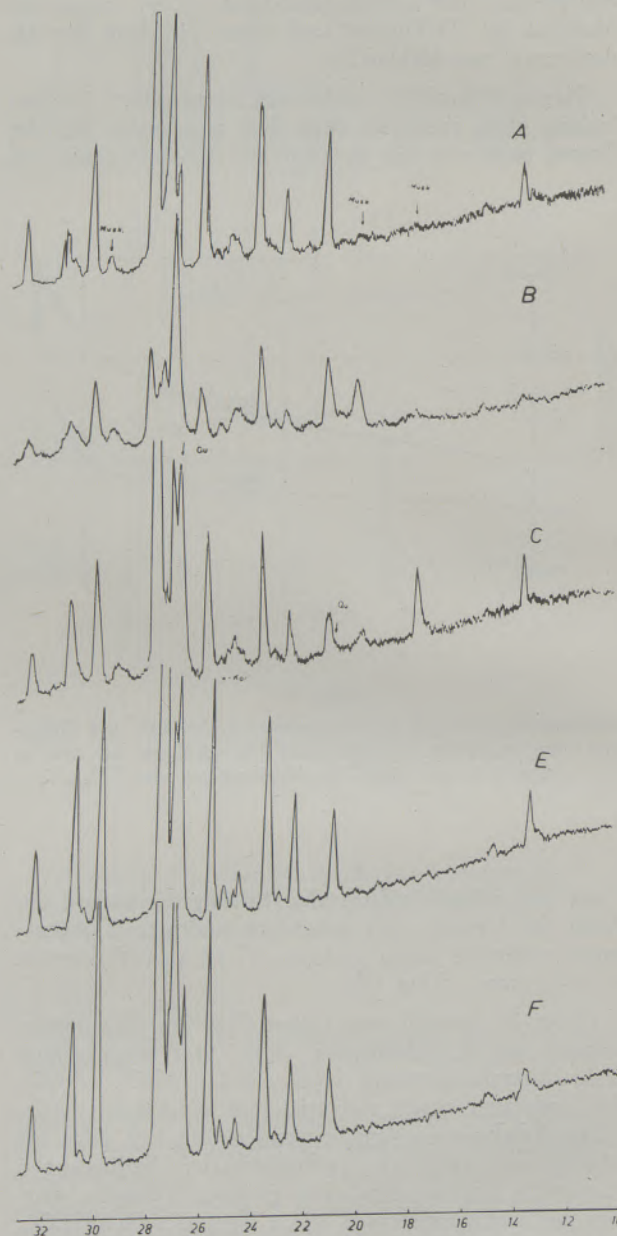


Abb. 26

Vergleichende Röntgenogramme aus Versuchen:

Einwaage	Resultat
300 °C, 1000 at, $\text{H}_2\text{O}$	
a) $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthoklas + Muskowit
b) $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthoklas + Muskowit
c) $\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthoklas + Muskowit + $\beta$ -Quarz
400 °C, 1000 at, $\text{H}_2\text{O}$	
e) $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthoklas + $\alpha$ -Korund
f) $\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthoklas + $\alpha$ -Korund + $\beta$ -Quarz

Schließlich war noch die Frage zu klären, welche Paragenesen bei einem Überschuß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auftreten würden? Um eine eventuelle Bildung von Tonmineralien, wie sich diese im System  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  unter hydrothermalen Bedingungen bilden können (Roy und Osborn) (44), zu vermeiden, ist für diese paragenetischen Untersuchungen in Ergänzung zu den vorherigen Ausgangssubstanzen der Alkali-Silikate auch von den stabilen Verbindungen Orthoklas (Adular) und  $\alpha$ -Korund ausgegangen worden.

Dabei ergab eine Mischung im Molekularverhältnis Orthoklas :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  bereits im Temperaturgebiet  $300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$  als Neubildung Muskowit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}_2))$ ). Eine Erhöhung des Tonerde-Anteils bis zum Verhältnis  $1 : 3$  ließ auf Kosten des Orthoklas die Menge des Muskowit anwachsen. Eine weitere Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab jedoch keine vollständige Umwandlung des Orthoklas in Muskowit; vielmehr wurde dann als Bodenkörper neben Orthoklas und Muskowit unterhalb  $350^\circ\text{C}$  Böhmit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), oberhalb  $350^\circ\text{C}$   $\alpha$ -Korund gefunden.

Eine gleichzeitige Zugabe von  $\text{SiO}_2$  als Glas oder durch Erhöhung des  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ -Gemisches auf  $\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{SiO}_2$  ließ auch die Kieselsäure wieder stets als  $\beta$ -Quarz zur Ausscheidung gelangen.

Eine Paragenese mit Kaolinit, Pyrophilit oder Montmorillonit, wie diese bei Zugabe von  $\text{SiO}_2$  in diesen Temperaturbereichen zu vermuten gewesen wäre, trat nicht auf. Ganz sicherlich verhindert die Gegenwart von  $\text{K}_2\text{O}$ , jedenfalls bis zu dem Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ , die Bildung der oben genannten Tonminerale. Die Bildung dieser Minerale in der Natur aus Orthoklas oder auch aus Muskowit ist nur denkbar bei Wegführung des  $\text{K}_2\text{O}$ , sei es als Silikat, wie auf Grund der Hydrolyse des Orthoklas unterhalb  $250^\circ\text{C}$  vorstellbar, oder gar als Aluminat.

Ein Angriff des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf den Orthoklas oberhalb  $400^\circ\text{C}$  erfolgt nicht. Die Tonerde ist nach Versuchsende immer noch als  $\alpha$ -Korund röntgenographisch diagnostizierbar.

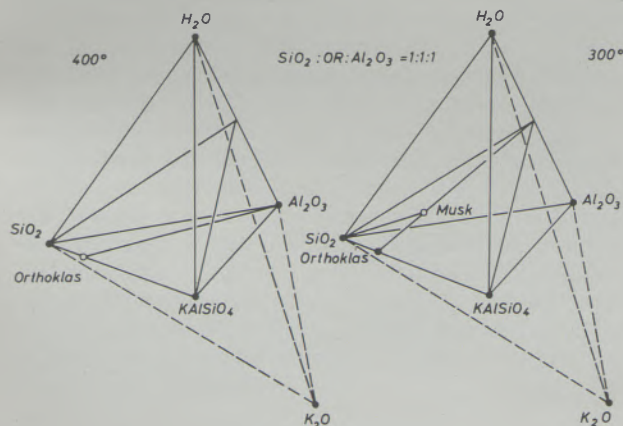


Abb. 27

Paragenesen in tetraedrischem Schema bei  $300^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$ , 1000 at  $\text{H}_2\text{O}$  für das Verhältnis  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$

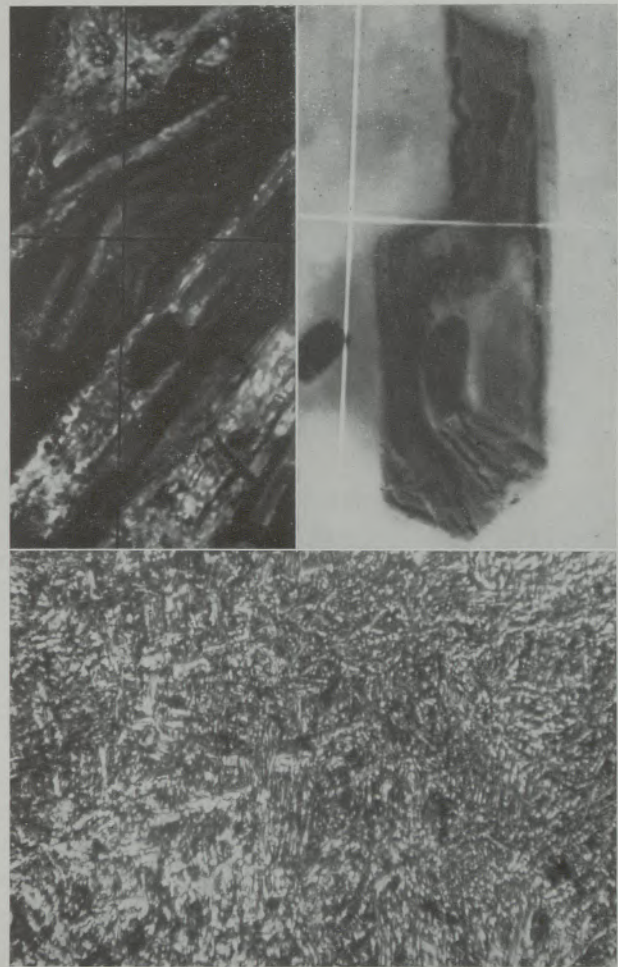


Abb. 28

Kristallisation aus Glaskugel der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , Nicols +, Vergrößerung: 500-fach, Temperatur  $500^\circ\text{C}$ , Druck 1000 at  $\text{H}_2\text{O}$

- a) Orthoklas, leistenförmige Tracht  
b) „trachytische“ Struktur

Eine „granitische“ Paragenese Orthoklas - Quarz - Kaliglimmer ist unterhalb  $350^\circ\text{C}$  synthetisch realisierbar, gleichgültig ob von p. A.-Substanzen, von einem geschmolzenen Gemenge entsprechender Zusammensetzung oder von natürlichen Mineralen Orthoklas, Quarz und  $\alpha$ -Korund ausgegangen wird. Bei Verwendung natürlicher Produkte als Ausgangssubstanz ist es lediglich eine Frage der Körnung, bis daß sich eine diagnostizierbare Menge Kalifeldspat in Kaliglimmer umgewandelt hat.

Eine schematische Darstellung der Paragenesen bei einem Mol.-Verhältnis Orthoklas :  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$  wie diese aus den Röntgenogrammen der Abb. 26 abzulesen sind, ist in der tetraedrischen Darstellung der Abb. 27 gegeben.

Bei einer mikroskopischen Beurteilung der Kristallisation des Orthoklases ist das Auftreten zweier unterschiedlicher morphologischer Formen bemerkenswert. Bei einer Kristallisation aus gemörserten Gemengen oder aus Kali-Silikat-Mischungen mit

Tonerde tritt stets die Adular-Tracht mit (110), (001) und (101) auf, wie schon in der Abb. 15 gezeigt ist.

Bei Versuchen der hydrothermalen Kristallisation einer ungemörserten Glaskugel der Zusammensetzung  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  findet man einen Habitus der Feldspäte, der leistenförmig, säulenartig ausgebildet ist unter Bevorzugung der Flächen (001), (010) und (201), Abb. 28. Dabei zeigt ein Schnitt durch eine Kugel im mikroskopischen Bild eine ausgesprochene „trachytische“ Struktur, wie diese in der Natur in zahlreichen effusiven Gesteinen mit mehr oder weniger reiner Feldspatbasis weit verbreitet sind. Zwi-

schen den unregelmäßig angeordneten Orthoklas-Leisten, die vielfach eine deutliche Fließstruktur erkennen lassen, trifft man noch Reste der Glassubstanz, wie diese auch in natürlichen Trachyten immer vorzufinden ist.

Ein granophyrisches Bild, wie dieses durch die Gegenwart von Quarz hervorgerufen wird, ist in keinem der reinen Feldspat-Gläser zu finden. Wie auch aus zahlreichen Naturbeobachtungen beschrieben, ist ein Überschuß von  $SiO_2$  erforderlich, um diese teilweise schönen regelmäßigen Verwachsungen, wie sie im letzten Teil dieser Abhandlung beschrieben wird, zu erzeugen.

(II. Teil folgt im Heft 4, 1962)



## Hydrothermal-synthetische gemeinsame Kristallisation von Orthoklas und Quarz, II.<sup>\*)</sup>

(Untersuchungen im System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ )

Von H. Schloemer, Saarbrücken

### 7. Kristallwachstum am Orthoklas

Zum Zwecke der Züchtung von Kristallen des Kali-Feldspats ist aus den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmung (Kap. 4) das Diagramm der Abb. 29 konstruiert worden. Hierin sind die Linien gleicher Löslichkeiten (Isolyten von 20—180 mg/100 g  $H_2O$ ) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck graphisch dargestellt. Die gestrichelt eingetragenen Geraden geben die Dampfspannungskurve für reines Wasser und die zugehörigen Isochoren (Abb. 2) wieder. Wegen der geringen Beeinflussung der Iso-

1. Isobar, variable Temperatur zwischen 400 °C Bodenkörper und 300 °C Kristallkeim.
2. Isobar, variable Temperatur zwischen 400 °C Bodenkörper und 550 °C Kristallkeim.
3. Variabler Druck, variable Temperatur, niedrige Füllungsgrade.
4. Variabler Druck, variable Temperaturen, hohe Füllungsgrade.

Außerdem wäre es auch möglich, unter isothermen Versuchsbedingungen allein durch Variation des

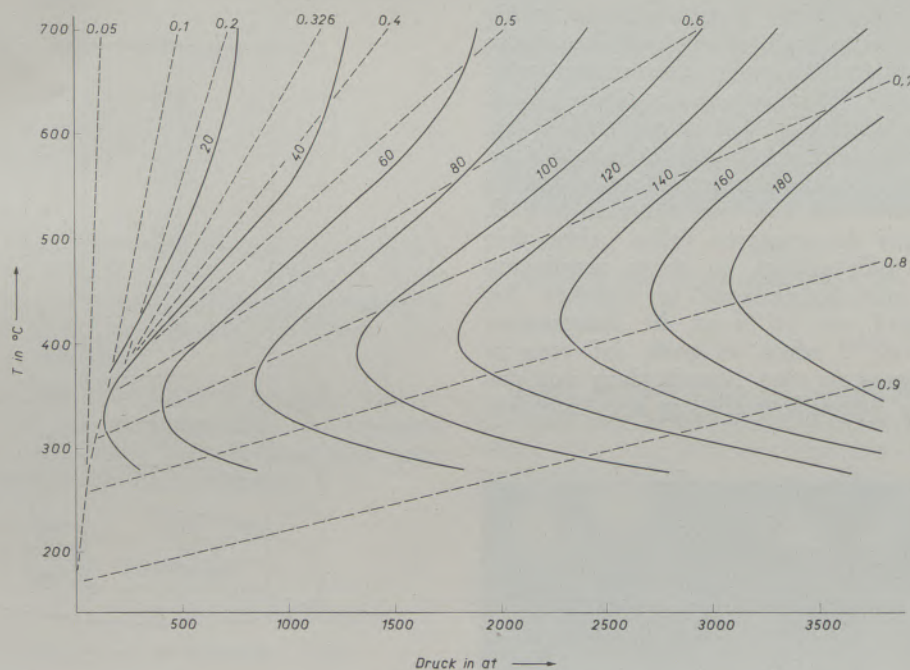


Abb. 29

Isolyten für Orthoklas im Temperatur-Druckfeld. Gestrichelt eingetragen ist die Dampfspannungskurve für reines Wasser mit den zugehörigen Isochoren

choren durch die silikatische Lösung kann als Druckkomponente auch für die Lösung ungefähr der gleiche Wert angenommen werden wie für das reine Wasser; lediglich für den Bereich höherer Füllungsgrade und höherer Temperatur ist wegen der zunehmenden Löslichkeit mit einer vermehrten Druckerniedrigung zu rechnen.

Aus der Diskussion des Verlaufs der Isolyten ergeben sich für das Wachstum des Orthoklas aus einer wässrigen Lösung vier Möglichkeiten:

Druckes, bzw. des Volumens zu einem Kristallwachstum zu kommen. Wegen der Schwierigkeit, bei hohen Temperaturen eine Erweiterung des Volumens — etwa in Form eines beweglichen Kolbens — bei einem gleichzeitig dichten Verschluss zu bewirken, ist eine isotherme Züchtung im hydrothermalen Bereich nur mit einem sehr hohen experimentellen Aufwand zu realisieren. Betrachtet man an Hand der Isolyten die vier praktischen Möglichkeiten zur Züchtung, so ergeben sich über die verschiedenen Temperatur-Druck-Bereiche folgende Löslichkeitsdifferenzen:

<sup>\*)</sup> Fortsetzung aus Heft 3/62

Für den Fall 1.

bei 1000 at von 370 °C nach 300 °C	L = 20 mg/100 g H <sub>2</sub> O
2000 at von 400 °C nach 300 °C	L = 35 mg „
3000 at von 450 °C nach 300 °C	L = 50 mg „

Für den Fall 2.

bei 1000 at von 400 °C nach 550 °C	L = 42 mg/100 g H <sub>2</sub> O
2000 at von 400 °C nach 550 °C	L = 40 mg „
3000 at von 450 °C nach 550 °C	L = 25 mg „

Für den Fall 3.

isochor, Füllungsgrad 50 % von 500 °C nach 400 °C	L = 10 mg/100 g H <sub>2</sub> O
--	----------------------------------

Für den Fall 4.

isochor, Füllungsgrad 80 % von 400 °C nach 300 °C	L = 80 mg/100 g H <sub>2</sub> O
--	----------------------------------

Von den vier aufgezeigten Wegen, sind bisher die zwei begangen worden, von denen auf Grund der größeren Löslichkeitsdifferenzen anzunehmen war, daß sie ein schnelles Wachstum ermöglichen ließen: Fall 1, zwischen 2000 und 3000 at und Fall 4, bei einem Füllungsgrad zwischen 70 und 80 % und einer langsamen Abkühlung des ganzen Systems sowohl von 500 nach 400 °C, als auch von 400 nach 300 °C.

Die Erfahrungen des letzteren Falles haben aber gezeigt, daß es nicht gelingt, zu einem geordneten Wachstum an einem Kristallkeim zu kommen. Bei einem Füllungsgrad von 70 % ist die Temperatur-Differenz von 100 °C schon so groß, daß eine zu starke Übersättigung zu einer Ausscheidung von ungezählten kleinen Adular-Kristallen an der Autoklav-

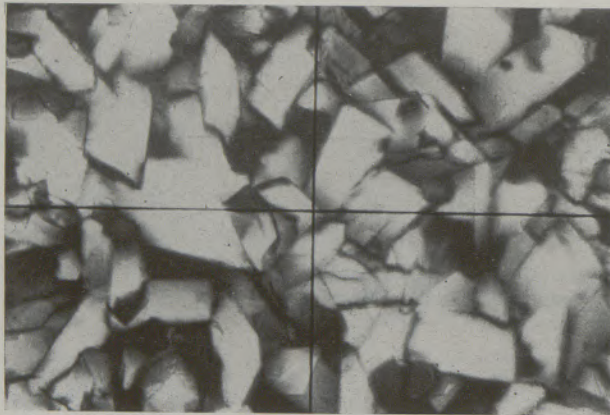


Abb. 30

Bruchstück eines Autoklaven-Wandbelags mit Neubildung von Orthoklas-Kristallen

wand führt und so das ganze Innere der Bombe wie eine Druse mit Orthoklas umhüllt (Abb. 30).

Ein Wachstum mit gut meßbaren Werten gelang jedoch schon nach dem Beispiel des 1. Falles. Dabei wurden drei Spaltstücke eines Adular-Kristalls an

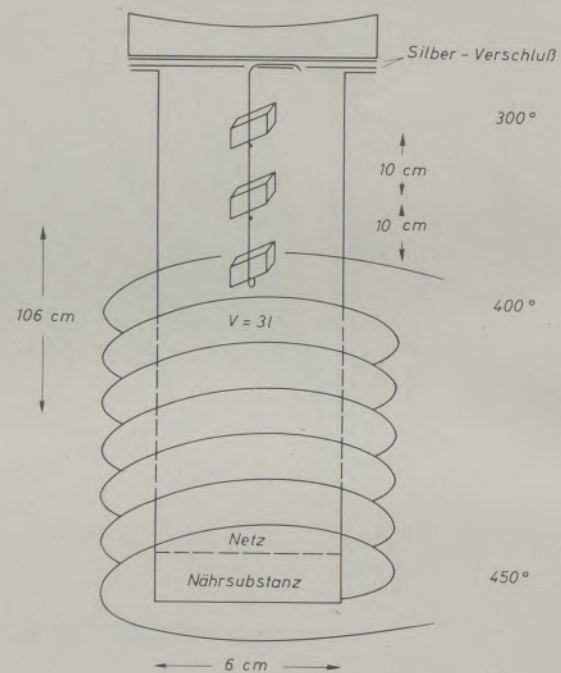


Abb. 31

Schema eines Kristall-Züchtungs-Autoklaven

einem Pt-Draht aufgereiht und im Abstand von 10 cm in den oberen Teil einer 1 m langen, 60 mm Durchmesser betragenden Bombe gehängt, wie das Schema der Abb. 31 zeigen soll. Die drei Kristalle befanden sich dabei in einem Teil der Bombe, der frei aus einem elektrisch beheizten Ofen herausragte. Die Temperaturen wurden mit Thermoelementen an drei Stellen unten, Mitte und oben im Inneren der Stahlwandung der Bombe 15 mm vom eigentlichen Reaktionsraum entfernt gemessen. Als Nährsubstanz dienten Bruchstücke des gleichen Adulars mit einer gesiebten Körnung von 1—4 mm  $\phi$ . Für die Nährsubstanz betrug die außen gemessene Temperatur am Boden der Bombe 450 °C. Die Kristallkeime sollten auf Temperaturen zwischen 400 °C und 300 °C

gehalten werden, so daß die Kristalle gegenüber der Nährlösung eine Temperaturdifferenz von 50—150 °C aufwiesen. Wahrscheinlich ist diese außen gemessene Temperaturdifferenz im Innern der Bombe nicht er-

späten seltener und in den Ausmaßen kleiner ist als für Quarz-Kristalle, von denen man Vorkommen von mehr als einem Meter im Durchmesser kennt.

Versuche, die Wachstumsgeschwindigkeiten am Orthoklas durch Beigabe von Lösungsgenossen wie KF, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>2</sub> zu erhöhen, waren erfolglos. Die Hinzunahme von Lösungsgenossen führte zu einer Korrosion der Stahlwandung, wobei sich ein Niederschlag von Goethit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O auf den Kristallkeimen absetzte. Ähnlich war das Verhalten von großen Feinsilber-Tiegeln, mit denen die Autoklaven ausgekleidet werden sollten.

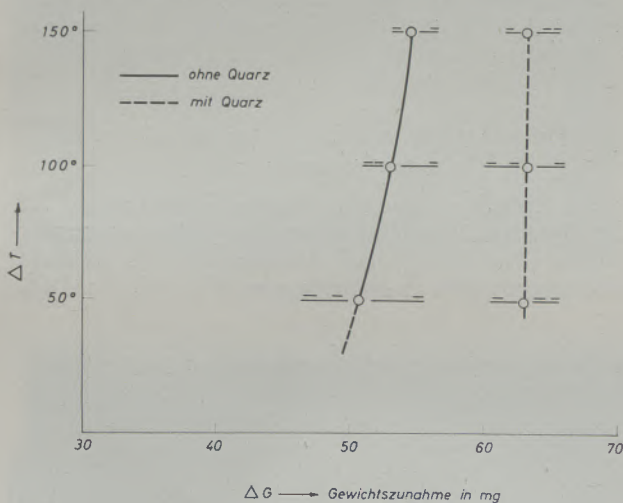


Abb. 32

Wachstumsraten von Orthoklas nach 6 Wochen mit und ohne Quarz-Zusatz im Temperaturbereich von 400—300 °C

reicht, da die Konvergenz des Wassers keine solchen Differenzen ermöglichen wird, wie außen, d. h. in der Stahlwandung gemessen werden. Bei einem Füllungsgrad von 80 % ist ein mittlerer Druck von etwa 2500 at anzunehmen.

Für drei parallele Versuchsreihen (Abb. 32) ergaben sich an den drei durchschnittlich 1/2 g schweren Kristallkeimen nach einer Versuchsdauer von sechs Wochen je folgende Gewichtszunahmen:

unterster Keim	47,1 mg
Δ T = 50 °C	49,2 „
T = 400 °C	55,2 „
	<hr/>
	50,5 mg / 6 Wochen
mittlerer Wert:	1,20 mg / Tag
mittlerer Keim	51,4 mg
Δ T = 100 °C	52,1 „
T = 350 °C	56,2 „
	<hr/>
	53,2 mg / 6 Wochen
mittlerer Wert:	1,27 mg / Tag
oberster Keim	53,3 mg
Δ T = 150 °C	56,1 „
T = 300 °C	—
	<hr/>
	54,7 mg
mittlerer Wert:	1,30 mg / Tag

Gegenüber einer maximalen Wachstumsrate, die durch eine verfeinerte Technik für Quarz in reinem Wasser auf 500 mg/Tag gebracht worden ist, ist die hier gefundene von 1,26 mg/Tag für Adular um so vieles kleiner, daß es nicht Wunder nimmt, daß in der Natur das Auftreten von großen Alkali-Feld-



Abb. 33

Spaltstück eines Adular-Kristallkeims mit abgeschiedenen Silber-Kristallen

Große Mengen Silber gingen in Lösung und kamen auch auf den Adular-Kristallkeimen zur Abscheidung (Abb. 33). Eine geringe Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit am Adular gelang in Versuchen, in

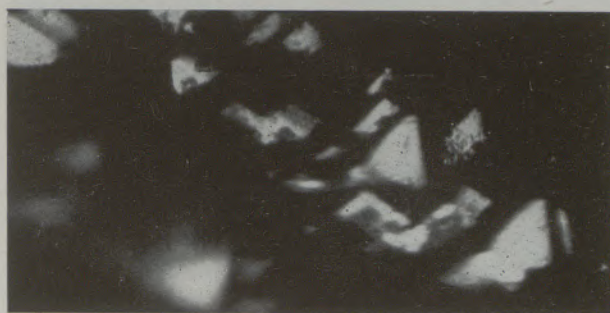


Abb. 34

Kristallwachstum zwischen (011) und (111)

denen in die Nähe des Keimes ein Quarz-Kristall gehängt wurde, der für die Versuchsdauer von sechs Wochen jedoch groß genug sein mußte, um in dieser Zeit nicht völlig aufgelöst zu sein. Durch die zusätzliche Gegenwart von Quarz erfolgt eine Erhöhung der Übersättigung mit SiO<sub>2</sub>, von der zu erwarten ist, daß sie zu einem schnelleren Wachstum des Ortho-

klas Anlaß gibt. Dabei ist niemals beobachtet worden, daß ein Niederschlag von Quarz auf dem Orthoklas auftritt, wohl aber finden sich nach der Abkühlung Adular-Abscheidungen auf dem stark angelösten Rest des Quarz-Kristalls. Auf diese Weise konnte die durchschnittliche Wachstumsrate um annähernd 15 % auf 1,51 mg/Tag erhöht werden, wie in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt und in der Abb. 32 miteingetragen ist.

unterster Keim	60,9 mg
$\Delta T = 50^\circ\text{C}$	63,8 „
$T = 400^\circ\text{C}$	64,9 „
	63,2 mg / 6 Wochen
mittlerer Wert:	1,50 mg / Tag
mittlerer Keim	60,7 mg
$\Delta T = 100^\circ\text{C}$	62,6 „
$T = 350^\circ\text{C}$	66,0 „
	63,1 mg / 6 Wochen
mittlerer Wert:	1,50 mg / Tag
oberster Keim	61,2 mg
$\Delta T = 150^\circ\text{C}$	64,0 „
$T = 300^\circ\text{C}$	65,0 „
	63,4 mg / 6 Wochen
mittlerer Wert:	1,51 mg / Tag

In der Abb. 34 ist an der Kante der Flächen (011) und (111) in sehr schönem Terrassenbau das Wachstum zu erkennen, wie ebenso in der Abb. 35 an einem Schnitt durch den Kristallkeim (010), an dem durch eine Art Zonarbau der fortgeschrittene synthetische Züchtungsvorgang erkenntlich ist.

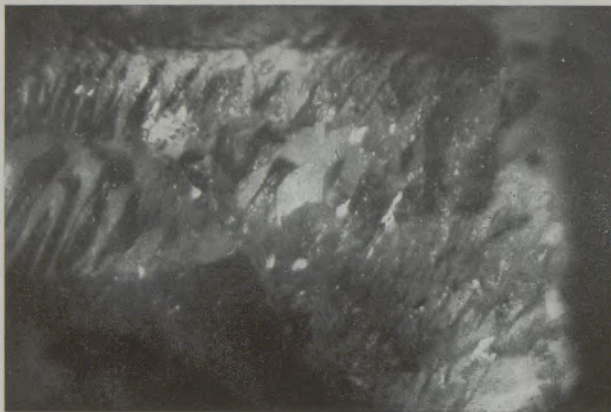


Abb. 35

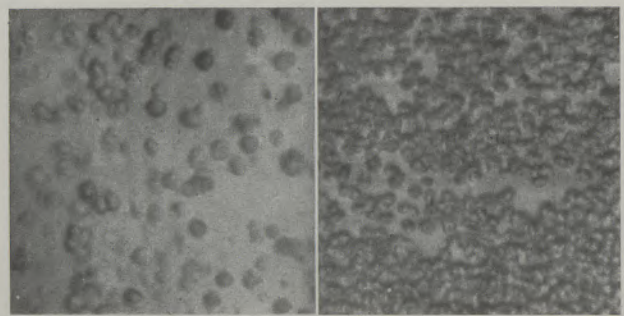
Synthetisch gewachsener Zonarbau an einem Kristallkeim geschnitten  $\parallel (0,10)$

Eine röntgenographische Untersuchung dieser Abscheidungen zeigte, daß es sich um eine Neubildung von Orthoklas mit Sanidin-Struktur handelt. Trotz eines schon langsamen und mit einem gewissen Ordnungssinn ausgerichteten orientierten Wachstums ist auf diesem Wege die Herstellung des Kali-Feldspat mit Mikroklin-Struktur noch nicht möglich.

Es ist dieses Ziel vielleicht nur mit Hilfe des vorher angedeuteten 3. Falles unter isochoren Bedingungen zu erreichen. Für eine solche Versuchsordnung müßte bei einem Füllungsgrad von unterhalb 50 % eine langsame Abkühlung von  $500^\circ\text{C}$  nach  $400^\circ\text{C}$  eines im Gleichgewicht befindlichen Systems um mindestens  $1/10^\circ\text{C}$  pro Stunde über einen Zeitraum von 6 Wochen verlaufen.

### 8. Kristallisation von Orthoklas und Quarz mit eutektischem Gefüge

Die Angaben über die untere Temperaturgrenze der Synthese des Orthoklas aus rein wässriger Lösung schwanken je nach Ausgangsbasis bei gleichem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{SiO}_2$



a Abb. 36 b

Auflösungserscheinungen auf einer reinen Kieselglasplatte Vergrößerung 500-fach

- a) hydrothermal  $150^\circ\text{C}$ , über 1000 at, 30 Tage  
b) hydrothermal  $200^\circ\text{C}$ , ca. 1500 at, 30 Tage

zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ . Für Quarz lassen sich unter Drucken oberhalb 1000 at in reinem Wasser schon Kristalle ab  $200^\circ\text{C}$  — vermutlich ab  $150^\circ\text{C}$  — erhalten; jedenfalls zeigt eine reine Kieselglasscheibe schon nach vierwöchiger hydrothormaler Behandlung bei  $150^\circ\text{C}$  deutliche Auflösungserscheinungen, die jener der bei  $200^\circ\text{C}$  behandelten Platte völlig ähnlich sind, nur mit dem Unterschied geringerer Ausprägung, wie in dem vergleichenden Bild (Abb. 36) zu sehen ist.

Wegen der bei  $200^\circ\text{C}$  aus dem Kieselglas umkristallisierten Quarze, wie diese in der Abb. 37 als wundervoll idiomorph ausgebildete Individuen zu erkennen sind, ist zu schließen, daß auch aus dem Kieselglas bei  $150^\circ\text{C}$  nach wesentlich längerer Versuchsdauer Quarz-Kriställchen zu finden wären.

Bei dem Versuch einer gemeinsamen Kristallisation sollte man annehmen, daß wegen der erhöhten Mobilisierbarkeit der Kieselsäure aus einem Gemenge von geschmolzenem Quarz und Orthoklas in einer Glaskugel der  $\text{SiO}_2$ -Anteil ausgelaugt und zur Abscheidung als Quarz kommen sollte.

Das Experiment führt jedoch zu dem Ergebnis, daß aus einer Glaskugel mit einem Durchmesser von etwa 7 mm und der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{SiO}_2$ , die einer mineralogischen Zusammensetzung von 1 Teil Orthoklas zu 1 Teil Quarz entspricht, nach

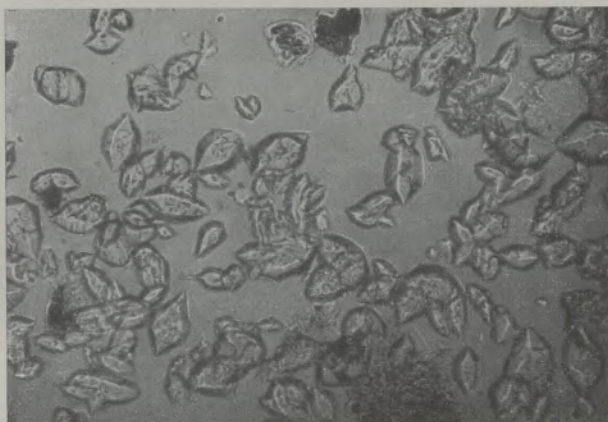


Abb. 37

Neubildung von Quarz-Kristallen aus Kieselglas  
Temperatur 200 °C, Druck ca. 1500 at, 30 Tage Versuchsdauer  
Vergrößerung 500-fach

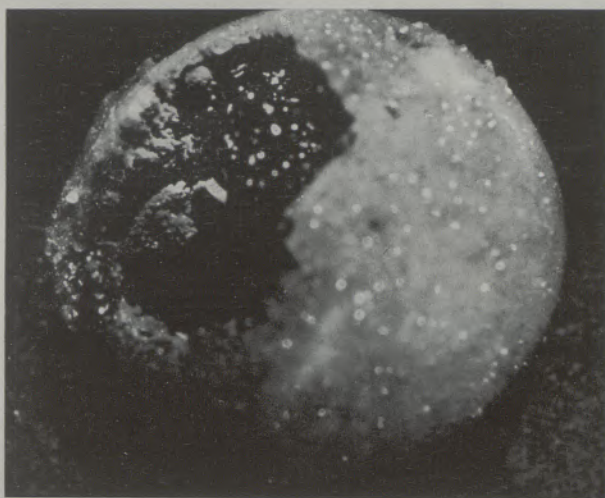


Abb. 38

Glaskugel der Zusammensetzung  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ , randlich  
kristallisiert nach 3 Tagen bei Temperatur 400 °C  
und Druck 1000 at  $H_2O$

drei Tagen schon ein äußerer Rand von etwa  $\frac{1}{2}$  mm in Orthoklas und Quarz im fast gleichen Verhältnis auskristallisiert ist (Abb. 38). Das ganze Innere besteht noch aus einem optisch isotropen Glasrest, der auch röntgenographisch keine kristallinen Reflexe zeigt. Man darf daher annehmen, daß die Kristallisation des Glases von außen nach innen im Wege über eine Lösung erfolgt, die allmählich in den innersten Kern eindringt und so die ganze Kugel zur Kristallisation bringt. Ein Teil der Substanz wird dabei in situ an der Kugel „am Ort“ sofort abgeschieden. Wegen der aus einer instabilen Glasphase sich schnell übersättigenden Lösung wird ein anderer Teil der Substanz im Wege über die gesamte Lösung „fern vom Ort“ an der Wandung des Autoklaven auskristallisiert.

In der mengenmäßigen Zusammensetzung beider Kristallisate ergibt sich mit abnehmender Temperatur

in den Quarz-Feldspat-Ausscheidungen „fern vom Ort“ eine Zunahme des Quarz-Anteils.

Da zu erwarten ist, daß in einem Autoklaven ein geringer Temperaturunterschied nicht zu vermeiden ist — wegen der Nähe der elektrischen Heizspirale ist vermutlich die Autoklavwandung um ein geringes wärmer als im Inneren des Autoklaven die Lösung — findet in Abhängigkeit von dieser Temperaturdifferenz im Gebiet der retrograden Löslichkeit eine allmähliche Wanderung der gesamten Substanz statt und kommt im Weg über die Lösung zu einer Kristallisation „fern vom Ort“. Labormäßig nimmt diese Kristallisation in reinem Wasser eine lange Zeit in Anspruch; es ist deshalb eine Beschleunigung unter Beigabe von Lösungsgenossen angestrebt worden und tatsächlich gelingt es, in einer 1 %  $KH_2PO_4$ -Lösung in etwa 20 Tagen bei 450 °C und 2000 at die gesamte Ausgangssubstanz, eine 500 mg schwere Glaskugel der Zusammensetzung  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$  in dem zu erwartenden Verhältnis Orthoklas : Quarz = 3 : 1; zur Ausscheidung zu bringen.

Wie in der Abb. 39 gezeigt wird, entwickeln diese Kristallbildungen dabei ein Gefüge wie dieses in natürlichen Apliten anzutreffen ist. Vorherrschend erkennt man als grauen Bestandteil den Orthoklas und daneben den helleren Quarz. Granophyrische Verwachsungen — wie diese später beschrieben werden — sind in diesem Gefüge nicht zu erkennen. Deutlich wahrnehmbar ist noch die körnige Ansammlung mit einer fast automorphen Ausbildung, die zu einem aplitischen Bild führen konnte, weil keine Raumbegrenzung das Wachsen der beiden Phasen behinderte.

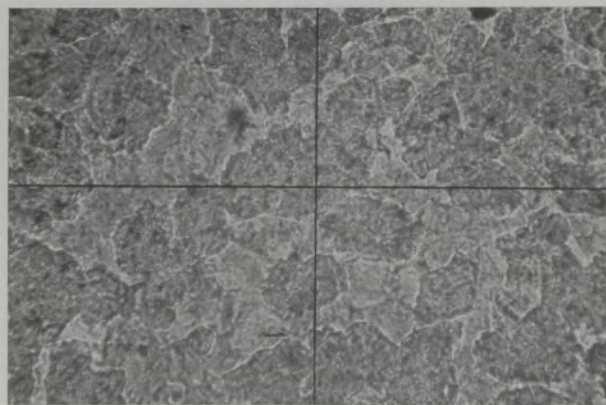


Abb. 39

„Aplitische“ Ausscheidung von Orthoklas und Quarz  
T = 400 °C, P = 1000 at, 1 % KF-Lösung, helle Anteile  
Quarz, dunkle Anteile Orthoklas, Vergrößerung 600-fach,  
Nicols nicht +

Ob die nach Johannsen (45) für Apliten charakteristische mikroskopische Textur als xenomorph-granular angesprochen werden kann, steht dahin, denn von einer zeitlich früheren Ausscheidung des einen Minerals gegenüber dem anderen kann kaum gesprochen werden. Es ist doch wohl eine gleichzeitige Kristallisation von Orthoklas und Quarz er-

folgt und man sollte hier eher der ursprünglichen Beschreibung von Rosenbusch (46) folgen und das Gefüge als panidiomorphkörnig beschreiben. Der Habitus der Quarze ist der gleiche wie in normalen

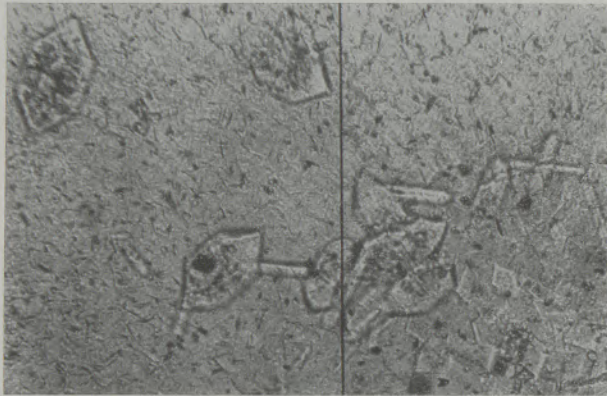


Abb. 40

„Porphyrische“ Kristallisation von Quarz in einer im wesentlichen Feldspat-haltigen Grundmasse

T = 450 °C, P = 1000 at, 1 %  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung  
Vergrößerung 400-fach, Nicols nicht +

Granitgefügen, lediglich eine leichte Betonung der Eigengestaltigkeit ist hervorzuheben. Der Orthoklas erscheint in einer Adular-ähnlichen Ausbildung, die ihn röntgenographisch immer als Sanidin ausweist.

Bei dem Versuch der kompletten Auflösung der Glaskugel und einer Wiederabscheidung ist von verschiedenen Lösungsgenossen Gebrauch gemacht worden. Wegen des vielfachen Auftretens von Apatit in natürlichen Graniten ist  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , und wegen des Vorkommens von Fluor in den Topasen oder in den Glimmern ist KF zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in geringen Konzentrationen den Versuchen beigegeben worden.

Waren zur Herstellung eines aplitischen Gefüges in Gegenwart von KF 400 °C ausreichend, so ist es möglich, oberhalb 450—500 °C und durch Austausch oder durch Änderung der Konzentration dem Kristallinat ein mehr porphyrisches Aussehen zu geben, wie sich aus Versuchen mit 1 %  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung zeigte (Abb. 40). Da in den synthetischen Quarz-Orthoklas Verwachsungen schon eine erhebliche Verfestigung erfolgt ist, kann man schon wagen, dem Kristallinat auch die Bezeichnung „Gestein“ zu geben.

Es soll der Bezeichnung porphyrisch keine genetische Bedeutung beigegeben werden; es soll nur im Sinne der Rosenbusch'schen Klassifikation der charakteristische Gegensatz von Einsprengling und Grundmasse hervorgehoben werden.

Ob, wie im vorliegenden Fall der Abb. 40, ein zeitlicher Abstand zwischen der Bildung des Quarz-Einsprenglings und der Orthoklas-Grundmasse vorliegt, ist im Begriffsdenken geologischer Zeiten zu verneinen, für den experimentellen Zeitraum von 20 Tagen zu bejahen. Die bipyramidal ausgebildeten Quarz-Individuen stellen eine Erstausscheidung dar.

Ihre Kanten sind scharf ausgeprägt und im Wachstum ungehemmt. Die Kristallisation der Grundmasse muß nach der Bildung der Quarze, wenngleich vielleicht auch nur mit einer geringen Verzögerung, erfolgt sein.

Anders als über ein Temperaturgefälle „fern vom Ort“ ist die Kristallisation „am Ort“: Hier ist die Umwandlung einer Glaskugel in ein kristallines Gefüge neben der vorher erwähnten Beeinflussung durch Lösung abhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen. Im Gebiet der maximalen Auflösung des Orthoklas, unter Beigabe eines Lösungsgenossen bei etwa 2000 at und Temperaturen oberhalb 450 °C findet bevorzugt eine Entglasung statt, die in Form kugeligter Sphärolithe den Quarz und Feldspat zur Kristallisation bringt. Im Dünnschliff erkennt man fein-nadelig aufgebaute Verwachsungen von Orthoklas — Leisten mit zwischengelagerten Quarzen, die vornehmlich zum äußeren Rand immer größer werden. Man hat den Eindruck, als ob die schnell nach allen Seiten radialstrahlig wachsenden Leisten den  $\text{SiO}_2$ -Anteil vor sich her geschoben hätten, bis dieser schließlich grobkristallin zur endgültigen Ausscheidung gelangen konnte. Die Auslöschung dieser Sphärolithe bei + Nicols ist unterschiedlich. Es können durchaus solche mit einem bei + Nicols feststehendem Achsenkreuz neben anderen liegen, die innerhalb der Sphärolithe mehr flächenhafte Auslöschung zeigen, wie an dem Beispiel der Abb. 41 zu sehen ist.

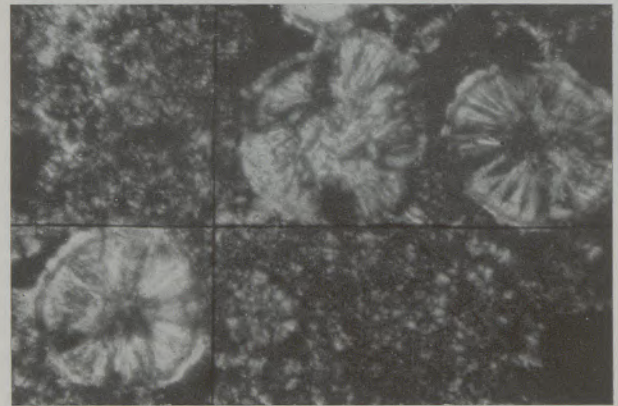


Abb. 41

Sphärolithe aus Glaskugel der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ , T = 450 °C, P = 2500 at, 1 % KF-Lösung  
Vergrößerung 50-fach, Nicols +

Im rechten Sphärolithen erkennt man die Auslöschung parallel zum Achsenkreuz, die beiden anderen zeigen flächenhafte Auslöschung

Daß sich die Erscheinung der Bildung dieser Sphärolithe im Experiment im wesentlichen auf höhere Temperatur — und Druckbereich beschränkte, ist eigentlich nur so vorstellbar, daß angeregt durch vordringende Lösung im Inneren der meist noch stark glasartigen Kugel plötzliche Keimbildung zu einer spontanen Kristallisation führt, die unter anderen p-t-Bedingungen von einer wesentlich langsameren

Reaktion begleitet ist. Auch ist die Möglichkeit zu prüfen, ob nicht bei der Herstellung der Glaskugeln schon kleine Kristallite entstanden sind, die einer röntgenographischen Erfassung noch nicht zugänglich waren. Immerhin führte eine trockene Erwärmung — ohne Druckkomponente — nicht zur Bildung dieser Sphärolithe, obwohl in technischen Gläsern, die meist ganz wesentlich alkalireicher hergestellt sind, das Auftreten solcher Ausscheidungen eine höchst unerwünschte Erscheinung darstellt. Dagegen sind Entglasungen in tonerdehaltigen Gläsern, wie diese hier bei einer Zusammensetzung entsprechend dem Feldspat + Quarz auch vorliegen, auch in technischen Verfahren eine Seltenheit.

Bei einer langsamen Kristallisation solcher Glaskugel, wie sie in reinem  $H_2O$  oder nur durch Beigabe ganz geringer Konzentrationen von Lösungsmitteln, etwa 0,1 oder 0,05 %, und bei kleineren Drucken und niedrigeren Temperaturen zu bewerkstelligen ist, ist ein gerichtetes Wachsen „am Ort“ zu erzielen.

Wie Nacken (47) gelegentlich eines Vortrags zur Frage des Abbindens und des Erhärtens hydraulischer Bindemittel dargelegt hat, sind die Vorgänge der

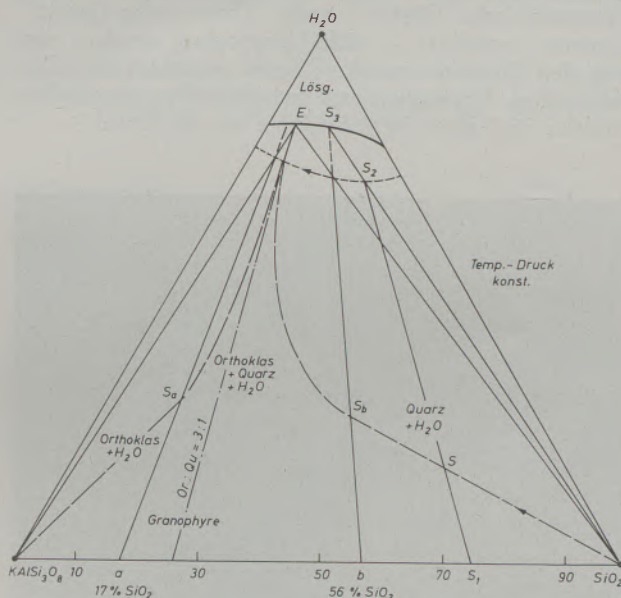


Abb. 42

Schematische Darstellung der hydrothermalen Kristallisation von Quarz und Orthoklas aus einem Glas der Zusammensetzung  $n \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + n \text{SiO}_2$  bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur

hydrothermalen Kristallisation eines Glases binärer Komponenten und der Verfestigung eines mit Wasser angemachten Zementmehls polynärer Zusammensetzung im Prinzip die gleichen. Beide Reaktionen führen aus einer instabilen Phase zu einem stabilen Endprodukt mit einem charakteristischen Gefüge der Reaktionspartner.

Bei metallischen Schmelzen ist man mit ähnlichen Vorgängen — ohne Beteiligung einer dritten leichtflüchtigen Komponente, wie im hier zu diskutieren-

den Fall der Wasserdampf — vertrauter, da man gelernt hat, aus den Reaktionsgefügen auf den Erstarrungsablauf rückzuschließen, d. h. bei Beteiligung zweier Komponenten A und B kann man sagen, ob die Komponente A oder die Komponente B als Erstausscheidung aufzufassen ist; kristallisieren beide gleichzeitig, so spricht man von einem Eutektikum, bzw. für die Schmelze von einer eutektischen Mischung.

Für den Kristallisationsablauf eines Glases aus stöchiometrisch  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 28\text{SiO}_2$ , entsprechend einer ungefähren mineralogischen Zusammensetzung 25 % Orthoklas + 75 % Quarz, würde in der schematischen Darstellung (Abb. 42), eines ternären Systems  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  für ein Glas  $S_1$  der Systempunkt in S liegen. Unter hydrothermalen Bedingungen bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur stände das Glas der Zusammensetzung  $S_1$  mit einer Lösung  $S_2$  in einem vorübergehenden Gleichgewicht. Vorübergehend, weil sich wegen der aus einer instabilen Glasphase schnell mit  $\text{SiO}_2$  übersättigten Lösung  $S_2$  gegenüber dem neuen Bodenkörper Quarz auch eine neue Lösung  $S_3$  einstellt. Der Bodenkörper Quarz scheidet damit aus dem System aus. Dabei verarmt das System an  $\text{SiO}_2$  und der Systempunkt S wandert unter Anreicherung des Bodenkörpers mit Quarz entlang der Kurve nach  $S_4$ .

Gleichzeitig erhöht sich die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Lösung an Gehalt mit  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  bis zum ternären eutektischen Punkt E.

Der Schrittpunkt E —  $\text{SiO}_2$  ergibt die aus  $S_4$  übersättigte Lösung  $E_1$ , die jetzt mit b im Gleichgewicht steht. Eine weitere Umwandlung des Glases der Zusammensetzung b gestattet nunmehr nur noch das gleichzeitige Auskristallisieren von Quarz und Orthoklas.

Geht man im umgekehrten Fall von einem Glas mit einem sehr großen Überschuss von  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , etwa 90 % gegenüber 10 %  $\text{SiO}_2$ , aus, so findet erst eine Ausscheidung von Feldspat statt und bei einer Zusammensetzung des Glases, die dem Systempunkt a entsprechen würde, setzt eine gemeinsame Kristallisation von Orthoklas und Quarz ein.

Der Unterschied ist lediglich der, daß im ersten Fall eine gemeinsame Verwachsung beider kristallinen Phasen in einem vermehrt quarzhaltigen Gestein auftritt, während sich umgekehrt eine gemeinsame Ausscheidung in einer mehr mit Orthoklas angereicherten Umgebung kundtut.

Der Ablauf dieser Reaktionen läßt sich experimentell bestätigen. In der Abb. 43 ist ein Dünnschliff wiedergegeben, der aus einem Glas der mineralogischen Zusammensetzung mit 25 % Orthoklas und 75 % Quarz stammt, das in rein wässriger Lösung 15 Tage unter hydrothermalen Bedingungen bei 450 °C und 350 at stand. Die Ausscheidungen dieses Dünnschliffes weisen sich röntgenographisch als  $\beta$ -Quarz aus, die in der Abbildung als zwei große blaue und gelbe Flächen zu erkennen sind. Diese stellen zwei in sich optisch gleich orientierte Quarze dar, die noch von einem Netz nicht umgewandelter Glassubstanz durchzogen werden, das hier rot erscheint.

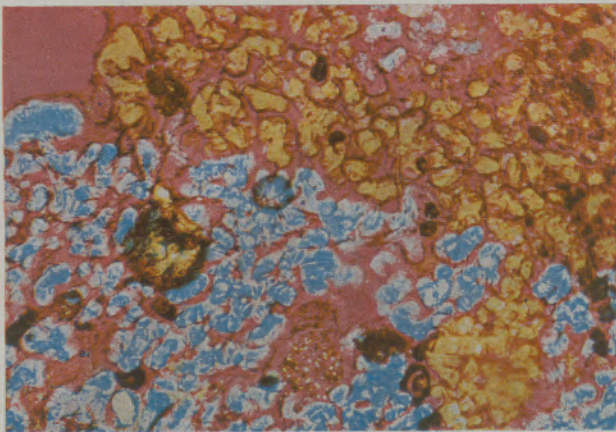


Abb. 43

Ausscheidung von  $\beta$ -Quarz aus einem Glas der Zusammensetzung 25%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  + 75%  $\text{SiO}_2$  bei 450°C 350 at  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 Tage; blaue und gelbe Flächen stellen Quarz dar, rote Zwischensubstanz nicht umgewandelten Glasrest.

Nicols +, Gips rot I. Ordnung, Vergrößerung ca. 300-fach

Die im Folgenden gezeigten Dünnschliffe mußten alle bei gekreuzten Nicols mit Gips rot I. Ordnung aufgenommen werden, weil ohne Nicols eine Unterscheidung des Quarzes und des Kalifeldspats untereinander und in Dunkelstellung derselben eine solche von den Glasresten nicht möglich gewesen wäre.

Bei einer nahezu völligen Umwandlung eines Glases der gleichen Zusammensetzung finden wir neben großen Quarzflächen eine gemeinsame Ausscheidung von Quarz und Orthoklas, die hier schon den natürlichen Schlibbildern mit „granophyrischer“ Struktur ähnelt.

Dieses Gefüge, auch als Implikationsstruktur bezeichnet, sollte bei der Beurteilung der Entstehung natürlicher Gesteine sagen, daß eine gleichzeitige Ausscheidung zweier Gemengteile aus einem Magma erfolgt ist. Bei Rosenbusch's Elemente der Gesteinslehre 1923 heißt es: „Beide Mineralien, die wohl ein eutektisches Gemenge bilden, durchdringen sich derart, daß jedes ein einheitliches, wenn auch nicht räumlich zusammenhängendes Individium bildet.“

Diese Granophyre können wir heute als Übergangstypen von den effusiven Gesteinen zu den granitischen Gangfüllungen betrachten. Als besondere Ausbildung granophyrischer Entwicklung sind die als „Schriftgranit“ oder „Schriftpegmatit“ — im amerikanischen Schrifttum vielfach auch nach einem Vorschlag von Johansson (45) als „Runit“ bezeichnet — anzusprechen.

Waren noch Woitschack (48), Rosenbusch, auch Vogt (49) und Fersman (50) — um nur die bedeutendsten Namen zu nennen — um nur die bedeutendsten Namen zu nennen — um nur die bedeutendsten Namen zu nennen — am Beginn dieses Jahrhunderts die umfangreichste Bearbeitung des Schriftgranitproblems verdanken, der ausschließlichen Meinung, daß es sich bei diesen Verwachsungen um gesetzmäßige eutektische Bildungen handle, so führt in neuerer Zeit aufmerksames und reichhaltigeres Beobachtungsmaterial zu dem Schluß, daß diese Eutektika nur vorgetäuscht würden. Be-

sonderen Dank schulden wir den Arbeiten von Drescher-Kaden (51), der zuletzt in seiner umfangreichen Abhandlung über „die Feldspat-Quarz-Reaktionsgefüge der Granite und Gneise“ natürliche Beweise sammelte für die schon erstmals von Van der Veen (52) geäußerte Annahme, daß der Quarz jüngeren Datums sekundäre Bildungen eutektischer Art erzeugen könne.

Eine Stütze der Theorie der eutektischen Natur der Granophyre — insbesondere also der Schriftgranite — soll die Beobachtung eines immer wiederkehrenden Verhältnisses von etwa 75% Orthoklas : 25% Quarz sein; außerdem das Auftreten bevorzugter gesetzmäßiger Verwachsungen beider Minerale, in dem gleiche Abstände von Atomlagen im kristallographischen Gitter als Verwachsungsebenen oder -geraden dienen.

Dieser Theorie stehen annähernd so viele Messungen gegenüber, die keine gesetzmäßigen Gefüge deuten lassen, wie Wahlstrom (54) an einem außerordentlich umfangreichen Material verschiedenster Herkunft durch Vermessung mit einem Universal-Drehtisch und einem Goniometer beweisen konnte. Jedenfalls kann von einem Gesetz — wie es das „Fersmann'sche Gesetz“, auch „Trapezoeder-Gesetz“ genannt, vorsieht — nicht gesprochen werden; um mit den Worten von Wahlstrom zu sprechen: „Gesetzmäßige Verwachsungen zwischen Quarz und Orthoklas sind eher die Ausnahme als die Regel“.

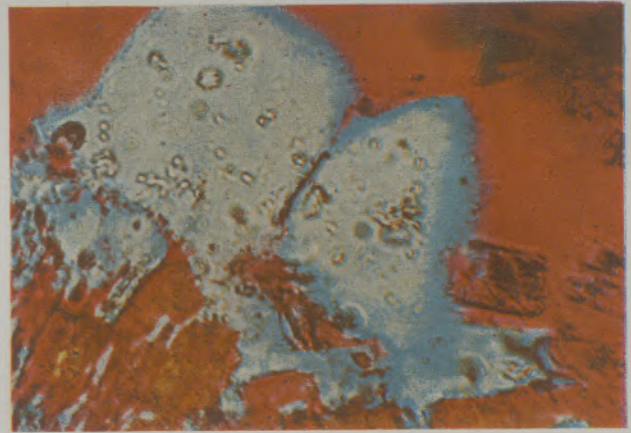


Abb. 44

Große Quarzkristalle mit Einlagerung von Orthoklas-Leisten aus Glas  $\text{SiO}_2$  :  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  = 3 : 1

T = 450°C, P = 450 at,  $\text{H}_2\text{O}$ , 500 mg schwere Glaskugel, 30 Tage Versuchsdauer, Vergrößerung 600-fach, Nicols +

Bei den in Abb. 44 und Abb. 45 gezeigten aus Glas ausgeschiedenen Quarz-Orthoklas-Gefügen kann eine Entscheidung, ob eine gesetzmäßige Kristallisation vorliegt, nicht getroffen werden. Das Gefüge ist ohnehin eher als mikrographisch anzusprechen, denn die Verwachsung wird nur — wie bei einem synthetischen Produkt nach 30-tägiger Versuchsdauer nicht anders zu erwarten ist — bei stärkerer Vergrößerung deutlich.



Gemäß der Ausgangszusammensetzung des Glases von 75 %  $\text{SiO}_2$  : 25 %  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  finden wir große Quarz-Kristalle, die entweder vornehmlich am Rande der Glaskugel mit schön ausgebildeten Rhomboederflächen oder in Hohlräumen der Glaskugel auskristallisiert sind. Zwei solche Quarze stellt die Abb. 44 dar, in welche gegen Ende der Kristallisation Orthoklas-Leisten gleichzeitig mit ausgeschieden sind.

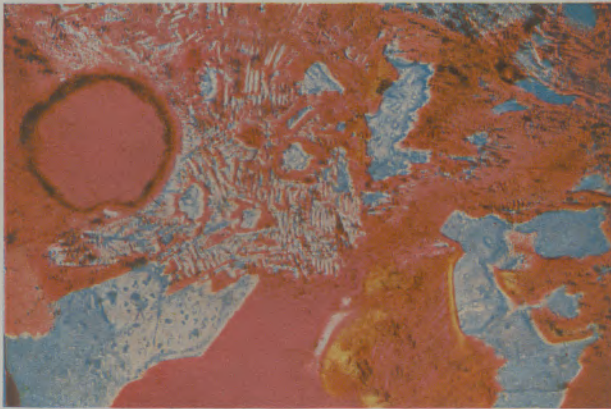


Abb. 45

Quarz-Ausscheidungen neben Quarz-Orthoklas-Gefüge in „granophyrischer“ Verwachsung, aus Glas 75 %  $\text{SiO}_2$  : 25 %  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , Versuchsbedingung wie Abb. 44

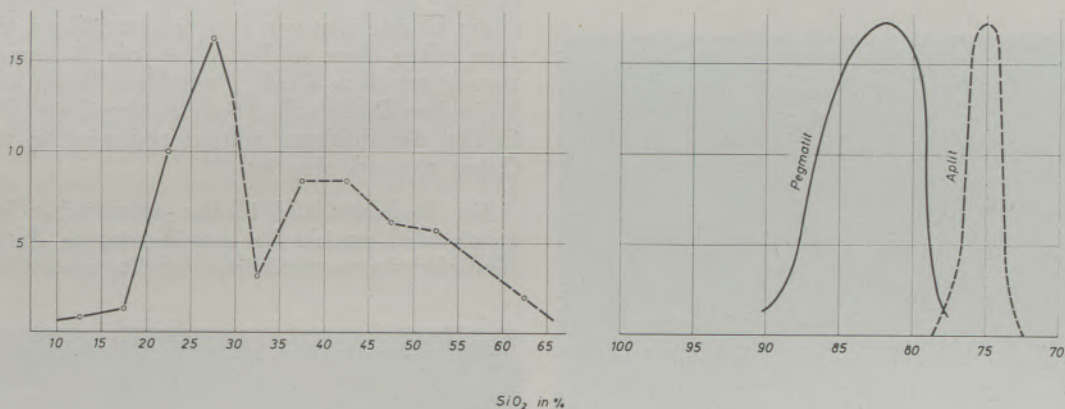
doch mit einem rosa Farbton von den Hohlräumen (rot I. Ordnung des Gipses) abheben.

Paragenesen dieser Art, in denen das Mengenverhältnis so sehr zugunsten des Quarzes verschoben ist, wie hier experimentell durchgeführt, sind in der Natur gleichermaßen bekannt, wie es Granophyre gibt, in denen der Feldspat-Anteil überwiegt.

Die Häufigkeitskurven der Kieselsäure (Abb. 46b) in den Pegmatiten und Apliten läßt durchaus die Möglichkeit der Ausscheidung großer Quarzmengen zu, wie diese in den Pegmatiten norwegischer Vorkommen beweisen.

Bei der Beurteilung der Verteilung des Quarz-Anteils der Abb. 46a ist zu berücksichtigen, daß im wesentlichen nur ausgesprochene Schriftgranitverwachsungen untersucht worden sind, das heißt das Maximum bei 28 % Quarz ist das Ergebnis einer selektiven Untersuchung. Bei einer Bestimmung aller Granophyre — sei es der eutektischen oder auch nur der scheinbar eutektischen — ist nach dem Schema der Abb. 42 ein breites Maximum zwischen 20 und 30 % Quarz zu erwarten mit einem langsamen Abfall zu den kieselsäurereichen Gesteinen und einem mehr plötzlichen Abfall zu den an Orthoklas-reichen Vorkommen.

Bei einem Überschuß von Orthoklas mit einer Zusammensetzung von 90 %  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  in einer Glaskugel erkennt man aus dem Dünnschliff des Ver-



a

b

Abb. 46

Häufigkeitsdiagramm des Quarz-Anteils

a) in den Schriftgranitverwachsungen, nach Erdmannsdorfer (53)

b) in den Pegmatit- und Aplitgängen, nach Vogt (49)

Ordinate: Zahl der Messungen

Abszisse: %-Gehalt an  $\text{SiO}_2$

Unterschiede der Angaben nach Gew.-% oder Vol.-% sind wegen des nicht sehr unterschiedlichen spezifischen Gewichtes von Quarz und Orthoklas innerhalb der Streuung der natürlichen Vorkommen unbedeutend

Ähnlich ist die Abb. 45 zu lesen. Große optisch einheitlich orientierte Quarz-Flächen (blau und teilweise gelb) liegen frei von Orthoklas neben solchen mit parallel ausgerichteten eingelagerten Feldspat-Leisten, die hier im Bild rötlich erscheinen, sich aber

suchs der Abb. 47 die vermehrte Bildung des Kalifeldspats, während lediglich zwischen den Feldspat-Leisten und wahllos verstreut als kleine helle Punkte Quarz zu diagnostizieren ist, der hier neben den rot und bräunlich-gelben Orthoklas-Flächen hell-weiß

erscheint. In einer Ausschnitt-Vergrößerung zeigt die Abb. 47b deutlicher als bei + Nicols erkenntlich den leistenartigen Aufbau der Orthoklase, zwischen denen hell-weiß im Vergleich mit Abb. 47a der Quarz zu finden ist.

Ob man dieses Gefüge noch als granophyrisch ansprechen will, ist weniger eine Frage des Bildes als der Genese; wegen der im Experiment als letzte Aus-

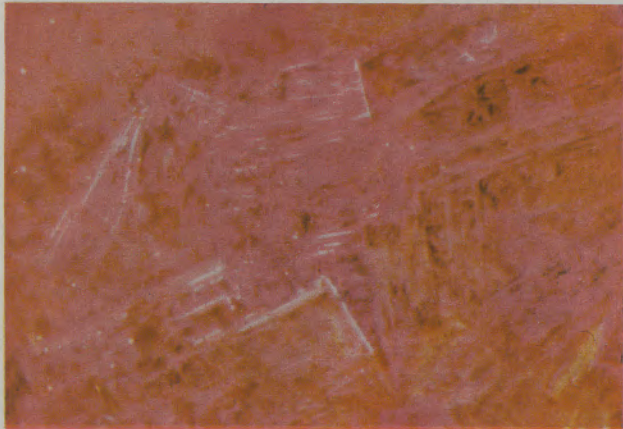


Abb. 47a

Lamellierte Orthoklas-Kristalle mit Quarz-Ausscheidungen, einheitlich auslösend; aus einer Glaskugel 90%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 10%  $\text{SiO}_2$ ,  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $P = 450$  at  $\text{H}_2\text{O}$ , + Nicols, Gips rot l. Ordnung, Versuchsdauer 30 Tage, Vergrößerung 400-fach



Abb. 47b

Ausschnitt aus (a), Bedingungen wie vorher, jedoch ohne Nicols. Vergrößerung 600-fach

scheidung ohne Zweifel gleichzeitigen Bildung von Quarz mit Orthoklas ist auch hier deshalb noch von einem Granophyr zu reden, wenngleich die Hauptmenge des Feldspats in einer feinlamellierten Ausbildung schon dem trachytischen Bild der Abb. 28b nahekommt, in dem aber noch kein Quarz vorhanden war.

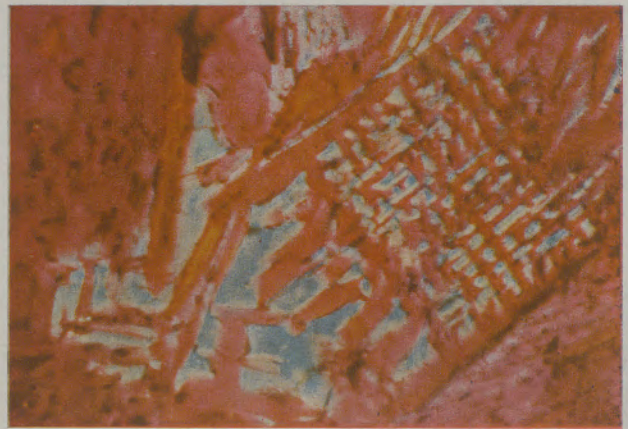


Abb. 48

Beginnende eutektische Ausscheidung von Orthoklas und Quarz aus Glas der Zusammensetzung 80%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  mit 20%  $\text{SiO}_2$ ;  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 200$  at  $\text{H}_2\text{O}$ , Vergrößerung 600-fach

Bei einer Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Anteils im Glas wird mehr und mehr eine echte eutektische Ausscheidung erreicht. Ein Dünnschliff aus einer Glaskugel der Zusammensetzung 80%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  mit 20%  $\text{SiO}_2$  zeigt neben primären Orthoklas-Flächen große Partien granophyrischer Struktur, wie diese in der Abb. 48 deutlich gemacht sind. In diesem Schliffbild stellen die roten (teilweise bräunlichen) Leisten Orthoklas dar, die in einem optisch einheitlich orientierten Quarz liegen. Bei der Betrachtung dieses Bildes könnte man von einer gesetzmäßigen Verwachsung neben einer solchen ohne jede Richtungsbevorzugung sprechen. Große Orthoklase liegen richtungslos in dem Quarz neben einer gittermäßigen Ordnung, in der der Feldspat nahezu rechtwinklig mit dem Quarz ausgeschieden ist.

Ein ähnliches Bild idealer eutektischer Kristallisation wird erreicht bei Annäherung an das aus der Häufigkeitskurve natürlicher Schriftgranite (Abb. 46a)



Abb. 49a

Eutektische Ausscheidung von Orthoklas und Quarz aus Glas der Zusammensetzung 75%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  mit 25%  $\text{SiO}_2$ ;  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  at  $\text{H}_2\text{O}$ , + Nicol, Vergrößerung 600-fach; rot-violett stellt Orthoklas dar, gelb und blau Quarz

abgeleitete Verhältnis von 75 %  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  + 25 %  $\text{SiO}_2$ , entsprechend Orthoklas : Quarz wie 3 : 1. Schliffbilder die aus Glaskugeln dieser Zusammensetzung zwischen 300 °C bis 450 °C bei Drucken bis zu 450 at kristallisierten, erhalten immer schöne Strukturen mit deutlich granophyrischem Gefüge, wie diese in den Abb. 49a und 49b zu sehen sind.



Abb. 49b

Aus gleichem Schliff wie Abb. 49a, sonstige Bedingungen die gleichen

Wegen der Schwierigkeit, bei diesen Schliffen zwischen Wirkkristall und Einlagerung unterscheiden zu können, wird man die Struktur als symplektisch bezeichnen müssen, eine Bezeichnung, die ohnehin für diese Gefüge zutreffender ist, da mit ihr über die Genese nichts gesagt wird. Damit kann vermieden werden, dieses Gefüge als schriftgranitisch zu bezeichnen, obwohl es durchaus diesem gleicht. Die einheitlich orientierten im Bilde rot-violetten Feldspat-Leisten löschen gleichermaßen zusammenhängend aus wie jede Quarzkornbildung innerhalb der ein-

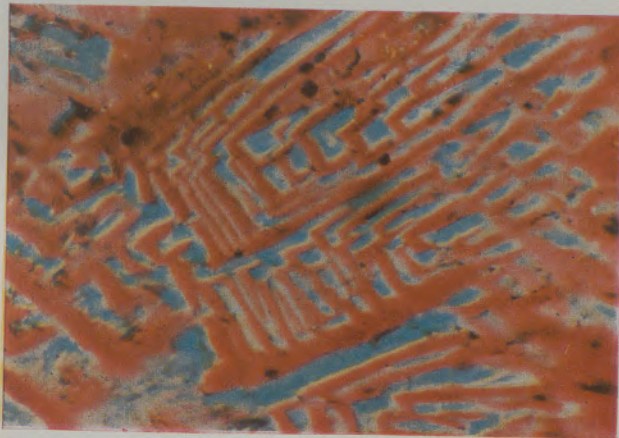


Abb. 50

Eutektische Ausscheidung von Orthoklas und Quarz aus Glas der Zusammensetzung 75 %  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  mit 25 %  $\text{SiO}_2$ ; T = 450 °C, P = 450 at  $\text{H}_2\text{O}$ , + Nicol, Vergrößerung 600-fach, rot stellt Orthoklas dar, grünlich-blau Quarz

zelnen Quarz-Flächen, die in diesen Schliffen in blauer oder gelber Stellung erscheinen.

In der Abb. 50 ist ein weiteres Schliffbild eutektischer Ausscheidung wiedergegeben, von dem außerdem eine röntgenographische grob-quantitative Phasenbestimmung vorgenommen wurde, die zeigt, daß das zu erwartende Verhältnis von 75 % Orthoklas : 25 % Quarz erreicht worden ist, und damit eine völlige Umwandlung der Glaskugel gewährleistet ist.

Das Röntgenogramm steht sowohl in Übereinstimmung mit natürlichen Vorkommen schriftgranitischer Verwachsung wie mit einer vergleichsweise beigegebenen Aufnahme einer entsprechenden im Mörser hergestellten Mischung von reinem Adular mit  $\beta$ -Quarz.

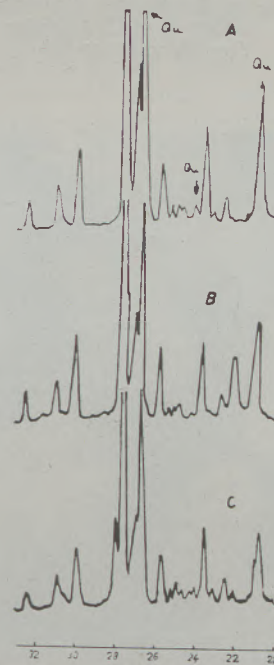


Abb. 51

Vergleichende Röntgenogramme

- A) aus Versuch Abb. 50, Bedingungen wie dort;
- B) gemörserte Mischung aus Adular, Gotthard, und Quarz im Verhältnis 3 : 1;
- C) Natürlicher Schriftgranit, Krumbacher Fähre, Sa.

## 9. Reaktionsgefüge von Orthoklas mit metasomatischer Quarz-Infiltration

Man darf sagen, daß ein Gefüge granophyrischer Art nicht nur durch primäre Kristallisation aus einem Glas oder etwa aus einer Schmelze, sondern auch aus einem Mineralgemenge entsprechender Zusammensetzung entstehen muß.

In das Schema des Ausscheidungsbereichs der Granophyre der Abb. 42 gehört auch die Bildung schriftgranit-ähnlicher Verwachsungen im Wege einer metasomatischen Herauslösung von Kalifeldspat aus seinem Kristallverband mit gleichzeitiger oder anschließender Kristallisation von zugeführtem Quarz.

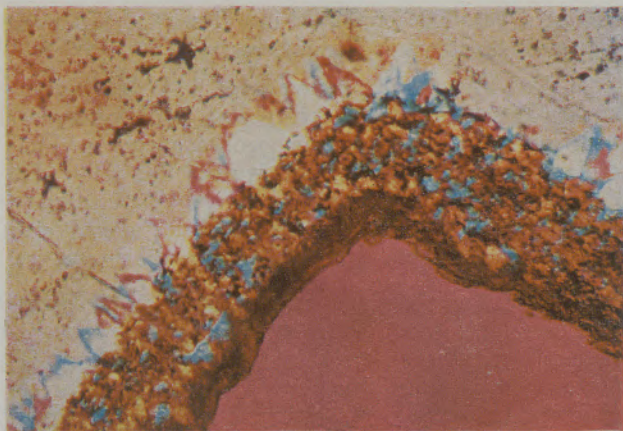


Abb. 52

Quarzinfiltration am Rande eines Orthoklas-Bruchstücks  
 $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000 \text{ at H}_2\text{O}$ , 18-tägige Versuchsdauer  
 Vergrößerung 400-fach



Abb. 53

Sekundär abgeschiedene Quarzfällung mit leistenförmig eingelagertem Orthoklas; aus Versuch der Abb. 52, Bedingung wie dort

Man muß sich den Vorgang so vorstellen, daß eine mit  $\text{SiO}_2$  gesättigte Lösung an die Korngrenze des Orthoklas gerät und hier einen Teil des Orthoklas bis zur Sättigung aufnimmt, gleichzeitig mit der Aufnahme von Orthoklas in der Lösung entsteht gemäß dem ternären eutektischen Punkt E eine Übersättigung an  $\text{SiO}_2$ , die sofort an der Korngrenze mit Orthoklas zur Ausscheidung gelangt.

An einem Mineralgemisch 75 % Orthoklas + 25 % Quarz kann dieses Reaktionsschema experimentell durchgeführt werden. In der Abb. 52 ist ein Ausschnitt aus einem Dünnschliff wiedergegeben, der aus einem solchen Versuch stammt. Als Ausgangssubstanz diente wieder Adular (Gotthard), der mit Quarz vermenget, einen Autoklaven ausfüllte. Eine

gleichmäßige ausgewählte Korngröße beider Minerale lag zwischen 60 und 100  $\mu$ . Insgesamt wurden 5 g Substanz mit 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  angesetzt. Die Temperatur betrug  $400^\circ\text{C}$ , der Druck 1000 at. Die Abbildung stellt den Rand eines großen Feldspat-Bruchstücks dar, in das Quarzkörner (im Bilde blau und gelb) eindringen. Besonders ganz rechts ist ein größeres Korn (blau) mit bereits gut ausgebildeten Rhomboedern zu erkennen. Parallel zu den vorderen Spitzen der Quarze zieht sich ein aus mehreren Bändern bestehender Saum durch den Feldspat-Kristall, aus dem vermutlich der Fortlauf der Auflösung abzulesen ist.

Eine Orientierung der Quarzfront ist nicht feststellbar, obwohl man deutlich Partien mit gleicher Auslöschung (blau oder gelb) erkennen kann. Über den Verbleib der Orthoklas-Substanz eine sichere Aussage zu machen, ist noch schwierig; ohne Frage ist der Kalifeldspat an der Ausfüllung des Raumes zwischen den größeren Bruchstücken beteiligt, im wesentlichen ist er dabei in die sekundären Quarzfällungen eingelagert, wie in der Abb. 53 zu erkennen ist. Jedes Quarzkorn zeigt eine vom Nachbarkorn unabhängige Orientierung, lediglich die Feldspatleisten innerhalb eines Quarzkorns sind wieder parallel angeordnet.

Bemerkenswert ist schließlich noch, daß durch die Kristallisation des Quarzes und des Feldspates zwischen den größeren Bruchstücken und durch das Eindringen der Kieselsäure in die großen Orthoklase eine beachtliche Festigkeit des vorher lockeren Pulvers entsteht. Eine Trennung — etwa durch einen leichten Hammerschlag — war nicht möglich, so daß die Anfertigung eines Dünnschliffes ohne Einkochen mit Kanadabalsam vorgenommen werden konnte.

Eine schon fortgeschrittenere Infiltration des Quarzes in den Kalifeldspat zeigen die Abb. 54a und 54b, die sich versuchsmäßig gegenüber dem vorhergehenden Bild der Abb. 52 lediglich durch längere Reaktionszeiten unterscheiden. Die nach 30 Versuchstagen gefundenen Strukturen ähneln mehr den von

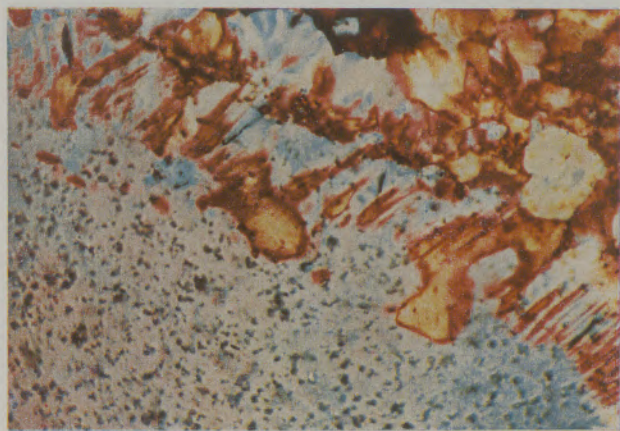


Abb. 54a

Metasomatisch eingewanderte Quarzstengel zeigen beginnende Schriftgranit-Bildung, Quarz und Feldspat parallel auslöschend;  
 $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000 \text{ at H}_2\text{O}$ , 30-tägige Versuchsdauer,  
 Vergrößerung 400-fach

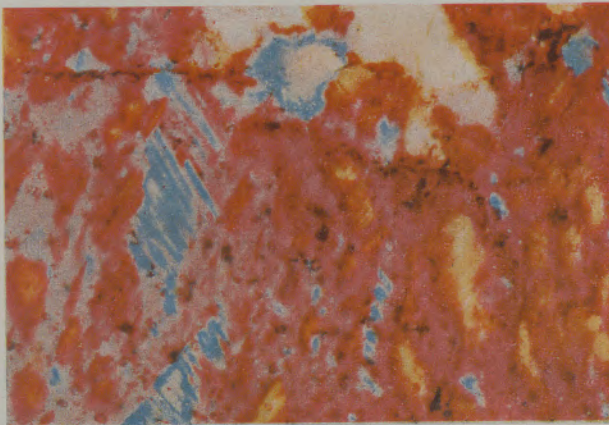


Abb. 54b

Zwei verschieden orientierte Quarzinfiltrationen (Blau- und Gelbstellung) in Orthoklas zeigen eutektische Kristallisation als metasomatische Verdrängungsbildung. Bedingung wie Abb. 54a

Drescher-Kaden (51) aus der Natur beschriebenen Quarzkornbildungen schriftgranitischer Art.

Entlang einer ganzen Feldspatfläche dringt auf parallelen Wachstumshahnen der Quarz in den Orthoklas ein, wobei ganz wie bei natürlichen Vorkommen eine Verbreiterung des Quarzkorns in Richtung seines „Vormarsches“ deutlich wird; auch die Auslöschung sämtlicher in den Feldspat eingedrungener Quarzstengel erfolgt gleichzeitig. Das Erscheinungsbild einer eutektischen Struktur wird langsam vorbereitet.

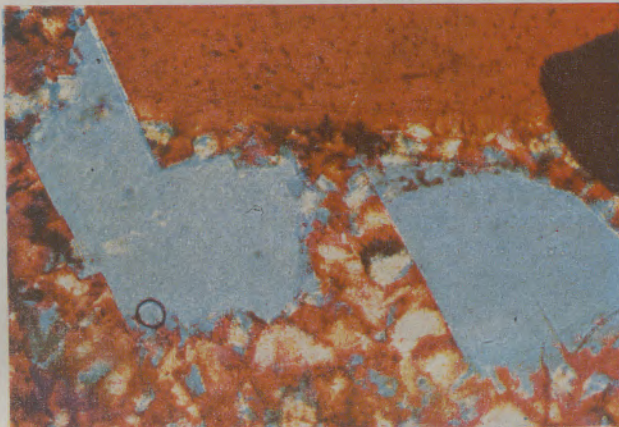


Abb. 55

Orthoklas-Bruchstücke mit resistenten Spaltflächen, die keine Quarzinfiltration zeigen;  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1000 \text{ at H}_2\text{O}$ , 18-tägige Versuchsdauer, Vergrößerung 400-fach

Ein echtes eutektisches Erscheinungsbild mit scheinbar gleichzeitiger Kristallisation zeigt noch besser die Abb. 54b des gleichen Schliffes wie Abb. 54a. Die Korngrenze des ursprünglichen Orthoklas-Bruchstücks ist durch eine unregelmäßig verlaufende Grenzzone angehäufter kleiner dunkler Körner (vermutlich

aus dem natürlichen Adular stammend), die von links oben des Bildes allmählich nach rechts unten verläuft, gekennzeichnet.

Zwei subparallele Scharen von Quarzstengel (in dem Bild blau und gelb) durchziehen den Orthoklas-Kristall (rot-violett) und erzeugen eine Schriftgranit-Struktur, von der hier ohne Zweifel gesagt werden kann, daß der Quarz nachträglich dem Feldspat zugeführt worden ist.

Inwieweit gesetzmäßige Verwachsungen in dem im Experiment erzeugten Reaktionsgefügen auftreten, läßt sich vielleicht mit der Abb. 55 erklären. An dieser wird besonders klar, daß die Lösung an den Spaltflächen des Orthoklas (010) und (001) kaum oder gar nicht einzudringen vermag. An allen anderen Flächen ist mehr oder weniger deutlich das Eindringen des Quarzes in den Feldspat zu erkennen. In der Abb. 55 stoßen drei Orthoklase zusammen, zwei stehen in blauer Stellung, einer in rötlich-brauner. Ob die Stellung der beiden blauen zufällig sehr zufällig, da sie neben der gleichen optischen Orientierung auch noch die gleiche Spaltbarkeitsrichtung zeigen, die gleiche ist und damit vorher einem Individuum zuzuordnen sind, kann man diskutieren und bestreiten, immerhin zeigen alle Kristalle kaum einen Angriff der Lösung parallel zur Spalttrichtung. Die Richtung der Spaltbarkeit kann man außer an der Begrenzung auch im rechten blauen Bruchstück als kleinen Spaltriß erkennen. Selbst entlang dieses Spaltrisses fand keine Infiltration des Quarzes statt. Nur am linken blauen Kristall könnte an der rechten Begrenzungsfläche ein Angriff an der Spaltfläche eingesetzt haben, jedoch spricht das Aussehen eher dafür, daß der Angriff von den anderen Flächen her begonnen hat.

Gleichermaßen zeigt der obere rötlich-braune Orthoklas einen Angriff von unten und keinen an der Berührungsfläche mit dem angrenzenden linken blauen Bruchstück. Bei genauer Betrachtung des rötlichen Kristalls sieht man das gleiche Bild wie in der Abb. 52, spitze Rhomboeder des Quarzes infiltrieren den Orthoklas und ein Saum paralleler Streifen deutet die voranschreitende Auslaugung des Kalifeldspats an.

Vielleicht ist in der verschiedenen Geschwindigkeit der Auflösung der Feldspatflächen die Ursache für eine vielfach in der Natur bevorzugte Verwachsung bestimmter Richtung mit Quarz zu finden. Der Vorgang der Auflösung des Feldspats durch hydrothermale Lösung ist noch nicht genügend berücksichtigt worden, obwohl Drescher-Kaden die Beobachtung auch macht, daß z. B. die (010)-Fläche des Feldspats den vordringenden Quarz-Abscheidungen ein Hindernis bedeutet und von hier keine Infiltration einsetzt.

Möglicherweise läßt die verschieden schnelle Auflösung der Flächen bis zur Sättigung der Lösung eher eine „gesetzmäßige“ Verwachsung mit Quarz zu als dies eine eventuelle Übereinstimmung von Gitterkonstanten bestimmter Flächen von Quarz und Feldspat bewirken können.

Dieses „Gesetz“ der selektiven Auflösung der Feldspatflächen sowohl in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wie auch von den Komponenten

nicht nur der Lösung, sondern auch des zu lösenden Kristalls müßte aber noch gefunden werden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Nacken für seine vielseitigen Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen während meiner Mitarbeit an seinen eigenen Forschungsarbeiten zu danken. Gleichmaßen gilt mein Dank für viele Anregungen dem am 25. Jänner 1957 jäh aus seinen Arbeiten herausgerissenen ehemaligen Direktor des

Mineralogischen Instituts Tübingen, Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen besonderen Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, zu sagen, die durch finanzielle Unterstützung die Arbeiten erheblich förderte, wie auch der Firma Siemens & Halske, Karlsruhe, die durch apparative Unterstützung mit ihrem Feinstrukturgerät Kristalloflex eine sichere diagnostische Identifizierung der Versuchsergebnisse ermöglichte.

### Zusammenfassung

Zum Studium der Reaktion zweier Mineralbestandteile unter den Bedingungen erhöhten Drucks und erhöhter Temperatur mit wässriger Lösung ist die Kenntnis des Löslichkeitsverhaltens beider Minerale erforderlich. So gelingt es, das Wachstum der Kristalle aus der Lösung zu verfolgen und zur Frage der Genese dieser Minerale in der Natur einen Beitrag zu leisten.

In der vorstehenden Abhandlung ist nach Darstellung der Technik der hydrothermalen Synthese und nach einer sehr kurzen Zusammenfassung früherer Arbeiten die Löslichkeit des Orthoklas in rein wässriger Lösung und unter Zugabe von Lösungsgenossen sowie in Gegenwart von Quarz bestimmt worden. Die Versuche ergaben, daß die Löslichkeit des Orthoklas in Gegenwart von Quarz gegenüber rein wässrigen Bedingungen abnimmt; das gleiche gilt für Quarz.

Die Kenntnis des Verlaufs der Linien gleicher Löslichkeit (Isolyten) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck gestattet den Versuch der experimentellen Züchtung von Orthoklas in einem Autoklaven. Wenngleich die Wachstumsrate des Kalifeldspats gegenüber der des Quarzes noch gering ist, so ist es immerhin möglich, im Temperaturgefälle schon unter rein wässrigen Bedingungen und ohne Lösungsgenossen zu einem Wachstum zu kommen. Die Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Orthoklas und Quarz ist auf den Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C beschränkt worden. Die untere Temperaturgrenze ist bedingt durch das inkongruente Verhalten des Kalifeldspats, der unterhalb 250 °C bei Drucken von 1000 at als Bodenkörper Böhmit neben Quarz ausfallen läßt. Der Alkali-Anteil geht mit dem überschüssigen SiO<sub>2</sub> als Kalium-Silikat-Hydrat in Lösung. Bei entsprechender Temperaturdifferenz kann es zur Bildung zeolithischer Minerale führen, die je nach Temperaturdifferenz als unterschiedliche Phasen kristallisieren können. Eine Ausweitung auf Temperaturen oberhalb 600 °C ist bewußt vermieden worden, um der Arbeit eine Grenze zu setzen.

Die Kenntnis des Stabilitätsfeldes des Orthoklas sowohl in Bezug auf Temperatur und Druck als auch auf die Komponenten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> zeigt, daß über das stöchiometrische Verhältnis des Kali-Feldspats K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> hinaus ein Überschuß von SiO<sub>2</sub> zur Bildung von Quarz führt, während ein Mangel an SiO<sub>2</sub> im Experiment unter wässrigen Bedingungen immer noch Orthoklas ergibt und erst bei sehr niedrigen SiO<sub>2</sub>-Gehalten Kaliophililit entsteht.

Eingehende Untersuchungen über Gefügebilder bei gemeinsamer Kristallisation von Orthoklas und Quarz lassen ein Schema der Reaktionsfolge ableiten, in dem ein Überschuß von Kalifeldspat diesen zuerst auskristallisieren läßt und danach eine gemeinsame Ausscheidung beider Phasen eine granophyrische Verwachsung erkennen läßt.

Eine ähnliche granophyrische facies entsteht bei einem Überschuß von SiO<sub>2</sub>, nach dessen Erstkristallisation als β-Quarz auch ein „eutektisches“ Gefüge auftritt.

Wegen des binären Charakters dieses Eutektikums in einem ternären System schlägt Nacken (47) vor, besser „ditektisch“ zu sagen, jedoch wird hier weiterhin das Bild gemeinsamer oder auch scheinbar gemeinsamer Kristallisation der beiden Phasen Orthoklas und Quarz aus wässriger Lösung als eutektisch bezeichnet.

Das gilt auch für die im Wege einer Metasomatose entstandenen im Experiment hergestellten Schriftgranit ähnlichen Gefüge, da diese als Reaktionsprodukt einer entweder an Kieselsäure oder an Orthoklas-Substanz gesättigten Lösung mit einer an Orthoklas, bzw. Quarz sich anreichernden wässrigen Mischphase aufzufassen sind und nach Überschreiten der Sättigung im eutektischen Punkt E eines angegebenen Schemas zur Kristallisation kommen müssen.

Es kann daher durchaus ein granophyrartiges Gefüge primär aus wässriger Lösung, bzw. auch aus einer Schmelze mit angereicherten leichtflüchtigen Komponenten oder sekundär durch Infiltration einer Lösung gesättigt mit einer der beiden Phasen entstehen.

### Summary

In order to study the reaction of two mineral components under increased pressure and increased temperature with aqueous solutions, the knowledge

of the solubility behaviour of the two minerals is necessary. By means of this it is possible to study the growth of the formation of crystals in the solu-

tion and to contribute to the question of the genesis of these minerals.

In the present study the technique of the hydrothermal synthesis is set forth, and after a brief summary of previous research work the solubility of orthoclase in pure aqueous solution, also with addition of other solvents as well as in the presence of quartz was determined. These tests showed that the solubility of orthoclase decreased in the presence of quartz compared with pure aqueous conditions; the same holds good for quartz.

The knowledge of the course of lines of equal solubility (isolytes) as a function of temperature and pressure permits the test to cultivate experimentally orthoclase in an autoclave. Although the rate of growth of potassium feldspar is smaller than that of quartz, it is nevertheless possible to attain a growth at the drop of temperature already under purely aqueous conditions and without a solvent. The investigation regarding the reaction behaviour of orthoclase and quartz has been limited to the temperature range between 300 and 600 °C. The lower temperature limit is determined by the incongruent behaviour of the potassium feldspar, which precipitates as a residuum böhmite besides quartz below 250 °C and at 1000 atmospheric pressure. The alkali share dissolutes as potassium — silicate — hydrate with the excess of SiO<sub>2</sub>. At a suitable difference of temperature the formation of zeolitic minerals may take place; they may crystallize in distinct phases depending on the difference in temperature. An increase of temperature above 600 °C has deliberately been avoided to set a limit for the research.

The knowledge of the field of stability of orthoclase with respect to temperature and pressure as well as regarding the components Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> indicates that beyond the stoichiometric proportion

of the potassium feldspar K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6 SiO<sub>2</sub> an excess of SiO<sub>2</sub> leads to the formation of quartz. In case of lack of SiO<sub>2</sub> during the experiment under aqueous conditions orthoclase is still formed and only at very low contents of SiO<sub>2</sub> potassium philite is formed.

Careful examination regarding structural figures at crystallization of both orthoclase and quartz give the possibility of deriving a sequence of reactions, during which an excess of potassium feldspar makes the latter one crystallize first, and thereafter a precipitation of the two phases together lets perceive a granophyric intergrowth.

A similar granophyric face is formed at an excess of SiO<sub>2</sub>, which first emerges as β-quartz and after which a "eutectic" structure appears.

On account of the binary character of this eutectic in a ternary system, Nacken (47) suggests to better use the word "ditectic"; however for the future the picture of crystallization, in common, or also apparently in common of the two phases orthoclase and quartz in aqueous solution will be characterized as eutectic.

This also holds good for structures similar to those of graphic granite which were generated during the experiment by a metasomatism. They may be considered the product of a reaction in a solution saturated with either silicic acid or with orthoclase substance or with quartz respectively, which may be considered an aqueous mixed phase. After exceeding the maximum saturation at the eutectic point E of a given system, they must crystallize. It is quite likely that a structure similar to a granophyric one is formed primarily from the aqueous solution or respectively from a fluid solution enriched by volatile components or secondarily by infiltration of a solution which is saturated with one of the two phases.

### Résumé

Pour étudier les réactions de deux composants de minéral sous la pression et une température plus élevée avec des solutions aqueuses, la connaissance du comportement de la solubilité des deux minéraux est nécessaire. On réussit alors d'étudier la croissance des cristaux dans la solution et de contribuer au problème de la genèse de ces minéraux.

Après avoir présenté la technique de la synthèse hydrothermique et en résumant brièvement des études antérieures, le présent traité détermine la solubilité de l'orthoclase dans une solution purement aqueuse avec addition d'autres solvants et en présence de quartz. Les essais mettaient en évidence que la solubilité de l'orthoclase diminue en présence de quartz comparée à des conditions purement aqueuses; le même comportement est valable pour le quartz. La connaissance du cours des lignes de même solubilité (isolytes) en fonction de la température et de la pression permet de faire l'essai de la formation expérimentale des orthoclases dans un autoclave. Bien que le degré de croissance du feld-

spath potassique soit inférieur à celui du quartz, il est quand même possible d'amener une croissance lors d'une chute de température dans des conditions purement aqueuses et sans solvants. L'examen concernant les caractéristiques de la réaction entre l'orthoclase et le quartz se limitait dans l'ordre des températures de 300 à 600 °C. La température plus basse est déterminée par la réaction non congruente du feldspath potassique qui précipite comme résidu du Boehmit à part de quartz au-dessous de 250 °C et à une pression de 1000 atu. La part d'alcali avec l'excès de SiO<sub>2</sub>, entre en solution comme silicate de hydroxyde de potassium. Lors d'une différence de température des zéolithes peuvent se former, cristallisant comme phases diverses suivant la différence de température. Afin de limiter les examens on évitait intentionnellement l'augmentation des températures au-dessus de 600 °C.

La connaissance du champ de stabilité de l'orthoclase en ce qui concerne la température et la pression et les composants Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> montre que, en

outre la proportion stoechiométrique du feldspath potassique  $K_2O-Al_2O_3$ , un excédent en  $SiO_2$  mène à la formation de quartz. Lorsque  $SiO_2$  manque pendant l'expérience sous des conditions aqueuses l'orthoclase se forme quand même et seulement à une teneur très basse en  $SiO_2$  il se forme de philite potassique.

L'examen soigneux des microphotogrammes concernant la cristallisation d'orthoclase et de quartz permet de dériver une séquence de réaction où un excès de feldspath potassique fait cristalliser celui-ci d'abord et ensuite permet de constater une précipitation de deux phases ensemble et une croissance entrelacée granophyrique.

Une surface granophyrique semblable résulte à un excédant en  $SiO_2$  qui cristallise d'abord comme  $\beta$ -quartz et puis se présente comme structure eutectique.

Par suite de la caractéristique binaire de cet eutectique dans un système ternaire Nacken (47)

propose d'utiliser mieux le terme „ditectique“ bien que l'on continuera également à l'avenir à indiquer comme eutectique l'aspect d'une cristallisation commune ou d'apparence commune des deux phases orthoclase et quartz à partir d'une solution aqueuse.

Cette observation s'applique également à des structures semblables à celle du granite graphite produit expérimentalement par une métasomatose. Elles peuvent être considérées comme le produit d'une réaction dans une solution saturée ou de l'acide silicique ou d'une substance d'orthoclase ou de quartz respectivement que l'on considérera comme une phase mixte aqueuse. Après avoir dépassé la saturation maximum au point eutectique E d'un système donné, elles cristallisent. Il est bien probable qu'une structure semblable à une structure granophyrique se forme d'abord de la solution aqueuse ou d'une solution fluide enrichie par des composants volatiles ou de manière secondaire par l'infiltration d'une solution saturée par l'une des deux phases.

#### Literaturverzeichnis

- Mackenzie, Wm. Scott (1954). The orthoclase — microcline inversion. *Min. Mag.* 30, 354.
- Wukalowitz, M. P. (1958), Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. 6. Auflage, VEB-Verlag Technik, Berlin.
- Tammann, G., und Rügenbeck, A. (1932), ref. W. Eitel, The physical chemistry of the silicates. University of Chicago press, Chicago, Ill. *Annalen der Physik*, 13, 63-79.
- Keenan, J. H., and Keyes, F. G. (1936), Thermodynamic properties of steam. J. Wiley und S., New York.
- Keyes, F. G., Smith, L. B., and Gerry, H. T. (1936), The specific volume of steam in the saturated and superheated condition together with derived values of enthalpy, entropy, heat capacity and Joule Thompson coefficients. *Amer. Acad. Arts. Sci. Proc.*, 70, 286—314.
- Kirillin, V. A., Rumyantsev, L. L., Zubarev, U. N. (1956), Experimental investigation of specific volumes of water and steam at high parameters: Collected Reports U.S.S.R., 5th Int. Steam Conference.
- Holser, W. T., and Kennedy, G. C. (1956), Pressure-volume-temperature relations in water at 500°C and at 700°C at pressures to 1400 bars: Repts. 5th Int. Steam Conference.
- Nacken, R. (1921), Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien? *Zentr. Min.* 12—20 und 35—43.
- Mosebach, R. (1955), Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der hydrothermalen Forschung. *Chem.-Z.*, 79. Jahrg. Nr. 17.
- Morey, G. W., and Ingerson, E. (1937), The pneumatolytic and hydrothermal alternation and synthesis of silicates. *Econ. Geol.*, 32 (Suppl.), 607—761.
- Schafhäutle (1845), Münchener gelehrte Anzeigen, p. 575 (Cited by L., Bourgeois, *Reproduction artificielle des minerals*, Paris, 1884).
- Senarmont, H. de (1851), Sur la formation des minéraux par voie humide. . . *Ann. chim. phys.* 32, 142—145.
- Maschke, O. (1855), Vorläufige Mitteilungen über Kieselsäurehydrat und die Bildungsweise des Opals und Quarzes. *Z. deut. geol. Ges.*, 7, 438—442.  
Maschke, O. (1872), Über Abscheidung kristallisierter Kieselsäure aus wässrigen Lösungen. *Ann. Physik. chem.* (Poggendorf), 25, 549—578.
- Daubree, G. A. (1857), Observations sur le métamorphisme et recherches expérimentales sur quelques — un : des agents qui ont pu le produire. *Ann. Mines.* 12, 289—326.
- Friedel, Ch., und G., und Sarasin, E. (1879), Sur la production d'une matière feldspatique. *Bull. soc. min.* 2, 158—161.  
Friedel, Ch., und G., und Sarasin, E. (1881), Sur la reproduction par voie humide de l'orthose. *Bull. soc. min.* 4, 171—175.
- Baur, E. (1902), Über die Bildungsverhältnisse von Orthoklas. *Zeit. physik. chem.* 42, 567—576.  
Baur, E. (1911), Über hydrothermale Silikate. *Zeit. anorg. Chem.* 72, 119—161.
- Spezia, G. (1898), Esperienze sul quarzo e sull'opale. *Atti accad. sci. Torino*, 33, 289—308, 876—882.
- Morey, G. W., and Fenner, C. N. (1917), The ternary system  $H_2O-K_2SiO_3-SiO_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* (1173-1200).
- Nieuwenburg, C. J. van and Zon, P. M., van (1935), Semi-quantitative measurements of the solubility of quartz in super-critical steam. *Rec. trav. Chim. Pays-Bas* 54, 129—132.
- Nacken R., (1950), Hydrothermale Mineralsynthese zur Züchtung von Quarzkristallen. *Chem. Z.*, 74, 745—749.
- Hautefeuille, P., C. R. 85, 952 (1877), C. R. 90, 830 (1880), C. R. 83, 616 (1876).  
ref. Doelter, C., *Handbuch der Mineralchemie* II/2 (1917).
- Goranson, R. W. (1931), The solubility of water in granite magmas. *Amer. J. Sci.*, v. 22, 481—502.  
Goranson, R. W. (1938), Silicate-water system: Phase equilibria in the  $NaAlSi_3O_8-H_2O$  and  $KAlSi_3O_8-H_2O$  system at high temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, 5th ser., vol 35, 71—91.
- Bowen, N. L., and Tuttle, O. F. (1950), The system  $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-H_2O$ . *Jour. Geology*, v. 58, 489—511.
- Smith, J. V., and Mackenzie, W. S. (1958). The alkali feldspars IV, *The American Mineralogist*, 43, 872—889.
- Adams, L. H. (1952), Annual report of the director of geophysical laboratory. Carnegie Institution of Washington, 51, 35—63.
- Goldsmith, J. R., and Laves, F. (1954), The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. cosmochim. Acta* 5, 1—19.
- Tuttle, O. F., and Bowen, N. L. (1950), High-temperature albite and contiguous feldspars. *J. Geology*, 58, 572-583.
- Schloemer, H. (1952), Beiträge zum Dolomitproblem. Hydrothermale Untersuchungen über das System  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$ . Diss. Tübingen.



29. Kennedy, G. W. (1944), The hydrothermal solubility of silica. *Econ. Geol.* 39, 25—36.
30. Morey, G. W., and Chen, W. T. (1955), The action of hot water on some feldspars. Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, D. C.
31. Correns, C. W., and Engelhardt, W. von (1938), Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspats. *Chemie der Erde*, 12, 1—22.
32. Ramann, E. (1921), ref. Eitel, W.: The physical chemistry of the silicates, The university of Chicago press, Chicago, Ill.
33. Armstrong, L. C. (1940), Decomposition and alternation of feldspars and spodumene by water. *Journal of the Mineralogical Society of America*. 25, 810—820.
34. Morey, G. W., and Hesselgesser, J. M. (1951), The Solubility of some Minerals in superheated Steam at high Pressures. *Econ. Geol.*, 46, 821—835.
35. Kennedy, G. C. (1950), Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressure. *Americ. Journ. of Science*, 248, 540—564.
36. Goranson, R. W., and Kracek, F. C. (1952), An experimental investigation of the phase relations of  $K_2Si_4O_9$  — under pressure. *Jour. Phys. Chemistry*, v. 36, 931—936.
37. Schairer, J. F., and Bowen, N. L. (1955), The System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . *Amer. J. Sci.*, 253, 681—746.
38. Kordes, E. (1960), Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisationsmikroskop. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim, Bergstr.
39. Barrer, R. M., and Baynham, J. W. (1956), The Hydrothermal Chemistry of the Silicates Synthetic Potassium Aluminosilicates. *Jour. of the Chem. Soc.*, 3, 2573-4047.
40. Barth, F. W. T. (1934), Polymorphic phenomena and crystal structure. *Amer. J. Sci.*, 27, 273—286.
41. Laves, F. (1952), Phase relations of the alcali feldspars. *J. Geology*, 60, 436—450, 549—574.
42. Goldsmith, J. R., and Laves, F. (1954), The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 5, 1—19.
43. Wyarth, J. (1949), Hydrothermal Synthesis of Minerals. *Diskussion Faraday Soc.* 5, 323.
44. Roy, R., and Osborn, E. F. (1957), Stability relations of some minerals in the  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system. *Econ. Geol.*, v. 52, 169—179.
45. Johannsen, A. (1932), A descriptive petrography of the igneous rocks; The University of Chicago press, Chicago, Ill.
46. Rosenbusch, H. (1908), *Mikroskopische Physiographie*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
47. Nacken, R. (1952), *Abbinden — Erhärten — Treiben*. Tagungsberichte Zementindustrie, 7, Bauverlag Wiesbaden.
48. Woitschack, G. (1881), Das Granulitgebirge von Königshain in der Oberlausitz. *Abh. Naturf. Ges. Görlitz*, 17, 141.
49. Vogt, J. H. L. (1931), Die Genesis der Granite, physikochemisch gedeutet. *Z. geol. Ges.* 83, 193—214.
50. Fersmann, A. E. (1928), Die Schriftstruktur der Granit-Pegmatite und ihre Entstehung. *Z. Krist.*, 69, 77—104.
51. Drescher-Kaden, F. K. (1948), Die Feldspat-Quarz-Reaktionsgefüge der Granite und Gneise. *Min. und Petr. in Einzeldarstellung*, I. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.
52. Van der Veen, A. L. W. E. (1916), Het schijnbare eutecticum: Kwarts — veldspaat. *Versl. v. d. gew. verg. d. Ald. Natuurk. v. d. Kon. Akad. d. Wetensch. to Amsterdam*, 24, 1856.
53. Erdmannsdörfer, O. H. (1946), Über Intergranularsymplektite und ihre Bedeutung. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.*
54. Wahlstrom, E. E. (1939), Graphic granites. *Am. Min.*, 24, 681—698.