

## Zur Frage der Bildung der Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxyd in Mineralien.

Von **Rudolf Scharizer** in Graz.

G. SPEZIA<sup>1</sup> beobachtete im Kalkspat von Traversella dreierlei Arten von Flüssigkeitseinschlüssen: 1. Einschlüsse von liquidem Kohlendioxyd; 2. Flüssigkeitseinschlüsse, deren Libelle gegen Temperaturerhöhung sehr wenig empfindlich waren, und 3. Einschlüsse ohne Libelle, bei denen aber eine solche erschien, sobald das Präparat durch verdunsteten Äther unter die Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

Dieses merkwürdige Nebeneinandervorkommen von so verschiedenenartigen Flüssigkeitseinschlüssen in ein und demselben Mineralstück ist meines Wissens noch nicht erklärt worden. Im Nachstehenden soll nun eine Erklärung versucht werden.

Bekanntlich absorbieren Schmelzflüsse ebenso wie normale Flüssigkeiten Gase, die dann beim Erstarren wieder ausgeschieden werden. Aus den vulkanischen Erscheinungen kann man schließen, daß unter den Gasen, die von den Magmen seinerzeit absorbiert wurden, Kohlendioxyd und die Bestandteile des Wassers eine große Rolle spielten.

Die kritischen Konstanten für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind nun:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Kritisches Volumen	Kritische Dichte
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	362°	200 Atm.	0,00386	0,429
$\text{CO}_2$ . . . .	31,6°	77 „	0,00428	0,468

Kohlendioxyd kann daher in Erdtiefen, deren Temperatur 31,6° und darüber beträgt, im flüssigen Zustande unmöglich bestehen, wenn auch der Druck noch so groß ist. Diese Temperatur herrscht nun in Tiefen von 958 m, wenn man die geothermische Tiefenstufe zu 30 m und die Zone konstanter Temperatur [0°] mit 10 m annimmt. Der Gesteinsdruck, der in diesen Tiefen wirksam ist, berechnet sich mit  $239,5 + 1 = 240,5$  Atmosphären, wenn die Gesteinsdichte gleich 2,5 angenommen wird. Dieser Gesteinsdruck ist größer als der kritische Druck für das Kohlendioxyd, daher ist sicher, daß in Magmen, die in Tiefen von 958 m und darüber erstarrten, das Kohlendioxyd nur im überkritischen Zustande abgeschieden und von den sich gleichzeitig bildenden pyrogenen Mineralien umschlossen wurde. Kühlte nun das Gestein unter die kritische Temperatur ab, so wurden die unter großem Drucke eingeschlossenen Mengen des überkritischen Kohlendioxydes flüssig, und

<sup>1</sup> Atti R. Accad. delle Scienze di Torino. (1907.) 42. 261 u. ff.

da das Volumen der daraus entstandenen flüssigen Phase kleiner war, als das der Gasphase, so mußte sich im Einschluß ein Gasbläschen, eine Libelle, bilden.

Nun sagt eine einfache Überlegung<sup>1</sup>, daß das spezifische Gewicht des Kohlendioxydes im Augenblicke der Umschließung durch das Mineral  $[S_t]$  gleich sein muß der Summe der spezifischen Gewichte der flüssigen und der gasförmigen Phase  $[s' + s]$  bei der Beobachtungstemperatur  $[t']$ , und daraus folgt die Gleichung:

$$100 S_t = x s'_t + (100 - x) s_t,$$

worin  $x$  die Volumsperzente der Libelle bedeutet. Daraus berechnet sich

$$x = \frac{100 (s'_t - S_t)}{s'_t - s_t}.$$

Die Libelle in einem Einschluß von flüssigem Kohlendioxyd wird also um so größer sein, je größer die Differenz  $(s'_t - S_t)$  ist, und da  $S$  mit größer werdendem  $t$  abnimmt, wird die Libelle um so größer sein, je höher die Temperatur war, bei der die Einschließung erfolgte. Einschlüsse ohne Libelle können also nur dann beobachtet werden, wenn die Temperatur bei der Umschließung niedriger war als die Beobachtungstemperatur, also niedriger als  $15^{\circ}$  z. B. Diese Temperatur wird unter den früher gemachten Voraussetzungen in Erdtiefen von 450 m anzutreffen sein, wo schon ein Gesteinsdruck von 116 Atmosphären herrscht, also ein Druck, der noch weit höher ist als der kritische Druck des Kohlendioxydes.

Um einen Überblick über die Größenverhältnisse der Libellen zu gewinnen, habe ich nach obiger Formel und unter Zugrundelegung der von AMAGAT<sup>2</sup> mitgeteilten Dichten des flüssigen Kohlendioxydes und des gesättigten Dampfes für nachstehende Temperaturen das Volumen der Libelle berechnet. Es beträgt

8,5	Volumteile des ganzen Einschlusses, wenn $t' = 20^{\circ}$ war,
18,9	" " " " " $t' = 25^{\circ}$ "
36,2	" " " " " $t' = 30^{\circ}$ "
53,4	" " " " " $t' = 31,3^{\circ}$ "

Daraus erhellt, daß Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxyd, deren Libelle bei gewöhnlicher Zimmertemperatur größer als 50 % ist, bei Temperaturen umschlossen wurden, die über der kritischen Temperatur lagen, und daß Einschlüsse ohne Libelle in pyrogenen Mineralien nicht angetroffen werden können. Solche sind nur bei einer hydatogenen Bildungsweise möglich, wenn in der Mutterlauge, aus der sich die Mineralien ausgeschieden haben, liquides Kohlendioxyd bestandfähig war.

<sup>1</sup> JOHNSON, Die Naturwissenschaften. 1919. 666.

<sup>2</sup> LANDOLT und BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 1905. 252. •

Man muß daher zur Annahme greifen, daß die Gase, welche aus dem erstarrenden Magma entbunden wurden, nicht im Magma verblieben sind, sondern aus demselben entwichen. Dies konnte nur dann eintreten, wenn der Druck der freiwerdenden Gase größer war, als der Gesteinsdruck, unter dem das Magma erstarrte, und wenn die Beweglichkeit des Magmas noch für das Entweichen der Gase günstig war. Nimmt man ferner noch an, daß dies bei einer Temperatur geschah, bei der die Dissoziation schon ohne Bedeutung war, so werden sich die beiden Verbindungen  $H_2O$  und  $CO_2$ , die uns hier vor allem interessieren, zuerst in den heißesten Teilen um das festwerdende Magma im überkritischen Zustande befunden haben, wenn dort der notwendige Gesteinsdruck herrschte. [Zone I.]

Bei der darauffolgenden Abkühlung, mag diese nun an Ort und Stelle oder bei der weiteren Wanderung der Gase nach oben erfolgt sein, wird zuerst die Verbindung  $H_2O$  den kritischen Zustand überwunden haben und flüssig geworden sein. Das Kohlendioxyd mußte noch im kritischen Zustande verharren, und es wäre nun wichtig, zu wissen, ob das Kohlendioxyd im überkritischen Zustande trotz der hohen Temperatur wegen des hohen Druckes vom Wasser absorbiert wurde oder nicht. [Zone II.]

In welcher Tiefe diese Zone II beginnt, hängt lediglich von der Lage der Gesteinsmasse ab, durch deren Erstarrung die beiden genannten Verbindungen in Freiheit gesetzt wurden. Nimmt man normale Verhältnisse an, d. h. wird lediglich die Erdwärme als Funktion der Erdtiefe und der dieser Tiefe entsprechende Gesteinsdruck in Rechnung gestellt, wird also von jeder Beeinflussung der geothermischen Tiefenstufe durch das empordringende Magma abgesehen, so kann die Verflüssigung der Verbindung  $H_2O$  dort eintreten, wo die kritische Temperatur für  $H_2O$  herrscht, und das würde bei 10 800 m der Fall sein, weil dort unter normalen Verhältnissen auch ein mehr als genügender Gesteinsdruck = 2175 Atmosphären, also ein Vielfaches des kritischen Druckes wirksam wäre.

In Tiefen von 958 m wird dann die kritische Temperatur für das Kohlendioxyd erreicht, und da in diesen Tiefen der Gesteinsdruck noch immer den kritischen Druck für diese Verbindung übertrifft, wird jetzt das Kohlendioxyd die flüssige Phase annehmen. Nun mischt sich aber das flüssige Kohlendioxyd nicht mit Wasser, und daher muß es sich in Tropfenform dem höchstens  $31,6^\circ$  heißen Wasser beimischen. [Zone III.]

Die oberste Grenze dieser Zone wird dort liegen, wo der Druck des gesättigten Kohlendioxyddampfes größer wird als der Gesteinsdruck. Dies tritt ungefähr bei 160 m Tiefe ein. Dort halten sich bei  $5^\circ C$  die beiden Drucke mit beiläufig 40 Atmosphären das Gleichgewicht.

In der nun folgenden 4. Zone wird das Kohlendioxyd wieder den Gaszustand annehmen und in dieser Form dem Wasser beigemischt, bezw. von diesem absorbiert sein.

Mineralien, die in der 1. heißesten Zone gebildet wurden, können also nur  $H_2O$  und  $CO_2$  im überkritischen Zustande umschlossen haben. Ist dies geschehen, so müssen jetzt diese pneumatogenen Mineralien Flüssigkeitseinschlüsse mit Libellen enthalten. Bei den Kohlendioxydeinschlüssen wird die Libelle mehr als 50 % des ganzen Einschlußvolumens betragen. Die Libellen der wässerigen Einschlüsse werden viel kleiner sein. Es berechnet sich z. B. das Volumen derselben, wenn der Einschlußakt sich bei  $100^0$  vollzog, zu 4,1 % des Gesamtvolumens, wenn der Einschluß bei  $320^0$  gebildet wurde, erst zu 34,4 %.

Eine weitere Frage, die zu beantworten wäre, wäre die, ob unter den obwaltenden Verhältnissen auch Einschlüsse mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten entstehen können oder nicht. Dies hängt wesentlich davon ab, ob flüssiges Kohlendioxyd im Wasser absolut unlöslich ist, oder ob dieses unter den obwaltenden Umständen doch eine gewisse Lösungsfähigkeit für erstgenannte Verbindung besitzt. Denn würde vollkommene Unlöslichkeit bestehen, dann müßten immer, wenn Kohlendioxyd und  $H_2O$  im überkritischen Zustande umschlossen würden, Doppeleinschlüsse sich finden. Wäre aber eine gewisse Löslichkeit vorhanden, dann würde es lediglich von dem relativen Mengenverhältnis abhängen, in welchem die beiden Substanzen ursprünglich miteinander gemischt waren. War dieses Mengenverhältnis ein derartiges, daß die durch das Abkühlen entstehende Flüssigkeitsphase des Wassers bei dem im Einschlusse herrschenden, aus der Bildungsperiode des Einschlusses stammenden Druck die ganze  $CO_2$ -Menge verschlucken konnte, dann würden nur wässerige Einschlüsse in Erscheinung treten. War aber mehr Kohlendioxyd vorhanden, dann müßte neben  $H_2O$  auch liquides Kohlendioxyd im Einschlusse sichtbar werden.

Für Mineralien, die in der Zone II entstanden sind, gelten die gleichen Erwägungen. Nur ist in den Einschlüssen der niedrigeren Bildungstemperatur wegen die Libelle kleiner als bei den vorigen.

In der 3. Zone besteht indessen die Möglichkeit, daß ein und dasselbe Mineral wässerige Einschlüsse, Einschlüsse mit zwei unmischbaren Flüssigkeiten und Einschlüsse von liquidem Kohlendioxyd allein gleichzeitig enthalten kann. Die Einschlüsse von liquidem Kohlendioxyd sind von denen der Zone I und II dadurch ausgezeichnet, daß ihre Libelle weniger als 50 % des Einschlußvolumens einnimmt. Sie kann aber auch ganz fehlen, weil das Existenzgebiet des liquiden Kohlendioxydes auch Gebiete unter  $15^0C$  umfaßt. Die Libellen in den Kohlendioxydeinschlüssen dieser Zone können auch im Gegensatz zu denen der 1. und 2. Zone, die immer erst beim kritischen Punkte unter Aufzehrung der flüssigen Phase verschwinden, bei verschiedenen Temperaturen unter  $31,6^0$  zum Verschwinden gebracht werden, da ja die Umschließung bei verschiedenen Temperaturen unter  $31,6^0$  möglich war.

Die Mineralien der 4. Zone sind frei von Einschlüssen flüssigen Kohlendioxydes, können aber diese Verbindung in Gasform und daneben wässrige Einschlüsse enthalten.

Einige Modifikationen in diesem Verhalten werden jedoch eintreten, wenn die juvenilen Gase offene oder mit Wasser gefüllte Klüfte antreffen, die mit der Erdoberfläche in Verbindung stehen. Im ersteren Falle werden sie glattweg, ohne ihre Phase zu ändern, in die Atmosphäre entweichen, im andern Falle werden die Grenzen der einzelnen Zonen sich verschieben, da nicht mehr der Gesteinsdruck, sondern nur der Druck der die Kluft erfüllenden Wassermenge in Wirksamkeit tritt.

Nach ADAMS und KING<sup>1</sup> sollen offene Klüfte bis in eine Tiefe von 28 km, mit Wasser erfüllte aber sogar bis 34 km reichen können. Eine einfache Überlegung sagt aber, daß letzteres, soweit es die Füllung mit Wasser betrifft, ein Ding der Unmöglichkeit ist. In 34 km Tiefe müßte, eine vollkommen gleichmäßige Temperaturzunahme mit der Tiefe vorausgesetzt, eine Temperatur von 1133<sup>0</sup> und ein Wasserdruck von 3400 Atmosphären herrschen. Es sind das Werte, die über den kritischen Werten des Wassers liegen und uns daher sagen, daß in dieser Tiefe flüssiges Wasser nicht bestehen kann. Diese Phase kann erst in Tiefen kleiner als 10800 m auftreten, weil in dieser Tiefe die kritische Temperatur des Wassers herrscht.

Im Raume oberhalb 10860 m werden dann die Zonen II, III und IV ebenso übereinander folgen, wie es schon im Vorhergehenden beschrieben wurde, nur werden die Grenzen der einzelnen Zonen, der geringeren Dichte des Wassers entsprechend, in größeren Tiefen liegen. Das die Grenze zwischen Zone III und IV bezeichnende Gleichgewicht zwischen dem Druck des gesättigten Kohlendioxyddampfes und dem Wasserdruck liegt nun in 580 m Tiefe bei einem Drucke von ungefähr 59 Atmosphären und einer Temperatur von 19<sup>0</sup> C. Daraus folgt, daß Mineralien, die in dieser Zone gebildet wurden, wohl noch Einschlüsse von liquidem Kohlendioxyd enthalten können, daß aber solche ohne Libelle vollkommen ausgeschlossen sind.

Für den Kalkspat von Traversella und auch für den Anhydrit aus dem Simplontunnel<sup>2</sup> ergibt sich daraus, daß sich beide Mineralien nicht in einer offenen, mit Wasser gefüllten Kluft gebildet haben können, sondern in einem Raume, der nur unter dem Gesteinsdrucke stand, und zwar in einer Tiefe von mindestens 160 m, in welcher Tiefe 15<sup>0</sup> herrschen würden.

Mögen auch die bei diesen Überlegungen angeführten Zahlen vielleicht den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz entsprechen,

<sup>1</sup> RINNE, Gesteinskunde. 5. Auflage. p. 27.

<sup>2</sup> Atti R. Accad. delle Scienze di Turino. 1904. 39. 521—532.

bestehen bleibt aber immer die Tatsache, daß man in bezug auf die Bildung von Flüssigkeitseinschlüssen mehrere Zonen unterscheiden müsse:

a) jene Zone, wo sich die Flüssigkeitseinschlüsse von überkritischen Gasen herleiten. Dieselben sind bei den Einschlüssen von liquidem Kohlendioxyd durch Libellen von mehr als 50 Volumperzent des Einschlusses ausgezeichnet;

b) jene Zone, wo die Libellen der Kohlendioxydeinschlüsse kleiner als 50 Volumperzent sind, weil das Kohlendioxyd im liquiden Zustande eingeschlossen wurde, und

c) endlich die oberste Zone, wo Einschlüsse von liquidem Kohlendioxyd gänzlich fehlen.

Zu bedenken wäre noch, daß das Kohlendioxyd der Einschlüsse nicht immer juvenilen Ursprunges zu sein braucht. Wenn durch den Kontakt- oder Dynamometamorphismus chemische Reaktionen eingeleitet werden, an denen Carbonate unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beteiligt sind, so muß sich das auf solche Weise in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd genau so verhalten, wie das juvenile, und kann in den bei der Umbildung entstandenen Mineralien ebenfalls als Einschluß mit wechselndem Verhalten je nach den bei der Mineralbildung herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen auftreten. Eine genauere Erforschung der Flüssigkeitseinschlüsse in den Mineralien könnte daher noch manchen genetisch wertvollen Schluß ermöglichen.

Graz, im Februar 1920.