

Werk

Titel: Über die hydrothermale Entstehung der Achatmandeln im Gestein

Autor: Nacken, R.

Ort: Berlin

Jahr: 1917

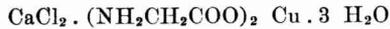
PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log232

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

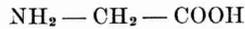
✉ info@digizeitschriften.de

sierende tiefblaue Molekülverbindung von folgender Zusammensetzung:



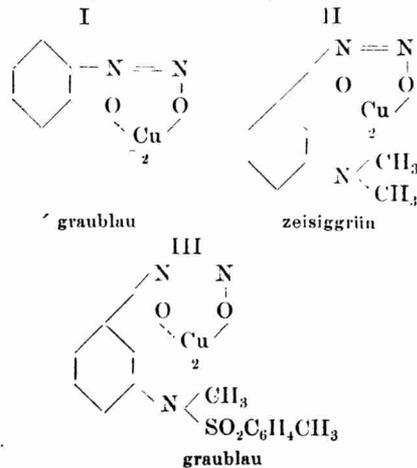
gibt.

Derartige Molekülverbindungen mit Neutral-salzen bilden aber auch die freien Aminosäuren selbst, was nicht wundert, wenn wir die Aminosäuren nach *H. Ley* folgendermaßen formulieren:



Die α -Aminosäuren erscheinen dann als innere Komplexsalze des Wasserstoffes, der wie in anderen Fällen die Funktion eines Metalls ausübt. Solche Molekülverbindungen von Neutral-salzen mit α -Aminosäuren sind aber — wie *Pfeiffer*¹⁾ gezeigt hat — auch in den Lösungen dieser Stoffe vorhanden, was für die biologische Eiweißchemie (Blutserum usw.) außerordentliches Interesse hat. Aber auch das Eiweiß selbst muß solche Neutralsalz-Molekülverbindungen eingehen, nachdem *Unna*²⁾ zeigen konnte, daß sich z. B. das in Wasser unlösliche Silbereiweiß in verschiedenen Neutralsalzlösungen glatt auflöst.

Zum Schluß muß noch auf die stark selektive Eigenschaft der innerkomplexbildenden Gruppen auf die verschiedenen Metalle und Metallsalze hingewiesen werden. Wir kennen bisher keine Gesetzmäßigkeiten. Es war immerhin von Interesse zu untersuchen, ob man diese selektive Eigenschaft von z. B. im Benzol oder Naphthalinkern gebundenen innerkomplexen Gruppen durch Substitution beeinflussen könnte³⁾. Es hat sich nun in der Tat ergeben, daß Seitenketten einen hervorragenden Einfluß sowohl auf die innerkomplexbildende als auch auf die molekülbindende Kraft des Salzes ausüben können. Es soll diese Tatsache an einem Farbenbeispiel erläutert werden.



1) *P. Pfeiffer* und *Wittka*, B. 48, 1938.

2) *Derm. Wochenschr.* Bd. 63 (1916), S. 942.

3) *Osk. Baudisch*, Über den Einfluß von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen, B. 49, 172 (1916).

Das Nitrosophenylhydroxylaminkupfer I ist graublau gefärbt und seine metallfreie Verbindung zeigt selektiven Charakter für bestimmte Metalle. Das *m*-Dimethylamino-Nitrosophenylhydroxylaminkupfer II ist zeisiggrün und die freie Säure bildet fast mit allen Metallen typisch innere Komplexsalze, ebenso die Verbindung III, welche wiederum graublau gefärbt ist. Aus der Farbe des Salzes II ist zu entnehmen, daß von dem tertiären Stickstoff des Seitenrestes ausgehende Nebenvalenzen das Metallatom und damit das ganze Molekül beeinflussen. Mit dieser Eigenschaft steht aber auch das Molekülbindungsvermögen in engem Zusammenhang, und orientierende Reagenzglasversuche ergaben diesbezügliche positive Resultate. Es ist anzunehmen, daß alle die hier ausgeführten Verhältnisse, in die Chemotherapie übertragen, einmal recht gute Früchte zeitigen werden.

Über die hydrothermale Entstehung der Achatmandeln im Gestein.

Von Prof. Dr. R. Nacken, Tübingen.

(Schluß.)

IV.

Die oben angedeutete Theorie nimmt erhöhte Temperaturen bei der Bildung der Achate an. Es ist daher die Frage zu beantworten, ob solche Verhältnisse nicht im Widerspruch stehen mit den Beobachtungen in der Natur.

Setzt man die Entstehung, wie es in III. geschah, in eine Periode der hydrothermalen Gesteinsbildungen, so ist eine erhöhte Temperatur ziemlich selbstverständlich, da es sich ja hierbei um eine postvulkanische Erscheinung handelt, und nur über die Höhe der Temperatur könnten verschiedene Ansichten herrschen.

Nimmt man an, der Mandelinhalt habe auch ursprünglich aus Kieselsäure und Wasser allein bestanden, so sind über die Natur dieses binären Systems zwei Auffassungen möglich. Nach der einen bildet das System eine kristalloide Lösung, nach der anderen eine kolloidale.

Unterwirft man weiter ein binäres System, das durch die extrem leichte Flüchtigkeit einer seiner Komponenten ausgezeichnet ist, Temperaturerhöhungen, so kann der Fall eintreten, daß die kritische Kurve der gemischten Lösungen die Gleichgewichtskurve für die flüssige und die kristallisierte Phase schneidet. Bei niedrigen und hohen Temperaturen ist dann eine dampfförmige Phase neben einer flüssigen stabil, dazwischen liegt ein Existenzbereich für *fluide* Phasen. Es sind dies „Lösungen“, die den Charakter von Gasen besitzen, indem sie die Eigenschaft zeigen, den ihnen zur Verfügung stehenden Raum völlig einzunehmen.

In dem so gearteten System $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, dessen vollständige Ausarbeitung noch aussteht, wird der erste kritische Punkt nicht weit von dem kritischen Punkt für reines Wasser liegen, da die Löslichkeit

von SiO_2 bei dieser Temperatur eine recht geringe ist. Wo der zweite Punkt liegen wird, ist dagegen noch gänzlich hypothetisch. Jedenfalls kämen wohl Temperaturen in Frage, die nicht weit von der Schmelztemperatur der Kieselsäure liegen würden, wenn das Verhältnis der Kieselsäure zum Wasser in der flüssigen Phase so sein sollte, wie es in der Achatmandel gewesen ist, in der jedenfalls ein hoher Kieselsäuregehalt geherrscht hat¹⁾.

Diese Verhältnisse lassen es als unwahrscheinlich erscheinen, daß aus einer derartigen kristalloiden Lösung die Mandel entstanden sei. In dem Temperaturbereich unter dem ersten kritischen Punkt ist die Löslichkeit zu gering, um bei einer einmaligen Füllung zur Entstehung des Achats zu genügen, im anderen Fall ist die Temperatur zu hoch, als daß eine Reaktion des sauren Bestandteils mit dem basischen Gestein nicht eintreten sollte. Von derartigen Einwirkungen ist aber an den frischen Gesteinen nichts zu beobachten. Z. B. zeigt auch die Analyse des Weitenborfer Basalts nach *Leitmeier* wesentliche Abweichung von der Zusammensetzung eines typischen Basalts nicht.

Dagegen erscheint die Annahme einer kolloidalen Lösung berechtigter, da in dispersen Systemen das Verhältnis der dispersen Phase zum Dispersionsmittel in weiten Grenzen variieren kann.

Das künstlich dargestellte Kieselsäuresol ist in reinem Zustande wenig stabil und geht leicht in das Gel über, es koaguliert besonders bei Temperaturerhöhung. Indessen weisen die hochprozentigen Produkte von *Graham* darauf hin, daß Verunreinigungen seine Stabilität erhöhen und auch *E. Jordis* und *W. Hennis*²⁾ beobachteten Ähnliches. In Gegenwart bestimmter Salze trat sogar eine Wiederauflösung des Gels ein. Alkalisilikate könnten in der Natur diese Einwirkung haben, jedenfalls dürfte das natürliche System keineswegs als ganz rein angesprochen werden können.

Es ist aber hierbei zu bedenken, daß eine nachträgliche Erhitzung vermutlich nicht in Frage kommt. Die Lösungen, aus denen sich die freie Kieselsäure abschied, waren schon an und für sich heiß und befanden sich über der kritischen Temperatur des Wassers³⁾. In

¹⁾ Ein geringer Gehalt an Alkalisilikat ist wohl anzunehmen. Hierdurch werden die kritischen Temperaturen in dem Sinne verändert, als sich der Existenzbereich für die fluiden Phasen verkleinert. Im System Alkalisilikat—Wasser findet nach *G. W. Morey* (Zeitschrift f. anorg. Chemie, 86, 320, 1914) ein Schnitt der kritischen Kurve mit der Löslichkeitskurve voraussichtlich nicht statt, d. h. es tritt eine fluide Phase vermutlich nicht auf.

²⁾ *E. Jordis* und *W. Hennis*. Journal f. prakt. Chem. N. F. 77. 238. 1908.

³⁾ Solche heißen Lösungen spielen nach *F. E. Wright* und *E. S. Larsen* (Americ. Journ. of Sc. 27, 421, 1909) bei der Entstehung der Pegmatite eine Rolle. Hier ist häufig die erste Generation der Quarze in der hexagonal-trapezoedrischen, die jüngere in der unter 575° stabilen trigonal-trapezoedrischen Modifikation ausgebildet. Die

diesem Zustand erfolgte die Bildung der kolloidalen Lösung. Welche Vorgänge sich hierbei abspielen können, ob eine Druckvermehrung damit Hand in Hand ging, soll nicht näher untersucht werden, da experimentelle Unterlagen fehlen. Die Möglichkeit, daß auch bei hohen Temperaturen disperse Systeme auftreten, wird neuerdings zugegeben⁴⁾, da man die Eigenschaften von Metallschmelzen hierdurch zu erklären versucht. Vielleicht ist häufiger in der Natur mit ihnen zu rechnen; so bei manchen Quarzgängen, vielleicht auch bei Erzgängen, in denen sich schwerlösliche Mineralien konzentriert haben. Das Auftreten von kolloidalen Lösungen könnte, da in ihnen die Zusammensetzung in weiten Grenzen variieren kann, bisweilen die Entstehung dieser Anhäufungen verständlich machen.

Da bekanntlich SiO_2 aus dem amorphen Zustand in den kristallisierten nur äußerst schwierig übergeht, so dürfte auch die hohe Erhitzung eine Veränderung in diesem Sinne nicht ohne weiteres bedingen. Wenn auch noch verzögernde Katalysatoren, wie Eisenverbindungen zugegen waren, so ist ein solcher Einwand noch weniger zu berücksichtigen.

Daß schließlich die erhöhte Temperatur ein Hindernis für die Entstehung von Chalzedon nicht bildet, ist durch Versuche von *A. Daubrée*²⁾ und von *J. Koenigsberger* und *W. J. Müller*³⁾ widerlegt. *Daubrée* stellte fest, daß achatähnliche Entglasungen in Stücken von Flaschenglas auftraten, die längere Zeit bei beginnender Rotglut mit Wasser behandelt wurden. Die beiden anderen Beobachter erhielten aus Glasstückchen, die 60 Stunden lang mit Wasser von 360° C digeriert wurden, radialstrahlige Aggregate, die als Chalzedon zu identifizieren waren.

Die Annahme ursprünglich kolloidaler Natur der „Achatlösung“ stößt wohl nicht auf einen Widerspruch, im Gegenteil würde durch sie die Anreicherung von Kieselsäure verständlicher werden, als bei Annahme einer kristalloiden Lösung.

In diesem Fall ist die kritische Temperatur des Wassers eine für die Form des Achats bedeutsame Grenztemperatur, indem nämlich unterhalb 375° C in dem Hohlraum ein Meniskus entstehen kann, über ihr aber nicht. Sind daher die Mandeln so gestaltet, daß sie während ihrer Bildung den ihnen zur Verfügung stehenden Raum völlig erfüllten, so sind sie aus fluider Phase entstanden. Dies entspräche etwa den Entstehungsbedingungen der Obersteiner Mandeln, bei den Uruguayachaten dagegen existierte im Moment ihrer Bildung eine dampfförmige Phase neben der flüssigen.

Entstehungstemperatur solcher Pegmatite lag demnach in der Nähe von 575°.

¹⁾ *W. Ostwald*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen 1915. S. 163.

²⁾ *A. Daubrée*, Synthet. Studien z. Experimentalgeologie, Braunschweig 1880. 122.

³⁾ *J. Koenigsberger* und *W. J. Müller*, Centralbl. f. Min. usw. 1906. 339 u. 353.

Die Anschauung, daß fluide Phasen bei der Bildung von Spaltenausfüllungen eine Rolle gespielt haben könnten, ist auch von P. Niggli¹⁾ ausgesprochen worden. Da hierbei ein erhöhter Druck vorhanden ist, so erscheint es verständlich, daß auch ganz feine Spaltrisse mit der injizierten Masse erfüllt sind, und daß sich Gänge auf große Erstreckung hin gleichartig anfüllen konnten. Solche Verhältnisse finden wir bei den Achatmandeln wieder, wie es oben näher ausgeführt wurde.

Auch das Auftreten der großen Quarz- und Amethystkristalle ist eine Stütze dieser Ansicht; die fluide Natur des Mandelinhalts begünstigte ihre Ausbildung. In den Uruguayachaten treten derartig prächtige Drusen nicht auf.

Die mir zur Verfügung stehenden Quarze aus Obersteiner Mandeln kristallisieren trigonal trapezodrisch; sie sind also unter 575 ° C entstanden, da über dieser Temperatur eine hexagonal trapezodrische Modifikation²⁾ stabil ist. Dadurch wird die Entstehungstemperatur hier noch enger begrenzt. *Das Auftreten völlig gefüllter Mandeln dürfte somit einen Bereich der geologischen Thermometerskala bestimmen, der zwischen 375 und 575 ° C gelegen ist.*

V.

An einigen Beispielen möge die vorstehend entwickelte Anschauung geprüft werden.

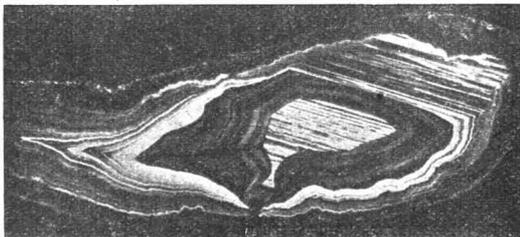


Fig. 4. Uruguayachate mit zwei Systemen von horizontalen Bändern. Nach R. E. Liesegang.

Unter den Uruguayachaten befinden sich häufig solche, die eine Zone von Festungsachate zeigen, welche die horizontal gebänderten Partien einschließt. Bisweilen wird die Struktur noch dadurch eine kompliziertere, daß innerhalb des Achats sich beide Arten zweimal wiederholen. Fig. 4 gibt ein Bild dieser Erscheinung. R. E. Liesegang³⁾ denkt sich u. a. die horizontalen Bänder hervorgerufen durch den Einfluß gewisser Stoffe, welche einen Übergang des Gels in den Solzustand, oder eine Verringerung der Viskosität hervorrufen, wie so etwas bei Tonen bekannt ist. Er zieht auch Temperaturerhöhung in Betracht, die dies bewirken könnte. Weiter

stellt er in Parallele damit das Auftreten von horizontalen Schichten, die durch ein Hineindiffundieren der Luftgase von der Oberfläche her in Wasserglaslösungen entstehen, in denen durch Eisensalze Silikatgewächse erzeugt wurden. Solche „Gergensschen“ Bildungen entstehen leicht, wenn man in Wasserglas Eisenchlorid oder Calciumchlorid in kleinen Stückchen einträgt; ob aber ein ursächlicher Zusammenhang dieser Gewächse mit den horizontalen Bändern besteht, erscheint mir fraglich, da doch die Verknüpfung beider Vorgänge sehr selten ist, und in den meisten Achaten nicht beobachtet wird.

Ein viel einfacheres Deutungsprinzip ist die oben auseinandergesetzte Theorie. Zwanglos kommt man zu den beiden Mandeltypen bei dem Sinken der Temperatur vom überkritischen Gebiet in das Existenzgebiet dampfförmiger Phasen. Auch die Altersfolge entspricht diesem Vorgang.

Eine zeitweilige Temperaturerhöhung ist natürlich nicht ausgeschlossen, besonders bei Nachschüben. Hierdurch dürfte eine Deutung für Fig. 4 gefunden sein.

Die horizontalen Lagen der Uruguayachate sind meist nicht so regelmäßig ausgebildet, wie die Bänderung der Festungsachate. Ein Stück, welches diese Erscheinung deutlich zeigt, ist in Fig. 5 abgebildet. Unschärfe Begrenzungen und verschiedene Dicken kennzeichnen diese Bildungen. Auch läßt sich das Diffusionsprinzip, das auch hier in die Erscheinung tritt, nur bei Annahme sehr unregelmäßig verteilter Beimengungen auf diese Bildungen anwenden. Zieht man aber die Erscheinungen in Betracht, die sich beim Übergang aus dem kritischen Zustand in den darunterliegenden Temperaturbereich abspielen, so ist auch diese scheinbare Besonderheit etwas Notwendiges. Der Übergang kennzeichnet sich durch eine emulsionsartige Entmischung. Es bilden sich zwei Phasen aus, die zunächst nur wenig voneinander verschieden sind und demnach ähnliches spez. Gewicht besitzen. In dieser Emulsion werden sich die Tropfen nach und nach zu größeren vereinigen, doch ist dieser Vorgang ein ganz willkürlicher, der zu Tropfen von verschiedener Größe führen wird. Durch die Einwirkung der Schwere sinken sie nacheinander zu Boden, breiten sich hier aus und bilden hier wirkliche „Schichten“. „Verunreinigungen“ werden sich hierbei auf der Oberfläche der Tropfen ansammeln und können die feinen Grenzlinien zwischen den Schichten verursachen. Der ganze Sedimentationsvorgang erforderte sicher längere Zeit, in dem Maße, wie sich das Gestein abkühlte, mehr oder weniger lange.

Es sei auch noch einmal hingewiesen auf die S. 220 erwähnten Riesenmandeln aus Island. L. v. Buch gibt eine schematische Zeichnung, nach der diese Erklärung durchaus zutrifft. Den ganzen Hohlraum kleidet eine dicke Schicht Chalzedon aus, unten sind mehrere dicke Lagen horizontal gebänderten Chalzedons gezeichnet und

¹⁾ P. Niggli, Centralbl. f. Min. usw. 1912. 331.

²⁾ R. Nacken, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1916. I. 71.

³⁾ R. E. Liesegang, Die Achate, S. 79 f.

die oben herabhängenden Stalaktiten sind vielleicht als Gergensche Gewächse anzusprechen oder sind aus fluider Phase durch Vereinigung einzelner Tropfen, die oben hängen blieben, entstanden.

Die mehrfache Zufuhr von Kieselsäurelösung, wie sie zur Erklärung der in Fig. 4 abgebildeten Form nötig ist, ist auch bei anderen Typen deutlich zu konstatieren. Erinnert sei an die *Schlottwitzer* Trümmerachate, bei denen präexistierende Achate zertrümmert und dann ihre Stücke durch Kieselsäure von neuem verkittet wurden. Etwas Ähnliches ist der Fall bei dem in Fig. 6 abgebildeten Stück. Es ist aber nicht nur deswegen interessant, weil es darauf hinweist, daß eine zweite Kieselsäurezufuhr stattgefunden hat, sondern weil es auch zeigt, daß die Lösung auf einmal eingedrungen ist. Das Stück, welches Fig. 6 zeigt, besteht aus zwei Generationen von Quarzkristallen, *b* und *e*, von denen die äußere Lage *b* aus

Nach ihrer völligen Verfestigung riß sie an mehreren Stellen auf. In den Rissen und im Innern konnten Lösungen eine Eisenverbindung niederschlagen, die sich adsorptionsartig auf der Oberfläche festsetzte. Erst hierauf wurde Kieselsäurelösung zum zweitenmal injiziert, die Eisenverbindungen wurden hierbei diffusibel und erzeugten den rot gebänderten Chalzedon, dessen Bänderung in den Spalt parallel den Wänden, im Innern nach den Umrissen der Amethystspitzen verläuft. Noch jetzt erkennt man einen sehr feinen Überzug auf den Endflächen der Amethyste von brauner Färbung, der vielleicht aus irgendeinem Grunde nicht löslich geworden ist (Mangan?). Auf ihm sitzt zunächst eine dünne Schicht faserigen Quarzes und dann erst folgt die rote gebänderte Lage.

Ein langsames Zuließen der zweiten Füllung erscheint zum mindesten fraglich, denn in dem Fall wären die engen Gänge sicher verstopft wor-

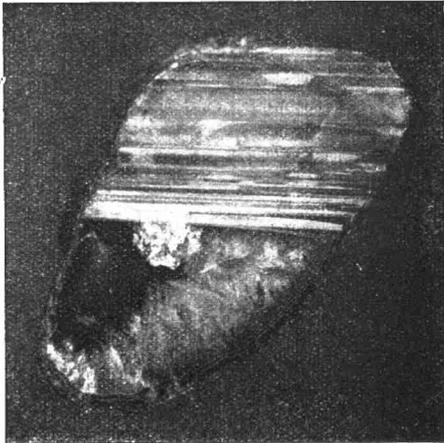


Fig. 5. Horizontale Schichtung in einem Uruguay-achat.

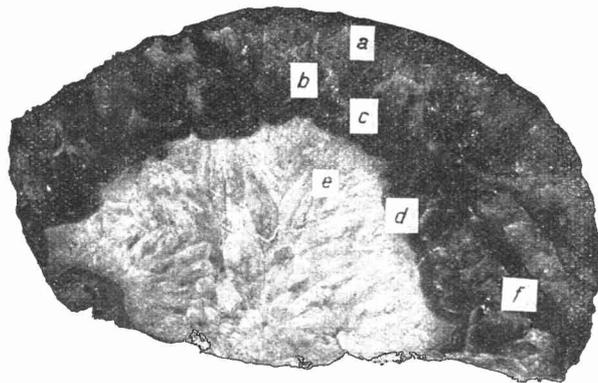


Fig. 6. Amethyst-Druse mit Spaltrissen, *f*, durch die die Zufuhr in den ursprünglich leeren Hohlraum, *e*, im Innern erfolgte.

Amethyst, die innere *e* aus farblosem Material besteht. Die Amethyste sitzen auf einer Schicht Chalzedon *a*, und es war jedenfalls dieser Teil des Achats völlig ausgebildet, als er von einer Reihe von Spalten *f* durchsetzt wurde. Die Risse, die quer durch die Kristalle der Zone *b* hindurchsetzen, sind zum Teil mehrere Millimeter breit, zum Teil ganz fein. Sie sind angefüllt von unregelmäßig gebändertem, intensiv rot gefärbtem Chalzedon. Dieser rote Chalzedon setzt sich bei *d* scheinbar fort rings um das innere helle Quarzmaterial. Die Schicht *d* bildet die einzelnen aus der Schicht *b* herausragenden Spitzen der Amethyste ab. Es sieht so aus, als ob die wachsenden Amethyste die noch weiche Chalzedonmasse vorgeschoben hätten. Das ist wohl aber höchstens für eine ganz kurze Strecke der Fall gewesen. Die Deutung erscheint mir vielmehr folgende. Die Achatmandel war ursprünglich eine solche mit hohlem Innenraum *e*.

den, bevor die Lösung sie ganz passiert hätte. Auch bei diesem Stück hat man den Eindruck, daß erheblicher Druck bei der Injektion eine Rolle gespielt haben muß. Beide Achate entstanden ihrer vollständigen Füllung nach zu urteilen im Gebiet über der kritischen Temperatur des Wassers.

Es sollen hier weitere Beispiele nicht gehäuft werden, da wohl jeder Achat etwas Besonderes liefern dürfte. Ein Widerspruch gegen die oben ausgeführte Theorie ist mir noch nicht aufgefallen. Aber erst das Experiment kann eine einwandfreie Entscheidung bringen.

Kurz zusammengefaßt ergeben sich folgende wesentliche Punkte: Die Ausfüllung der Mandeln in den Melaphyren und anderen plutonischen Gesteinen erfolgte bei einer Temperatur, die in der Nähe der kritischen für Wasser liegt. Unter bedeutendem Druck wurde durch Spalten und Risse die Kieselsäure-Wasser-Mischung injiziert. Als