

MARIA KOŁACZKOWSKA

KRYTERIA HYDROTHERMALNEGO POCHODZENIA MINERAŁÓW W UJĘCIU S. J. THUGUTTA

*The criteria of hydrothermal origin of minerals as conceived
by S. J. Thugutt*

Streszczenie. Profesor S. J. Thugutt w pracach nad hydrogenezą minerałów zdołał wykazać: po pierwsze tworzenie się wodnych roztworów koloidalnych minerałów uchodzących praktycznie za nierozpuszczalne w wodzie, po drugie — anormalny skład chemiczny skałeni alkalicznych powstających z takich roztworów i po trzecie wykazał obecność pozostałości fazy rozproszonej, uwiadoczniającej się w badaniach ultramikroskopowych w minerałach wodnego pochodzenia, co jednocześnie tłumaczy wielobarwność tych minerałów.

Jednym z pasjonujących zagadnień, którym S. J. Thugutt poświęcił wiele trudów i wnikliwych badań, było powstawanie minerałów na drodze hydrotermalnej.

Możliwość istnienia w naturze procesów prowadzących do powstawania minerałów i tworzenia się ich kryształów, dochodzących nieraz do wielkich rozmiarów, nie tylko ze stopu, ale i z roztworów wodnych, brana była pod uwagę jeszcze w czasach zażartych walk plutonistów z neptunistami. W okresie działalności naukowej S. J. Thugutta nie ulegało już wątpliwości, że minerały uważane przez plutonistów za bezwarunkowo pochodzące z zastygłej magmy mogą powstawać z połączeń gorących par lub jako rezultat działania par na fazę stałą lub ciekłą, a także i z roztworów wodnych.

Profesor Thugutt podjął i wykonał liczne badania dla udowodnienia hydrotermalnego pochodzenia niektórych minerałów. Badania te opierały się na trzech głównych koncepcjach: wykazania rozpuszczalności w wodzie substancji uchodzących praktycznie za nierozpuszczalne, wykazania różnicy w składzie chemicznym minerałów zasadniczo tych samych; ale pochodzących z jednej strony niewątpliwie z zastygającej magmy, a z drugiej z gorących roztworów krążących w żyłach i prowadzących do powstawania pegmatytów, w których skład wchodzi tzw. granit napisowy, będący przerostem skałeni z kwarcem w określonym stosunku ilościowym, co było brane za punkt eutektyczny, a co

odpowiada raczej ich rozpuszczalności w wodzie. W końcu chodziło o znalezienie i opracowanie sposobu odróżniania, czy dany minerał jest wodnego, czy ogniowego pochodzenia.

Należało zatem przede wszystkim znaleźć warunki, w których minerały te przechodzą do roztworu.

W roku 1913 została wykonana praca [1] nad rozpuszczalnością czterech krzemianów w wodzie. Krzemianami tymi były, ortoklaz hornbeberski (Niemcy), albit mariupolski (połud. Rosja), natrolit z Litomierzyc (Czechy) i apofilit z Guanajuato (Meksyk). Zostało tu wykazane, że zarówno ortoklaz, jak i albit w stanie subtelnego sproszkowania ogrzewane w ciągu 100 godzin w temperaturze 200 °C zalane wodą w szczelnie zamkniętym autoklawie dają roztwór koloidalny, albit w stopniu 2 razy większym niż ortoklaz. Otrzymane roztwory koloidalne były bardzo rozcieńczone: pierwszy 0,25, drugi 0,125%. Do roztworu przeszło 39,37% użytego do doświadczenia proszku albitowego, a 19% ortoklazu. Podobnie zachowywały się apofilit i natrolit, dając w wyżej podanych warunkach roztwory koloidalne, pierwszego przeszło do roztworu 7,1, a drugiego 25% użytych w tych doświadczeniach próbek.

Po tych pierwszych eksperymentach nastąpiła długa przerwa, spowodowana wybuchem pierwszej wojny światowej¹. Dopiero w r. 1929 dzięki subwencji Wydziału Nauki Ministerstwa WR i OP można było zakupić naczynia platynowe niezbędne do tego rodzaju doświadczeń i wznowić takowe.

Tym razem materiałem doświadczalnym był wyjątkowo czysty kwarc uralcki [2], został on sproszkowany w młynku stalowym, a stal pochodzącą z niego usunięto chlorowodem. Pozostały miał kwarcowy w ilości 2,9142 gr rozsypano na półkulistym dnie cylindrycznej bomby platynowej i na siedmiu platynowych podstawkach stojących w bombie jedna nad drugą na nóżkach platynowych. Łączna powierzchnia rozsypanego proszku wynosiła przeszło 200 cm². Bomba została ostrożnie napełniona 530 cm³ wody destylowanej, przykryta platynowym denkiem z kołnierzem lekko przylegającym i wstawiona w miedziany autoklaw o ścianach 2¹/₂ cm grubości, dający się szczelnie zamknąć sprasowanym krążkiem ołowianym przyciśniętym pokrywą zamocowaną trzema stalowymi śrubami. Cały ten ładunek wstawiało się w mosiężny piec elektryczny wyłożony wewnątrz azbestem i w przeciągu 100 godzin utrzymywało się w temperaturze 215° do 221 °C. Ciecz silnie opalizująca dawała reakcję słabo kwaśną; dodanie chlorowodoru,

¹ Po zajęciu Warszawy w 1914 roku władze niemieckie wydały rozporządzenie rejestrowania, między innymi, platyny znajdującej się w pracowniach naukowych. Prof. Thugutt zwrócił się z zapytaniem do znanego niemieckiego uczonego, chemika, urzędującego w Warszawie z ramienia okupantów w sprawach nauki, czy rejestracja taka nie grozi konfiskatą platyny. Po zadaniu pytania i dowiedzeniu się, ile jest tej platyny, uczoney niemiecki zapewnił, że w żadnym razie to nie grozi, że Niemcy mają przecież pełne zrozumienie dla potrzeb nauki, ale że zarejestrować należy. W kilka dni po tym fakcie nastąpiło całkowite ogołocenie pracowni mineralogicznej T.N.W. z zapasów platyny. Przy następnym spotkaniu prof. Thugutt nie podał profesorowi niemieckiemu ręki, nie mogło to jednak wpłynąć na odzyskanie platyny i na długie lata zostało uniemożliwione prowadzenie zamierzonych badań.

kwaśnego chlorku cynowego lub salmiaku powodowało tworzenie się obłoczka, a po pewnym czasie wyraźnego osadu; natomiast ani alkohol, ani amoniak nie wywoływały osadu. Był to więc roztwór koloidalny elektro-ujemny. Stężenie roztworu było 0,062, a do roztworu przeszło 10,8% użytej w badaniach tych próbki. W porównaniu z roztworem koloidalnym ortoklazu, otrzymanym w wyżej opisanym doświadczeniu, roztwór ten był 2 razy słabszy. Znacznie łatwiej rozpuszczał się analizowany w 1935 roku chalcedon z Janowej Doliny [3], którego przeszło do roztworu 21,6%.

Takie roztwory koloidalne krzemionki mogą, krążąc w porach i szczelinach skalnych, tworzyć pseudomorfozy na miejscu innych wypłukanych minerałów, a więc pseudomorfozy kwarcu po kalcycie, fluorycie, barycie lub po innych minerałach, a mieszając się z roztworem ortoklazu wydzielać się w postaci zrostów tworząc tak zwany granit napisowy.

Po kwarcu przedmiotem badań nad rozpuszczalnością minerałów w wodzie przekroplonej był kasyteryt. Minerale ten, związany z kwaśnymi skałami magmowymi, jest klasycznym przykładem powstania na drodze pneumatolizy zupełnej, tj. na skutek połączenia dwóch gazów jak w tym przypadku lotnego fluorku lub chlorku cyny i pary wodnej, co potwierdził doświadczalnie A. Daubrée otrzymując tą drogą syntetyczny kasyteryt. Ale oprócz złóż pierwotnych kasyterytu (np. w Cynwaldzie w Górach Kruszcowych lub w Sławkowie) znane są złoża tego kruszcu, gdzie jest on pseudomorfozą np. po ortoklazie, kwarcu czy hematycie (Kornwalia), a także znajdowano go w kościach kopalnych. Kasyteryt jest minerałem niezwykle opornym na działanie kwasów i praktycznie w wodzie nie jest rozpuszczalny. Chodziło więc o sprawdzenie i wykonanie próby przeprowadzenia kasyterytu do roztworu, choćby tylko koloidalnego [4]. Próbka kasyterytu boliwijskiego po bardzo starannym roztarciu w moździerzu stalowym, usunięciu żelaza chlorowodorem i kwarcu pochodzącego ze złoża fluorowodorem, w ilości 1,08421 gr została zalana 575 cm³ wody i ogrzewana w czasie 100 godzin w temperaturze od 211° do 215 °C. Szczegóły eksperymentu takie jak dla kwarcu. Roztwór otrzymany był koloidalny, bardzo rozcieńczony (0,00026%), co jednak już dowodzi możliwości przenoszenia kasyterytu ze złóż pierwotnych na złoża wtórne i wypełniania miejsc zajętych uprzednio przez inne substancje łatwiej przechodzące do roztworu w krążących wodach.

W roku 1935 prof. Thugutt przystępuje w warunkach wyżej opisanych do wykonania próby z rozpuszczalnością labradoru [5], która się nie udała w dawnych doświadczeniach Lemberga [6]. Badacz ten przedłużał proces do przeszło 2000 godzin, natomiast rozporządzał znacznie mniejszymi naczyniami, a więc wprowadzał wielokrotnie mniejsze ilości wody. Tym razem wzięty do doświadczenia labrador z Horoszek dał szereg produktów. Zdołano z nich wyodrębnić trzy stałe, z których żaden w badaniach mikroskopowych nie wydawał się krystaliczny. Do roztworu przeszło 6% wziętej próbki, a więc mniej niż ortoklazu (19%), a nawet mniej niż kwarcu (10,8%). Roztwór 0,0235% był rzeczywisty. Wszystkie otrzymane produkty zawierały wodę, labrador więc uległ hy-

drolizie. Badania rentgenowskie metodą Debye'a - Scherrer'a wykazały krystaliczność dwóch produktów stałych, trzeci dał niezmiernie słabe prążki — pomimo długiego naświetlania — identycznie rozmieszczone jak produktu II, jest to więc prawdopodobnie substancja bezpostaciowa zanieczyszczona produktem II.

Wkrótce potem idą na warsztat baryt [7] i fluoryt [8]. Otrzymane niezmiernie rozcieńczone roztwory koloidalne, barytu 0,00126%-wy, a fluorytu 0,00296%, dostatecznie świadczą o możliwości przenoszenia się substancji barytowej ewentualnie fluorytowej za pośrednictwem tych roztworów i tworzenia pseudomorfoz po innych minerałach lub, jak w przypadku barytu, nierzadko spotykanych utworów naciekowych. O tworzeniu się fluorytu z takich roztworów świadczą też spotykane w nich wrostki ciekłe, a wielobarwność fluorytów tłumaczy się obecnością resztek fazy rozproszonej w różnym stopniu rozproszenia.

W okresie, kiedy musiały być zarzucone badania nad rozpuszczalnością minerałów w wodzie, prof. Thugutt nie przestał interesować się obok innych zagadnień sprawą wyświetlenia powstawania minerałów z roztworów wodnych. Ogłosił w tym czasie kilka niezmiernie interesujących i wnikliwych prac o charakterze teoretycznym. W roku 1926 wychodzą prace: „O pochodzeniu skalenia utworów pegmatytowych” [9] i „O pochodzeniu diamentów” [10]. W pierwszej udowadnia możliwości powstawania minerałów wypełniających żyły pegmatytowe z koloidalnych roztworów, tworzących się w wodach gorących pochodzących z głębi i krążących w szczelinach skalnych. Świadczą o tym fakty istnienia w tych żyłach minerałów bezpostaciowych jak apatyt, cyrkon i inne, zakrzepłych z galaretowatego żelu, a także fakt, że osobniki krystaliczne są stopniowo coraz większe w miarę posuwania się od środka żyły ku peryferii, co się tłumaczy większą szybkością przepływu roztworów w środku żyły niż przy jej ścianach i tworzeniem się wirów koło otworów, przez które roztwory wpływają do szczeliny skalnej. Takie wiry kołowe są miejscem powstawania ośrodków krystalizacji i sprzyjają tworzeniu się dużych kryształów, często spotykanych w tych utworach. Zrosty pertytowe mikroklinu z albitem lub zrosty skalenia alkalicznych z kwarcem w granicie napisowym powstawać mogą w niewysokich temperaturach i nie można ich uważać za mieszaniny eutektyczne. Stosunek ilościowy składników odpowiada ich rozpuszczalności w wodzie. W tej właśnie pracy autor zwraca uwagę na anormalny skład chemiczny mikroklinów pochodzenia pegmatytowego, w których stosunek glinki do krzemionki stale odbiega od normalnego stosunku 1:6 dla ortokłazu. Przeliczono liczne analizy ortokłazów i mikroklinów, wykonane w różnych czasach przez różnych analityków i zestawiono stosunki alkaliów, glinki i krzemionki $[(K, Na)_2O : Al_2O_3 : SiO_2]$. Dla skalenia ogniowego pochodzenia stosunki te zgadzają się ze stosunkiem teoretycznym (1:1:6), średnio bowiem z przeliczonych analiz wypada 1,02 : 1 : 6,004, natomiast dla skalenia pochodzących z żył pegmatytowych stosunek ten daleki jest od normalnego i wynosi średnio z 24 analiz 0,84 : 1 : 5,69.

W tym też czasie wychodzi praca o pochodzeniu diamentów. Już dawniej ścierały się sprzeczne poglądy co do pirogenicznego

czy też hydrotermalnego pochodzenia diamentów. Początkowo znane były diamenty pochodzące jedynie ze złóż wtórnych, głównie indyjskich. Znajdowano je w piaskach, żwirowiskach, wśród okruchów skalnych i nie znane były miejsca ich powstawania. Sądono, że diamenty powstają w zastygającej magmie, a materiał, z którego się tworzyły, miał pochodzić z głębokich warstw globu ziemskiego zawierających żelazo przepojone węglem, który wraz z magmą krzemianową przeniesiony został ku powierzchni Ziemi. Badania morfologiczne stwierdzały doskonałe formy zewnętrzne kryształów diamentu, świadczące o powstawaniu ich w środowisku podatnym, plastycznym, a obecność powierzchni mniej doskonałych i krawędzi zaokrąglonych tłumaczono jednoczesnym niszczącym działaniem magmy w czasie wzrostu kryształu. Doświadczenia H. Moissana wydawały się dostatecznym dowodem pirogenicznego pochodzenia diamentu. Odkrycie diamentów przyrosłych do kwarcowego podłoża, przerosłych z anatazem lub hematytem w hydrotermalnych żyłach itakolumitów brazylijskich zdawało się natomiast potwierdzać już i dawniej wysuwaną koncepcję wodnego pochodzenia diamentów. Za takim pochodzeniem diamentów przemawia też ich wielobarwność, która nie jest spowodowana obecnością obcych inkluzji, gdyż po spaleniu barwnego diamentu nie pozostają żadne reszty. O barwie diamentu decydować może stopień rozproszenia węgla koloidalnego w kryształach, co może wystąpić jedynie przy założeniu istnienia roztworu koloidalnego węgla, z którego powstała faza krystaliczna spowodowana czy to parowaniem rozpuszczalnika, czy obniżeniem temperatury, czy wreszcie wprowadzeniem elektrolitu. W przypadkach tych o barwie decyduje stopień rozproszenia koloidalnych cząstek, który można zmieniać, działając na ciała w ten sposób zabarwione promieniami krótkofalowymi (rentgenowskimi czy radowymi), wywołującymi większe rozproszenie lub też koagulację. To, że pył węglowy daje z wodą roztwór koloidalny, było już dawno wiadome, tak więc wodne pochodzenie diamentów związanych z pegmatytowymi żyłami kwarcowymi nie ulegało wątpliwości. Chodziło teraz o wyjaśnienie tak różnorodnego allochromatyzmu diamentów pochodzących z kominów wulkanicznych Południowej Afryki. Ich pirogeniczne pochodzenie dla wielu nie ulegało wątpliwości. Wiadomo jednak, że minerały ogniowe są albo bezbarwne, albo posiadają jedną barwę stałą, tymczasem diamenty południowo-afrykańskie bywają różnych barw (zielone, niebieskie, czerwone, żółte i brunatne). S. J. Thuggutt, uwzględniając warunki panujące w kominach wypełnionych skałą diamentonośną, wysunął i uzasadnił możliwość tworzenia się w nich diamentów na drodze hydrotermalnej. Pył węglowy mógł pochodzić z otaczających łupków i być wytworzony w czasie wybuchu i dostać się do lejowatych otworów wulkanicznych wraz z innym materiałem wypełniającym kominy. Materiał ten uległ następnie hydrotermalnemu przeobrażeniu. Skała kimberlitowa występująca w kominach ma charakter brekcji utworzonej z okruchów skały oliwinowej silnie hydrotermalnie zserpentyinizowanej. Obecność więc wody koniecznej do wytworzenia roztworu koloidalnego przy zetknięciu się z subtelnym pyłem węglowym jest tu niewątpliwa. Krystalizacja węgla mogła się odbywać w stosunkowo niskiej temperaturze po zakończeniu działalności wulka-

nicznej, w środowisku umożliwiającym swobodny rozwój osobników krystalicznych.

Do sprawy allochromatyzmu minerałów powstających z roztworów koloidalnych wraca S. J. Thugutt w roku 1935 i przystępuje do ultramikroskopowych badań kwarców różnego pochodzenia i różnie zabarwionych [11]. Zakłada, że w minerałach powstających z roztworów koloidalnych powinny się zachować ślady fazy rozproszonej, dającej się wykryć w utramikroskopie, jeżeli średnica cząstek mieści się w granicach $250\mu\text{m}$ do $6\mu\text{m}$. We wszystkich kryształach kwarcu pochodzenia bezsprzecznie wodnego, jak czysty kwarc z marmurów karyaryjskich, przepiękny z Marmarosz na Węgrzech, opalizujący brazylijski, mleczny z Bronisławki na Wołyniu lub kwarc zrośnięty z mikroklirem w pegmatytach uralskich, wszystkie one ujawniały w ultramikroskopie obecność fazy rozproszonej w postaci jasno świecących punktów. Natomiast, kwarc granitów pochodzących z różnych okolic lub kwarc z trachitów sanidynowych jak też piorunowiec lub sztuczne szkliwo, a więc substancje krzemionkowe krystaliczne lub bezpostaciowe niewątpliwie ogniowego pochodzenia, nie wykazywały obecności fazy rozproszonej. Zabarwienie kwarcu zmieniające się zależnie od stopnia podgrzania przypisać należy skupianiu się cząstek fazy koloidalnej przy podnoszeniu temperatury lub rozpraszaniu przy jej obniżaniu. Naświetlanie promieniami radowymi albo rentgenowskimi działa rozpraszająco, co często wpływa na przywrócenie barwy utraconej przez ogrzewanie. Jednocześnie zostało stwierdzone, że wszystkie kwarcie barwne, zarówno czarny morion, jak cytryn, kwarc różowy i mleczny ujawniały fazę rozproszoną.

W latach powojennych, pomimo podeszłego wieku, strasznych przejść wojennych i zupełnego zniszczenia warsztatu pracy w Warszawie prof. Thugutt kontynuuje badania nad fazą rozproszoną i korzystając z gościnności zakładu Mineralogii i Petrografii U. J. i użyczzonego mu mikroskopu przez Dr Wilburga przeprowadza cały szereg systematycznych badań ultramikroskopowych na materiale skalnym różnego pochodzenia [12]. Obecność fazy rozproszonej dało się stwierdzić we wszystkich przypadkach gdy badany materiał był pochodzenia hydrotermalnego albo osadowego, a brak w minerałach powstałych z magmy. Obecność zatem fazy rozproszonej lub jej brak jest pewnego rodzaju wskazówką na pochodzenie minerału, a metoda ultramikroskopowa może być doskonałym narzędziem do odróżnienia minerałów magmowego pochodzenia od substancji skalnych powstałych z roztworów wodnych.

Prof. Thugutt potrafił zainteresować zagadnieniem hydrotermalnego pochodzenia minerałów otaczających go i współpracujących z nim uczniów, czego ślady znaleźć można w ich pracach prowadzonych albo wyraźnie w kierunku potwierdzenia tez profesora, albo też w pracach na inne tematy pośrednio tylko z tym związane.

Pragnę, aby powyższe opracowanie jednego z fragmentów działalności naukowej S. J. Thugutta było wyrazem i dowodem wielkiej czci i wdzięczności, jakie zawsze odczuwałam dla mego niezapomnianego kierownika. Prof. Thugutt był pod każdym względem uosobieniem tego, co wszyscy rozumiemy pod słowem uczoney. Wielka wiedza,

pracowitość, niezłomność przekonań, sprawiedliwość, życzliwy stosunek do człowieka, a przy tym rzadko spotykana uprzejmość i ujmujący sposób bycia jednały mu szacunek i sympatię u ludzi w ogóle, przywiązanie i oddanie wśród uczniów i współpracowników.

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

1. S. J. Thugutt. (1913), O rozpuszczalności pewnych krzemianów w wodzie. *Spraw. T. N. W.* 6.
2. (1928), O rozpuszczalności kwarcu w wodzie przekroplonej. *Arch. Min.* 4.
3. (1936), O koloidalnym roztworze chalcedonu. *Arch. Min.* 12.
4. (1932), O rozpuszczalności kruszcu cynowego w wodzie przekroplonej. *Arch. Min.* 8.
5. (1936), Produkty hydrolizy labradoru wołyńskiego z Horoszek z badaniami rentgenologicznymi *Arch. Min.* 11.
6. J. Lemberg (1887—1888), *Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* 39 i 40.
7. S. J. Thugutt. (1936), O rozpuszczalności barytu w wodzie przekroplonej. *Arch. Min.* 12.
8. (1936), O koloidalnym roztworze fluorytu. *Arch. Min.* 12.
9. (1926), O pochodzeniu skaleni utworów pegmatytowych. *Arch. Min.* 1.
10. (1926), O pochodzeniu diamentów. *Arch. Min.* 1.
11. (1935), Ultramikroskopowe badania kryształów kwarcowych w związku z ich barwą i genezą. *Arch. Min.* 1140.
12. (1950), Ultramikroskopowe badania minerałów w związku z ich genezą. *Rocznik Pol. Tow. Geol.* 20.

SUMMARY

In the scientific work of Stanisław Józef Thugutt, the late Professor and Director of the Department of Mineralogy at the Warsaw University and the first and last Director of the Laboratory of Mineralogy of the Warsaw Society of Science and Letters (Warszawskie Towarzystwo Naukowe) an eminent place is held by the problem of the hydrothermal origin of many minerals. In his experiments on the solubility of minerals S. J. Thugutt succeeded in demonstrating that practically no minerals can withstand the dissolving action of water, if only proper conditions of temperature, pressure and time are ensured. He obtained solutions, mostly colloidal, of many minerals hitherto considered as insoluble in water. These results provided a satisfactory explanation of the way different mineral substances can circulate in rock fissures and engender secondary minerals in the form of either crystals or amorphous botryoidal forms or else pseudomorphoses filling up the places occupied formerly by other

minerals. He also emphasized the fact that sodium and potassium feldspars formed in this way show an anomaly in chemical composition consisting in a deficit in silica in relation to alumina, which is the consequence of hydrolysis and a partial removal of silica in the course of this process. S. J. Thugutt also demonstrated that minerals of hydrothermal origin can be distinguished by way of ultramicroscopic investigations from those of igneous origin, as in the former remnants of the colloid phase can be traced which is never the case with the latter. He explains the fact that a great number of minerals of hydrothermal origin are multicoloured by the presence of colloid particles of various degrees of dispersion.