

Zur Synthese der Plagioklase

Autor(en): **Eberhard, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **47 (1967)**

Heft 1: **Feldspäte**

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-36959>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Synthese der Plagioklase

Von *E. Eberhard* (Zürich)*)

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tabelle

Zusammenfassung

Plagioklasgläser mit Zusammensetzungen von 10 zu 10 Mol-% wurden teils auf trockenem Wege, teils unter 1000 bar Wasserdampfdruck kristallisiert, und mit Röntgenpulvermethoden untersucht. Ordnungsgeschwindigkeiten und Einstellung eines Gleichgewichtes werden bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Reiner Na-Feldspat hat das grösste Ordnungsvermögen. Mit zunehmendem An-Gehalt nimmt dieses stark ab. Basische Plagioklase zeigen abweichendes Verhalten. Für die sauren Glieder wird ein $2\theta_{131}-2\theta_{1\bar{3}1}$ -Temperaturdiagramm gegeben. Instabile Al/Si-Verteilungen können im Pulverdiagramm durch Messung von 2 Parametern erkannt werden.

Abstract

Plagioclase glasses with compositions at 10 mol-% intervals were devitrified (partly dry, and partly under 1000 bars water pressure) and examined using X-ray powder methods. The rate of ordering and the attaining of equilibrium were studied at different temperatures. Na-Felspar has the greatest ability to order. With increasing An content this ability quickly declines. Basic plagioclases show a deviation. A diagram is given showing $2\theta_{131}-2\theta_{1\bar{3}1}$ vs. temperature. Unstable Al/Si distributions can be recognized in powder photographs by measurement of 2 parameters.

I. EINLEITUNG

Für die Alkalifeldspäte hat LAVES (1960) die Hoch-Tief-Beziehungen in Verbindung mit Ordnungs-Unordnungsphänomenen im Si-O-Al-

*) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Sonneggstrasse 5, 8006 Zürich.

Gerüst eingehend diskutiert. Für saure und chemisch intermediäre Plagioklase, bei denen das Verhältnis Si/Al nicht mehr 3 : 1 ist, können die dort angegebenen Kriterien sinngemäss übernommen werden. Für den reinen Ca-Feldspat mit $\text{Si}/\text{Al} = 1 : 1$ kann wegen der Unverträglichkeit einer Al-O-Al-Bindung auch bei höheren Temperaturen eine geordnete Struktur angenommen werden. Zur Erklärung der Hoch-Tief-Relationen müssen deshalb andere Kriterien (z. B. Einfluss der Ca-Positionen im Gitter, Domänenbildung, LAVES und GOLDSMITH (1954, 1955), MEGAW (1962)) angenommen werden. Welche Rolle der Verteilung von Ca- und Na-Ionen zufällt, kann bis heute nicht klar beantwortet werden. Möglicherweise können sie für zusätzlich auftretende Reflexe verantwortlich gemacht werden.

Für reinen Na-Feldspat konnte MAC KENZIE (1957) durch isotherme Synthese unter Wasserdampfdrucken bei der Vermessung der $131-1\bar{3}1^1$ -Differenzen im Pulverdiagramm eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit von Zuständen zwischen dem ungeordneten Analbit und dem fast geordneten Albit erfassen. Welche Bedeutung die $131-1\bar{3}1$ -Aufspaltung auf die Ordnungs-Unordnungsstrukturen hat, könnte nur durch zeitraubende Strukturbestimmungen geklärt werden. Vorläufig sind wir gezwungen anzunehmen, dass diese mit den Ordnungsbeziehungen einigermaßen parallel geht. Die Messung eines einzigen Parameters kann aber nicht genügen. LAVES (1960) hat gezeigt, dass Kristallisation bei tieferen Temperaturen verbunden ist mit dem Auftreten von Phasen mit instabilen Al/Si-Verteilungen.

Die Möglichkeit, beim Na-Feldspat strukturell intermediäre Phasen zu synthetisieren unterscheidet ihn vom K-Feldspat. Bis jetzt ist nur ein Experiment von EULER und HELLNER (1961) bekannt, wo nach einem einmonatigen Versuch bei 500° wenigstens eine Verbreiterung von charakteristischen Linien einen Beginn der Triklinisierung anzeigen. Na-Feldspat hat demnach — wie auch Naturbeobachtungen zeigen — ein wesentlich grösseres Ordnungsvermögen als der K-Feldspat. Ein Grund dafür mag darin liegen, dass der Na-Feldspat auch in der ungeordnetsten Form triklin ist, und dass damit die Wahl zwischen Links- und Rechts-„Triklinisierung“ entfällt.

Beachtung verdient MAC KENZIES Feststellung, dass der reine Na-Feldspat im Augenblick seiner Bildung bei allen Temperaturen in der Hoch- oder beinahe der Hoch-Phase vorliegt. Erst weitere Behandlung bei Temperaturen oberhalb 400° , in Gegenwart von Wasser und unter

¹⁾ Unter $131-1\bar{3}1$ wird hier und im folgenden immer $2\theta_{131}-2\theta_{1\bar{3}1}$ verstanden.

Druck, ändert den ungeordneten Zustand kontinuierlich in einen solchen mit mehr oder weniger Ordnung. Dabei scheint sich für eine gegebene Reaktionstemperatur zwischen dem Ordnungsbestreben des Kristalls und der durch die erhöhte Temperatur sich in entgegengesetzter Richtung verlaufende Tendenz zur Unordnung in einem Gleichgewicht anzudeuten. Bei MAC KENZIE manifestiert sich die Gleichgewichtseinstellung in einer Konstanz des $131-1\bar{3}1$ -Wertes. Die Kinetik des Ordnungsprozesses muss durch eine Si-Al-Diffusion, welche möglicherweise über Störstellen geht, aufgefasst werden. MC CONNEL und MC KIE versuchten die Kinetik rechnerisch zu erfassen, wobei die experimentellen Ergebnisse MAC KENZIES als Basis dienten. Ihre Berechnungen ergaben dabei eine verschmierte polymorphe Umwandlung bei ca. 600° mit einer Aktivierungsenergie von ca. 60 Kcal/Mol. Zu diesen Berechnungen mussten sie das Initialstadium und das Gleichgewichtsstadium der $131-1\bar{3}1$ -Werte extrapolieren. Diese Werte gaben Anlass zur Aufstellung eines Plagioklasthermometers für den Bereich An_0-An_{50} durch CHRISTIE (1962).

Die Experimente MAC KENZIES auf das gesamte Plagioklasfeld auszudehnen war das Ziel der vorliegenden Untersuchung. Bereits die ersten Versuche zeigten aber, dass der Bereich $An_{80}-An_{100}$ spezielle Verhältnisse aufwies. Er wurde hier weggelassen. Schwierigkeiten ergaben sich ebenfalls für den Bereich $An_{30}-An_{70}$, wo die Ordnungsgeschwindigkeiten so gering sind, dass für eine genauere Bestimmung bessere Messungen notwendig sind. Deshalb wird hier vorerst hauptsächlich über den Bereich An_0-An_{20} berichtet.

II. EXPERIMENTE

Als Ausgangsmaterial für die Synthesen dienten selbst hergestellte Gläser, welche in Abständen von 10 zu 10 Mol-% eingewogen worden waren. Die Homogenität der Gläser wurde mit der Mikrosonde geprüft. Durch das mehrfache Brechen der Gläser bei der Homogenisierung kam eine unterschiedliche Menge von Eisen in die Proben. Der höchste Gehalt von 0,05 Gew.-% Fe wurde bei An_{50} festgestellt. Zur Ausschaltung dieses unerwünschten Effektes wurden einige Versuche durch Zusammenmischen der Oxyde bzw. der Carbonate vorbereitet. Da keine Unterschiede auf die Ordnungsgeschwindigkeiten der gebildeten Feldspäte festgestellt werden konnte, wurde in den meisten Versuchen den Gläsern der Vorzug gegeben.

Die Kristallisation geschah für die Synthesen im trockenen System in einem horizontalen Super-Kanthal-Ofen, wobei grössere Glaskörner zur Entglasung gebracht wurden. Für die Synthesen unter Wasserdampfdruck geschah die Kristallisation in abgeschlossenen Autoklaven, bei denen der Druck durch Auffüllen mit Wasser stets auf 1000 bar eingestellt wurde. Das Glaspulver hatte eine einheitliche Korngrösse von $0,8\text{--}1,0\ \mu$, welche durch Absieben zwischen zwei Nylonsieben aufgefangen wurde. Bei einer Bombenfüllung wurden alle 11 Zusammensetzungen in zugeschweissten Goldkapseln gleichzeitig zur Reaktion gebracht. In jeder Kapsel befand sich 50 mg Substanz, welche mit Wasser gut angefeuchtet war. Die Reaktionstemperaturen wurden an beiden Bombenden mit Hilfe von Mikrothermoelementen in Verbindung mit einem Kompensationsschreiber registriert. Bei den Langzeitenversuchen mussten Temperaturschwankungen bis zu 10° in Kauf genommen werden.

Die Reaktionszeit betrug für die Kurzzeitenversuche immer eine halbe Stunde. Langzeitenversuche begannen mit einer Reaktionsdauer von 25 Stunden. Diese Versuchszeit wurde für die folgende Reaktion verdoppelt, so dass in einem Falle die Zeit von 12800 Stunden erreicht wurde. (Ein Vergleich: Ein Jahr zu 365 Tagen zählt 8760 Stunden).

Die Reaktionstemperaturen waren gegen oben durch den Bombentyp bei 800° beschränkt. Weitere Versuche liefen bei 750° , 700° , 650° , 600° , 550° , 500° und wenige, zur Information, bei 450° . Die Endprodukte wurden bezüglich ihrer Ausbeute einer mikroskopischen Prüfung unterzogen. Bei kurzen Reaktionszeiten konnten immer einige unreaktierte Glasreste festgestellt werden. Langzeitenversuche hingegen zeigten höchst selten unverbrauchtes Glas. Versuche mit oxydischen und carbonatischen Ausgangsbestandteilen hatten immer einige unreaktierte Quarzkörner.

Das feinkristalline Material (Grösse der Kristalle $1\text{--}2\ \mu$) wurde in einer AEG-Guinier-Kamera mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung röntgenographisch aufgenommen. Auf den Filmen wurden die Liniendifferenzen $131\text{--}\bar{1}\bar{3}1$ und wenn möglich $\bar{2}41\text{--}\bar{2}\bar{4}1$ vermessen. Die Linienschärfe liess wesentlich zu wünschen übrig. Die schlechtesten Linien wurden bei den Kurzzeitenversuchen festgestellt. Mit zunehmender Reaktionsdauer wurden auch die Linien immer schärfer, bei der Einstellung des Gleichgewichtes waren sie am schärfsten. Da sich die Linienschärfe in erster Linie in den zu vermessenden, d. h. auf strukturell und chemische Unterschiede stark reagierenden Linien, auswirkten, konnte auf Inhomogenitäten im Kristall und nicht auf Korngrösseneffekt geschlossen werden.

III. ERGEBNISSE

1. *Synthesen im trockenen System*

Die Bildung einer möglichst ungeordneten Phase ist durch Züchtung bei möglichst hohen Temperaturen und in Abwesenheit von Wasser zu erwarten. Zur Bestimmung dieser extrem ungeordneten Phasen wurden die Gläser etwa 20° — 30° unterhalb der von BOWEN (1913) angegebenen Solidustemperaturen entglast. Für die sauren Glieder gelang es auch nach mehrwöchigem Tempern nicht, eine vollständige Kristallisation zu erhalten. Die 131—131-Daten dieser Serie sind in der Tab. 1 zusammen mit Daten anderer Versuche mitaufgeführt.

Die Werte bedürfen einiger Vorsicht. Aus theoretischen Überlegungen über die Feldspatstruktur müssten alle Kristalle bei hohen Temperaturen eine stabile Al/Si-Verteilung besitzen. Dies bedeutet, dass keine strukturelle Inhomogenitäten auftreten sollten. In der Praxis sind aber alle Diagramme mit Ausnahme desjenigen von reinem Anorthit unscharf. Als einzige Erklärung für dieses Verhalten müssen chemische Inhomogenitäten angenommen werden. Längeres Tempern erbrachte vorerst keine Verbesserung in der Linienschärfe, aber auch keine Veränderung in der Linienlage.

2. *Kurzzeitenversuche unter 1000 bar Wasserdampfdrucken*

Da es ein Prinzip der Feldspäte zu sein scheint, bei hohen und tiefen Temperaturen in der ungeordneten Modifikation zu wachsen, wurden mehrere Versuche mit extrem kurzen Reaktionszeiten unternommen. Die experimentelle Durchführung dieser Versuche ist schwierig, da bei der Erwärmung der Autoklaven auch tiefere Temperaturen verhältnismässig langsam durchfahren werden müssen. Die Bomben wurden deshalb in den überhitzten Ofen eingehängt, wo sie nach einer Maximalzeit von 10 Minuten die gewünschte Temperatur erreichten. Diese Reaktionstemperatur wurde sodann für eine halbe Stunde gehalten; nachher wurde in Wasser abgeschreckt.

Für An_0 — An_{50} konnte festgestellt werden, dass bei der niedrigsten Temperatur von 450° grundsätzlich keine Unterschiede zu den Experimenten aus den trockenen Systemen bestehen. Grössere Abweichungen in Richtung des geordneten Zustandes zeigten die 131—131-Werte bei Temperaturen zwischen 500° — 600° . Höhere und tiefere Temperaturen verhielten sich ähnlich.

Für An_{60} — An_{80} sind die 131—131-Werte höher als die entsprechenden

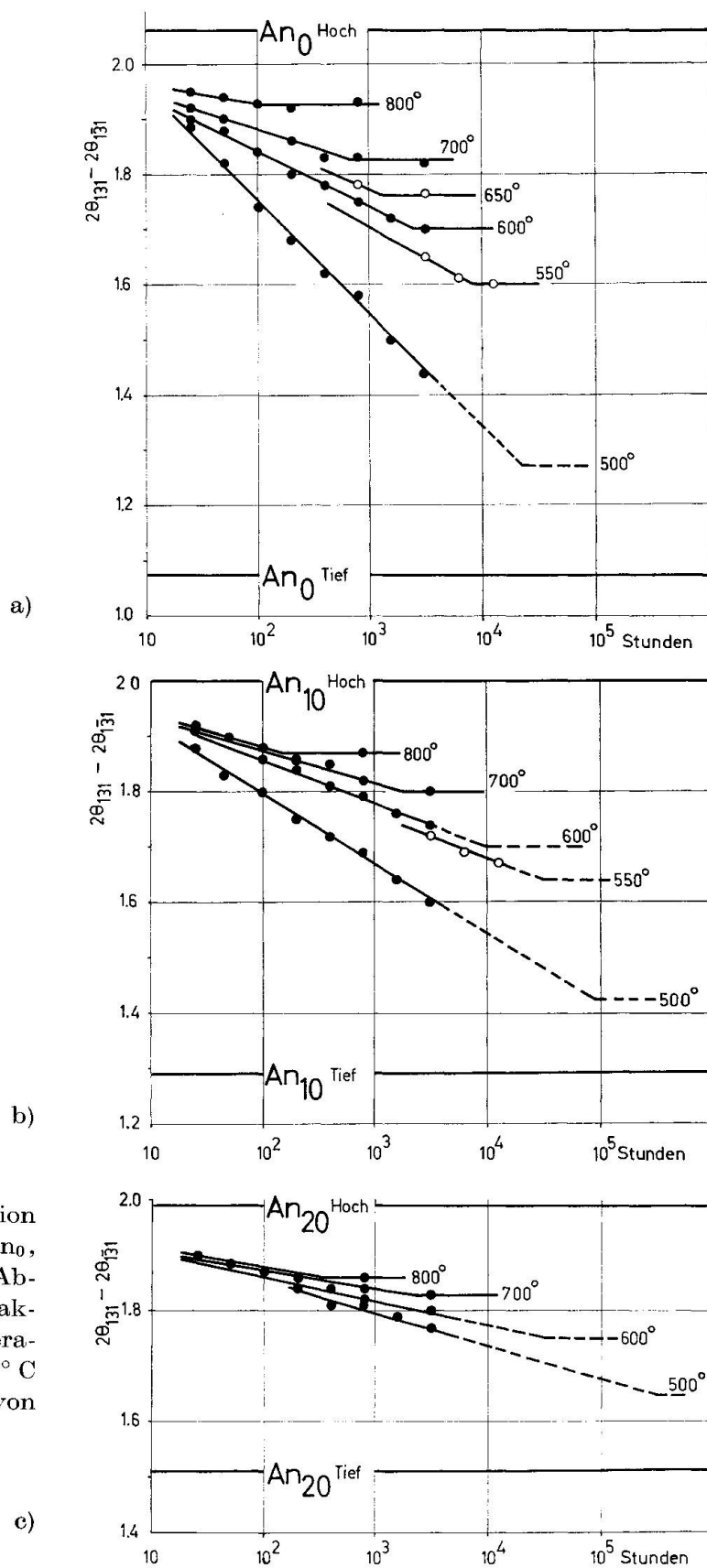
aus dem trockenen System, für An_{90} — An_{100} sind sie dagegen kleiner. Das Linienpaar $\overline{241}/\overline{241}$ nimmt ebenfalls Werte an, die ausserhalb sonst bekannter Daten liegen. Dieses Verhalten wurde noch nicht näher untersucht.

Auf Grund der vorliegenden Daten darf nun angenommen werden, dass zur Zeit der Bildung die Plagioklase An_0 — An_{50} in der vollständig ungeordneten Phase vorliegen. Die scheinbare Vorordnung bei mittleren Temperaturen wird durch die dort herrschende grosse Ordnungsgeschwindigkeit vorgetäuscht. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Extrapolationen von MC CONNELL und MC KIE, welche bei niedrigeren Temperaturen eine Tendenz zu vergrösserter Ordnung errechneten.

3. Langzeitenversuche unter Wasserdampfdrucken

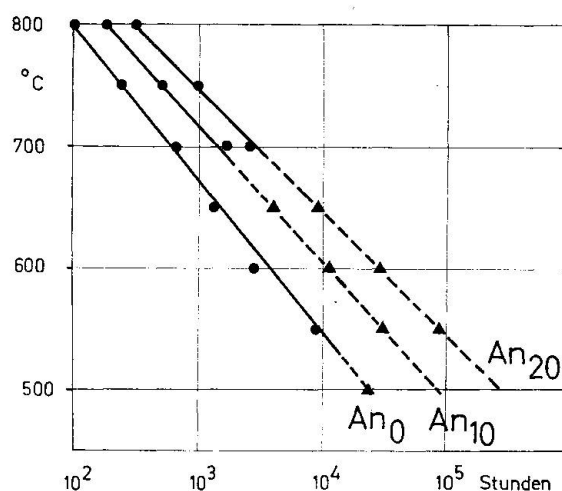
Die Abhängigkeit von Ordnung-Unordnung zu der Reaktionszeit war bei den K-Feldspäten schon öfters aus Naturbeobachtungen vermutet worden, nachdem statistisch gesehen, ältere Gesteine geordnetere Phasen aufweisen als jüngere. Experimentell konnte MAC KENZIE die Abhängigkeit am Na-Feldspat erstmals beweisen. Aus seinen Daten konnte aber entnommen werden, dass ein Menschenalter kaum ausreichen wird um einen geordneten Albit herzustellen. Dagegen ist die Verfolgung des Ordnungsprozesses mit Hilfe der $131/131$ -Aufspaltung bei Temperaturen oberhalb ca. 400° (Beginn der Analcimbildung für An_0 bei ca. 400° , bei An_{80} bei 380°) möglich.

In der Tabelle 1 sind charakteristische Langzeitenversuche mit ihren 131 — 131 -Werten zusammen mit den Messdaten der trockenen Synthesen und den Kurzzeitversuchen zusammengestellt. In den Fig. 1a—1c sind die Werte der Langzeitenversuche für die Zusammensetzungen An_0 , An_{10} und An_{20} gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Diese Diagramme, die, zum besseren Vergleich untereinander, im gleichen Massstab gezeichnet sind, enthalten eine logarithmische Zeitskala. Die Wahl dieser Skala brachte den Vorteil, dass sich Punkte gleicher Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit durch Geraden verbinden liessen. In den Diagrammen sind ferner die Werte für die vollständig ungeordneten Phasen (gewonnen aus den Trockensynthesen) und für die geordneten Phasen (gewonnen durch statistische Auswahl von natürlichem Plagioklasmaterial nach BAMBAUER et al., 1967) eingetragen. Grundsätzlich kann bei allen Zusammensetzungen ein kontinuierliches Sinken der Werte mit zunehmender Reaktionszeit festgestellt werden. Dabei nimmt die Steigung der Geraden mit abnehmender Temperatur zu und erreicht bei 500°



das Maximum. (Tiefere Reaktionstemperaturen haben, wie MAC KENZIE gezeigt hat und wie durch einige eigene Versuche bestätigt werden konnte, wiederum flacheren Verlauf.) Sofern die $131-131$ -Werte des Pulverdiagramms ein genaues Mass für die Ordnung des Kristalls angeben würden, könnte aus der Steigung der Geraden direkt ein Mass für die Ordnungsgeschwindigkeiten abgeleitet werden. Da dies wegen instabilen Al/Si-Verteilungen nicht der Fall sein kann, darf aber doch abgeschätzt werden, dass An_0 für alle Temperaturen das grösste Ordnungsvermögen besitzt.

Fig. 2. Abhängigkeit von der minimal nötigen Reaktionszeit zur Einstellung des Gleichgewichtes von der Reaktionstemperatur. Mit Dreiecken eingetragene Punkte sind extrapoliert.



Ab einem bestimmten Zeitpunkt gehen die abfallenden Geraden in Horizontalen über. Der Knickpunkt, der durch die beiden Geraden relativ gut definiert wird, entspricht der minimalen Reaktionszeit, die nötig ist, um unter den genannten Bedingungen das Gleichgewicht zu erreichen. Im Gegensatz zu der Steigung der ersten Geraden sind diese Zeiten unabhängig von der Al/Si-Verteilung, so dass die Ordnungsgeschwindigkeit durch sie eindeutiger definiert wird. In der Fig. 2 sind diese gefundenen Zeiten für alle drei Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen. Auch bei dieser Darstellung lassen sich die Werte einer Zusammensetzung durch Geraden verbinden. Es wird deutlich, dass mit zunehmendem An-Gehalt die Einstellung des Gleichgewichtes verzögert wird. Diese Verzögerung ist bei niedrigen Temperaturen grösser als bei höheren.

Die Fig. 1 und 2 zusammen gestatten eine Extrapolation für niedrigere Temperaturen. Durch Verlängerung der Geraden in Fig. 2 kann der Zeitpunkt für die Einstellung des Gleichgewichtes entnommen werden. Geht man mit diesem Wert in die Fig. 1, so darf die dort bestimmte

Gerade bis zu diesem Punkt verlängert werden. Damit kann ein Wert $131-1\bar{3}1$ in gewissen Grenzen extrapoliert werden. In der Fig. 1 sind diese Extrapolationen durch gestrichelte Linien angegeben. Auffallend ist, dass der so gefundene Wert von 500° schon sehr nahe an die Tief-Kurve heranreicht und dass zu 550° eine verhältnismässig grosse Lücke existiert. In dem von LAVES (1960) angegebenen Diagramm über die möglichen Al/Si-Verteilungen in Abhängigkeit von der Temperatur wird dies der Bereich sein, wo sich die eine Punktlage sehr schnell dem Wert 1 nähert. Es ist nun verlockend aus den gefundenen und extrapolierten Gleichgewichtswerten zusammen mit denjenigen der Plagioklase (hoch) und der Plagioklase (tief) ein Temperaturdiagramm für die sauren

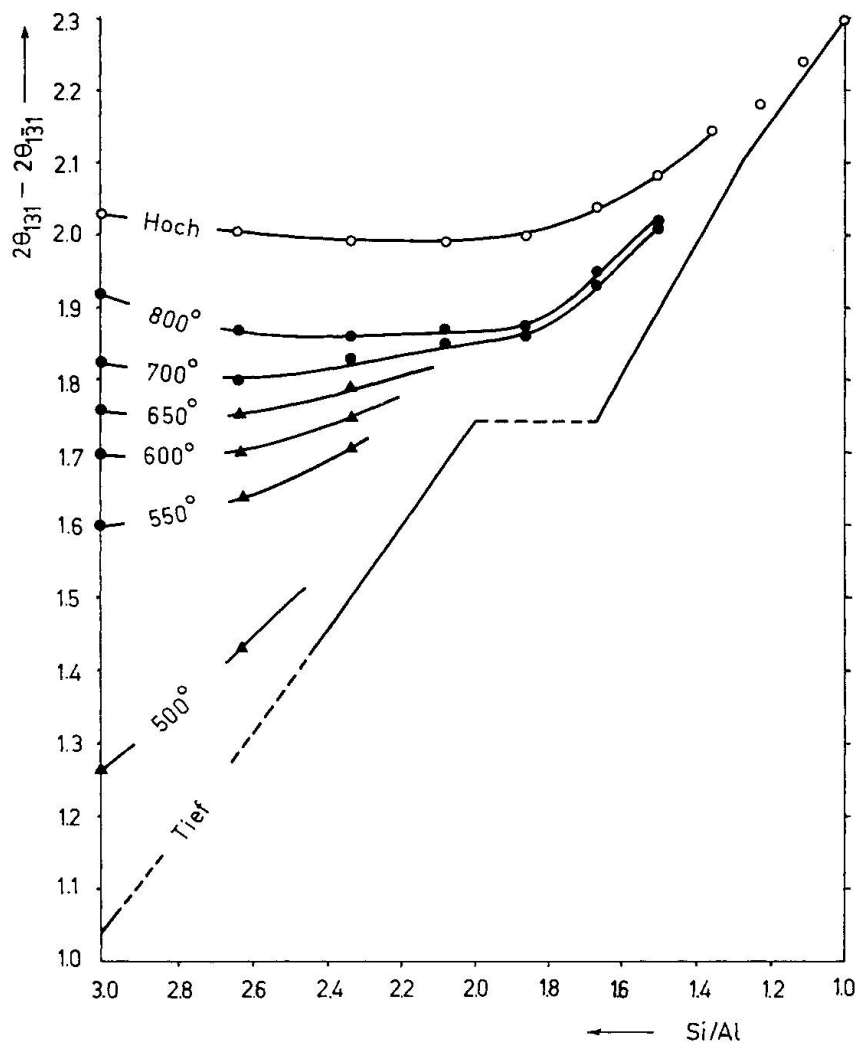


Fig. 3. Gleichgewichtsdaten von $2\theta_{131} - 2\theta_{1\bar{3}1}$ für verschiedene Temperaturen der sauren Plagioklase. Mit Dreiecken eingetragene Punkte sind extrapoliert.

Plagioklasse aufzustellen (Fig. 3). Der Wert eines solchen Diagramms für petrologische Probleme ist aber sehr bescheiden: 1. Der Kaligehalt ist nach den Untersuchungen von BAMBAUER et al. (1967) nicht vernachlässigbar. 2. Es dürfen keine instabilen Al/Si-Verteilungen vorkommen. 3. Der Kristall muss von der betreffenden Temperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt werden, so dass keine weitere Ordnungsmöglichkeit mehr besteht. Dieser letzte Punkt wird in den meisten Fällen kaum realisierbar sein.

IV. METASTABILE Al/Si-VERTEILUNGEN

Alle Feldspäte, welche nicht aus der Schmelze auskristallisieren und dennoch eine ungeordnete Al/Si-Verteilung anzeigen, sind im instabilen Feld gewachsen. Nach LAVES (1960) dürfen solche Kristalle bis zur Gleichgewichtseinstellung in keinem Fall eine stabile Al/Si-Verteilung aufweisen. (Beispiel: Ein bei 800° im Gleichgewicht befindlicher Feldspat mit einem bestimmten $131-1\bar{3}1$ -Wert ist nicht identisch mit einem bei 500° gewachsenen, der aber den gleichen $131-1\bar{3}1$ -Wert zeigt.) Instabile Verteilungen sollten sich in den Gitterkonstanten durch geringe Änderungen ausweisen.

Beim Auftragen der Liniendifferenzen $131/1\bar{3}1$ gegen $\bar{2}41/\bar{2}4\bar{1}$ stellten BAMBAUER et al. (1967) fest, dass sich fast alle Punkte der von ihnen untersuchten Plagioklasen auf bestimmten Geraden scharten. Dies wurde in der Fig. 4 auch für die synthetischen Proben getan. Es konnte festgestellt werden, dass sich mit Ausnahme von An_0 die Proben mit 100 Stunden Laufzeit (Reaktionstemperatur 600°) links von der Kurve be-

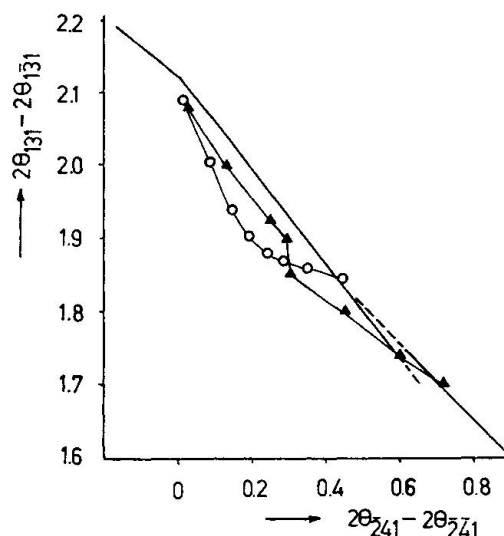


Fig. 4. Differenzen $131/1\bar{3}1$ gegen $\bar{2}41/\bar{2}4\bar{1}$ für die Zusammensetzungen An_0 — An_{70} . Reaktionstemperatur 600°, Reaktionsdauer: Kreise 100 Stunden, Dreiecke 3200 Stunden.

fanden. Proben mit 3200 Stunden Laufzeit liegen bereits näher der Kurve. Damit wäre ein Weg aufgezeigt, um stabile von instabilen Al/Si-Verteilungen zu unterscheiden. Für genaue Bestimmungsdiagramme sind aber weitere Untersuchungen notwendig.

V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei den Plagioklasen ist es möglich, durch Synthese unter Wasserdampfdruck, strukturell intermediäre Phasen herzustellen. Die Ordnungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Reaktionstemperatur und der chemischen Zusammensetzung.

Mit der Erhöhung (oder Erniedrigung unterhalb 500°) der Temperatur ist die Verminderung der Ordnungsgeschwindigkeit beim reinen Na-Feldspat deutlich zu erkennen. Weniger ausgeprägt ist dieses Verhalten für An_{20} , wo die abfallenden Geraden in der Fig. 1c nahezu gleiche Steigung besitzen. Die erhöhte Wärmebewegung begünstigt wohl die Si/Al-Diffusion, gleichzeitig überwiegt aber die Tendenz zur Unordnung. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Beweglichkeit der Gerüstionen bereits so eingeschränkt, dass für „mittlere“ Temperaturen ein Maximum in der Ordnungsgeschwindigkeit auftreten muss. Die Versuche können daher in dieser Hinsicht gut erklärt werden.

Mit steigendem An-Gehalt nimmt die Ordnungsfreudigkeit ebenfalls rasch ab. Abgesehen von Anorthit besitzt der Na-Feldspat die schnellste Einstellung eines Gleichgewichtes. Für An_{20} ist bei 500° bereits mit einer Verlängerung der Reaktionsdauer um einen Faktor 10 zu rechnen, während für An_{30} ein Minimum im Ordnungsvermögen vorzuliegen scheint. Die Erklärung dieses Verhaltens könnte einerseits durch Annahme des steigenden Anorthitgehalts als Verunreinigung des Albits aufgefasst werden. Andererseits muss der Kristall nach den für ihn energetisch günstigsten Ordnungen suchen. Wenn aber wie im Falle der Plagioklase keine Überstrukturen auftreten, hat der Kristall (mit Ausnahme der Zusammensetzungen An_0 , An_{25} , An_{50} , An_{75} und An_{100}) keine Möglichkeit, ideale Ordnungen auszubilden (vgl. A. NIGGLI 1967). Bei der zentrosymmetrisch möglichen Struktur bei An_{50} konnte keine Vergrößerung der Ordnungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Das spezielle Alternieren von Ab- und An-Ketten scheint für den Kristall ebenfalls Schwierigkeiten zu bereiten.

Nach der Peristeritlücke wurde bei An_{10} vergeblich gesucht, trotzdem für 550° das Gleichgewicht beinahe erreicht wurde und für 500° eine noch bessere Ordnung festgestellt werden konnte. Diese Erscheinung ist durch die Untersuchungen an natürlichem Material bestätigt worden,

wo unentmischte Kristalle gefunden wurden, deren 131—131-Werte wesentlich unterhalb der synthetischen 500°-Kurve der Fig. 3 liegen. Die Peristeritmischungslücke müsste demnach im Bereich von 500 bis 550° bereits geschlossen sein. Natürliche Plagioklase enthalten stets Kalium als Verunreinigung. Einige erste Versuche zeigten, dass ein Or-Gehalt von 3% im Hinblick auf das Ordnungsvermögen des Albits ungefähr den gleichen Einfluss hat wie die Zugabe von 10% An. Die dadurch verminderte Ordnungsgeschwindigkeit, verbunden mit der Antiperthitausscheidung, lassen die natürlichen Plagioklase noch wesentlich komplizierter erscheinen, als die hier angedeuteten Ergebnisse erwarten lassen.

Tabelle 1. *Messwerte von $2\theta_{131}$ — $2\theta_{\bar{1}31}$ für synthetische Plagioklase verschiedener Zusammensetzung, kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Reaktionszeiten*

[illegible]

[illegible]

LITERATUR

- BAMBAUER, H. U., CORLETT, M., EBERHARD, E. and VISWANATHAN, K. (1967): Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 47/1, 333—349.
- BOWEN, N. L. (1913): The melting phenomena of the plagioclase feldspars. *Amer. J. Sci.*, 4th Ser. vol. 35, 577—599.
- CHRISTIE, O. H. J. (1962): Observations on Natural Feldspars: Randomly disordered Structures and a preliminary Suggestion to a Plagioclase Thermometer. *Norsk Geol. Tidsskr.* 42, 383—388.
- EULER, R. und HELLNER, E. (1961): Hydrothermale und röntgenographische Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralen VI. Über hydrothermal hergestellten triklinen K-Feldspat. *Z. Krist.* 115, 433—438.
- LAVES, F. (1960): Al/Si-Verteilung, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. *Z. Krist.* 113, 265—296.
- LAVES, F. and GOLDSMITH, J. R. (1954): Long-range-short-range-order in calcic plagioclases as continuous and reversible function of temperature. *Acta Cryst.* 7, 465—472.
- (1955): The effect of temperature and composition on the Al-Si distribution in anorthite. *Z. Krist.* 106, 227—235.
- MC CONNELL, J. D. C. and MCKIE, D. (1960): The kinetics of the ordering process in triclinic $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Mineral. Mag.* 32, 436—454.
- MAC KENZIE, W. M. S. (1957): The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Amer. J. Sci.* 255, 481—516.
- MEGAW, H. D. (1962): Order and Disorder in Feldspars. *Norsk Geol. Tidsskr.* 42, 104—137.
- NIGGLI, A. (1967): Die Ordnungsmöglichkeiten der Al-Si-Verteilung in Plagioklasen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 47/1, 279—287.

Manuskript eingegangen am 20. Juli 1966.