

Die Ordnungsmöglichkeiten der Si-Al-Verteilung in Plagioklasen

Autor(en): **Niggli, Alfred**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 1: **Feldspäte**

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-36952>

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.

Die Ordnungsmöglichkeiten der Si-Al-Verteilung in Plagioklasen

Von *Alfred Niggli* (Zürich)*)

Mit 2 Textfiguren und 3 Tabellen

Abstract

Neglecting the distribution of Na and Ca, a topological transformation is applied in order to derive the theoretically possible ordered distributions of Si and Al in plagioclases, together with their symmetries. The results seem to offer some qualitative interpretations of the variation of lattice constants vs. Si : Al ratio, as measured by BAMBAUER et al. (1967), such as the existence of the peristerite gap as well as of the discontinuities at Si : Al = 2.0, 1.67 and 1.25.

Zusammenfassung

Ohne die Verteilung der Na und Ca zu berücksichtigen, werden mittels einer topologischen Umformung die denkbaren Ordnungszustände der Si-Al-Verteilung in Plagioklasen mit ihren Symmetrien abgeleitet. Die Ergebnisse gestatten, qualitative Erklärungsmöglichkeiten für den von BAMBAUER et al. (1967) festgestellten Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Si : Al-Verhältnis, insbesondere für die Existenz der Peristerit-Mischungslücke sowie der Unstetigkeiten bei Si : Al = 2,0, 1,67 und 1,25, vorzuschlagen.

1. EINFÜHRUNG

Im Zusammenhang mit der Deutung der experimentellen Ergebnisse von BAMBAUER et al. (1967) betr. den Verlauf der Gitterkonstanten von „Tief“-Plagioklasen schien es wünschbar, einen Überblick über die

*) Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Sonneggstr. 5, 8006 Zürich.

theoretisch möglichen Ordnungsstrukturen der Si-Al-Verteilung zu gewinnen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass

- (1) Überstrukturen über die übliche (nach b pseudo-monokline) Zelle mit $a \cong 8$, $b \cong 13$, $c \cong 7$ bzw. 14 \AA für $\text{Si} : \text{Al} >$ bzw. $< 1,67$ hinaus nicht in Frage kommen;
- (2) die — aller bisherigen Erfahrung widersprechenden — unmittelbaren Al-O-Al-Kontakte mindestens in geordneten Verteilungen verboten sind.

Um die Symmetrieeigenschaften der Ordnungsstrukturen erfassen zu können, wurden die von LAVES (1960) verwendeten *Symbole* für die Si- bzw. Al-Lagen wie folgt erweitert:

- pro Zelle werden je nur *eine* Lage A_1 , A_2 , B_1 , B_2 im Sinne von LAVES ausgewählt;
- die daraus durch Inversion an *in* den (nach a verlaufenden) Ketten von Tetraeder-Vierringen liegenden Symmetriezentren entstehenden Lagen werden mit A'_1 usw. bezeichnet;
- die durch C-Flächenzentrierung aus A_1 usw. hervorgehenden Lagen werden A_1^c usw. genannt;
- die Lagen A''_1 usw. entstehen aus A_1 usw. durch Inversion an Symmetriezentren *zwischen* den Vierring-Ketten (oder auch aus A_1^c usw. durch Inversion an den Zentren in den Ketten);
- bei Verdoppelung der c -Kante werden für die zusätzlichen 16 Lagen kleine Buchstaben, also a_1 usw., verwendet.

(Vgl. Fig. 1 und 2.)

2. ABLEITUNGSVERFAHREN

Da das zur Ableitung der Ordnungsmöglichkeiten, insbesondere zur Einführung der Bedingung (2) (keine unmittelbare Eckenverknüpfung von AlO_4 -Tetraedern) entwickelte Verfahren auch auf andere Probleme anwendbar sein dürfte, sei es hier kurz beschrieben.

Fig. 1 a) zeigt die Aufteilung der 16 Si- bzw. Al-Lagen einer Zelle mit $c \cong 7 \text{ \AA}$ auf zwei idealisiert gezeichnete Vierring-Ketten; die Verknüpfung zwischen Nachbarketten ist angedeutet (zwischen A-Lagen in Richtung b , zwischen B-Lagen in Richtung c). Denkt man sich die O-Brücken

nach den Nachbarzellen so zurückgebogen, dass sie zur translativ-identischen Lage *in* der betrachteten Zelle führen, so erhält man die — topologisch äquivalente — *endliche* Anordnung der Fig. 1 b). Man kann nun eine 16-reihige Matrix (Tab. 1) hinschreiben, welche für jeden durch Al besetzten Platz die durch die Bedingung (2) für weitere Al verbotenen Lagen zeigt; daraus lassen sich alle zulässigen Kombinationen von Al-Besetzungen, und damit alle denkbaren Si-Al-Ordnungsstrukturen ableiten.

Fig. 2 zeigt die zu Fig. 1 b) analoge endliche Anordnung für eine Zelle mit verdoppelter c-Kante; sie führt zu einer entsprechenden 32-reihigen Matrix.

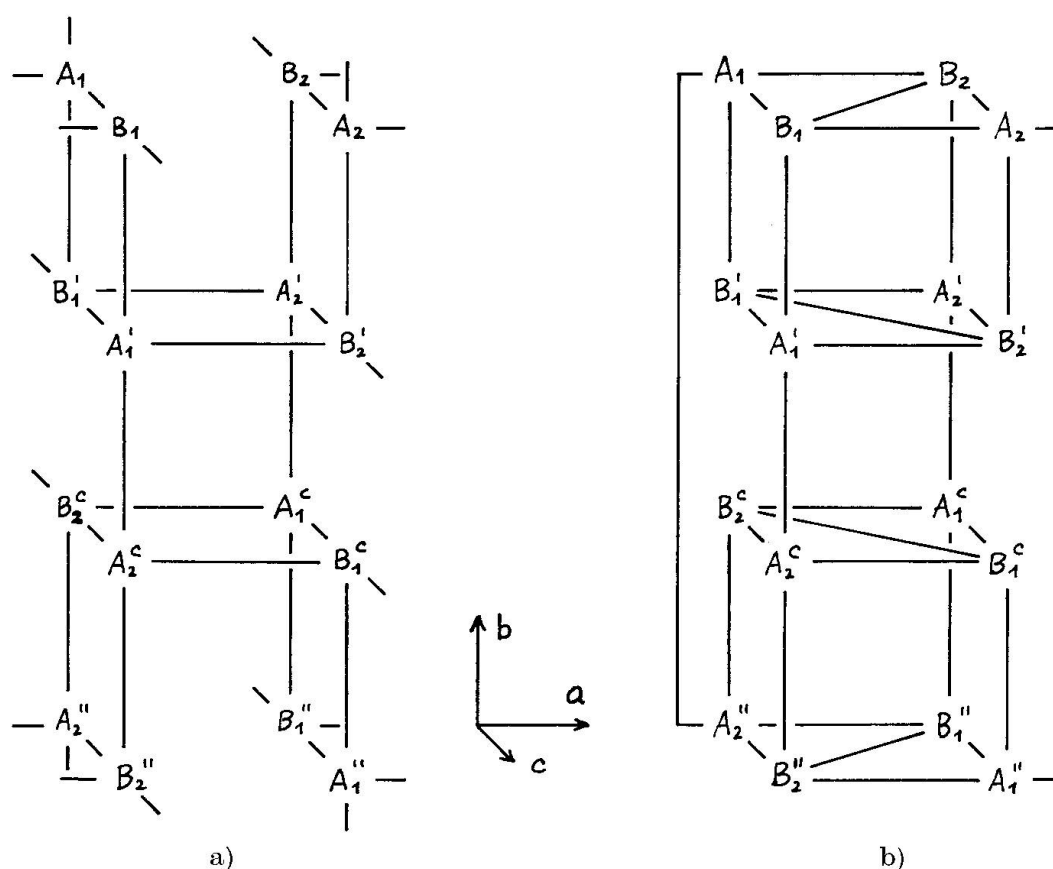


Fig. 1.

a) Ideализierte Darstellung der Si- bzw. Al-Lagen in einer Zelle mit $c \cong 7 \text{ \AA}$; in der oberen und unteren Hälfte sind je Ausschnitte aus Tetraeder-Vierring-Ketten erkennbar. Die Verknüpfung zu den Nachbarketten erfolgt von den A-Plätzen aus entlang b , von den B-Plätzen aus entlang c .

b) Geschlossene Anordnung der 0-Brücken, die aus Fig. 1 a) durch die im Text beschriebene Umformung entsteht.

Tabelle 1. *Matrix der verbotenen Al-O-Al-Kontakte in der Zelle mit $c \cong 7 \text{ \AA}$*

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A' ₁	A' ₂	B' ₁	B' ₂	A ^c ₁	A ^c ₂	B ^c ₁	B ^c ₂	A'' ₁	A'' ₂	B'' ₁	B'' ₂
A ₁	o		x	x			x									x
A ₂		o	x	x				x						x		
B ₁	x	x	o	x	x											
B ₂	x	x	x	o		x										
A' ₁			x		o		x	x		x						
A' ₂				x		o	x	x	x							
B' ₁	x				x	x	o	x								
B' ₂		x			x	x	x	o								
A ^c ₁						x			o		x	x				x
A ^c ₂				x						o	x	x				x
B ^c ₁									x	x	o	x	x			
B ^c ₂									x	x	x	o			x	
A'' ₁		x									x		o		x	x
A'' ₂	x											x		o	x	x
B'' ₁								x					x	x	o	x
B'' ₂									x				x	x	x	o

3. ERGEBNISSE

Ordnungsmöglichkeiten im Sinne der Bedingung (1) bestehen natürlich nur für die ganzzahligen Aufteilungen der 16 bzw. 32 Tetraederlagen auf Si und Al; für die Plagioklase zwischen Albit (Ab) und Anorthit (An) sind das die Werte der Tab. 2. Diese Fälle lassen sich nun — mit der Bezifferung in römischen Zahlen gemäss Tab. 2 — wie folgt beschreiben, wobei man sich darüber klar sein muss, dass der Symmetrieabbau von einer C-Raumgruppe zu einer P-Untergruppe die Bildung einer Überstruktur bedeutet, da ja nun ausser der pseudo-monoklinen (ursprünglich zweifach-primitiven) Zelle keine kleinere (einfach-primitive) Zelle mehr gewählt werden könnte:

- I. *Albit*: Mit der höchstmöglichen — und experimentell festgestellten — Symmetrie $C\bar{1}$ wären zwei ungleichwertige Fälle von Ordnung denkbar, in denen Al z. B. die Lagen A₁, A'₁, A^c₁, A''₁, bzw. die Lagen B₁, B'₁, B^c₁, B''₁ besetzt, Nach Untersuchungen der Schule von TAYLOR (1965) scheint nur die — energetisch wohl günstigere — Variante der B-Plätze zu existieren, bei der die von Al ausgehenden O-Brücken zu Nachbarketten in Richtung *c* verlaufen; falls beide

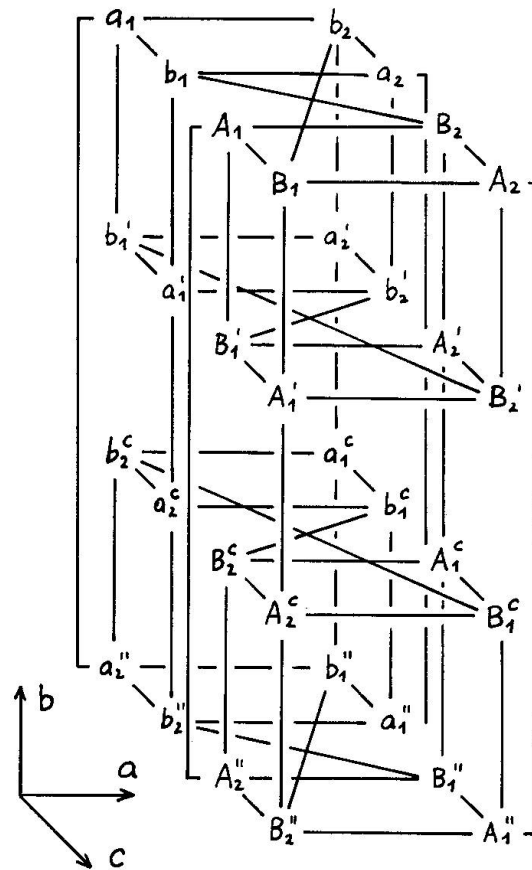


Fig. 2. Zu Fig. 1b) analoge, geschlossene Anordnung der O-Brücken für die Zelle mit $c \cong 14 \text{ \AA}$.

Tabelle 2. *Stöchiometrische Zusammensetzungen der möglichen Ordnungszustände*

	$c \cong 7 \text{ \AA}$			$c \cong 14 \text{ \AA}$				
Si pro Zelle	12	11	10	20	19	18	17	16
Al pro Zelle	4	5	6	12	13	14	15	16
Si : Al	3,0	2,20	1,67	1,46	1,29	1,13	1,0	
% Ab	100	75	50	37,5	25	12,5	0	
% An	0	25	50	62,5	75	87,5	100	
Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	

Varianten auftraten, müssten sie sich in den b- und c-Gitterkonstanten um etwa 0,2 bzw. 0,1 Å gegenläufig unterscheiden. Ausserdem wären noch mehrere Ordnungsmöglichkeiten mit den niedrigeren Symmetrien $C 1$, $P \bar{1}$ (Zentren in den Vierring-Ketten) und $P \bar{1}'$ (Zentren zwischen den Ketten) denkbar, doch scheint ihnen keine Bedeutung zuzukommen.

- II. $Si : Al = 2,20$: Hier ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die aber wegen der ungeraden Anzahl der 11 Si- bzw. 5 Al-Atome alle nur noch die Symmetrie $P 1$ besitzen. Dabei ist wesentlich, dass alle solchen Ordnungsstrukturen aus dem Fall III ($Si : Al = 1,67$) durch Ersatz von Al durch Si erreicht werden können, dass man aber umgekehrt durch weitergehenden Ersatz daraus niemals zur $C \bar{1}$ -Ordnung des Albits gelangen kann.
- III. $Si : Al = 1,67$: Mit $c \cong 7 \text{ \AA}$ sind lediglich vier gleichwertige Ordnungsmöglichkeiten denkbar, in denen Al die Plätze $A_1, A_1', A_2, A_2', B_1^c, B_1''$ oder $A_1, A_1', A_2, A_2', B_2^c, B_2''$, oder $A_1^c, A_1'', A_2^c, A_2'', B_1, B_1'$, oder $A_1^c, A_1'', A_2^c, A_2'', B_2, B_2'$ einnimmt. Alle vier Fälle besitzen die Symmetrie $P \bar{1}$ und enthalten abwechselnd Vierring-Ketten mit $Si : Al = 1 : 1$ („Anorthit-Kette“ mit Al auf A-Plätzen), und solche mit $Si : Al = 3 : 1$ („Albit-Kette“ mit Al auf B-Plätzen); sie unterscheiden sich nur in der relativen Lage der An- zu den Ab-Ketten und in der Auswahl unter zwei möglichen Paaren von Al-Lagen in der Ab-Kette. Wesentlich ist, dass bei dieser Ordnung kein weiteres Si durch Al ersetzt werden kann, ohne die Bedingung (2) zu verletzen; sobald das Verhältnis $Si : Al$ unter 1,67 sinkt, sind also nur noch Ordnungsstrukturen in einer (durch Verdoppelung der c-Kante) vergrösserten Zelle denkbar. Dabei setzen die Verdoppelung der c-Kante und die Möglichkeit, durch fortwährenden Ersatz von Si durch Al schliesslich zum Anorthit zu gelangen, eine tiefgreifende Strukturänderung im Sinne einer gegenseitigen Verschiebung der im Abstand $c'/2$ (mit $c' \cong 14 \text{ \AA}$) aufeinanderfolgenden Ketten-Schichten voraus.
- IV. $Si : Al = 1,46$: Bei nunmehr verdoppelter c-Gitterkonstante ergeben sich nur Ordnungsmöglichkeiten der Symmetrie $P 1$, denen offenbar keine Bedeutung zukommt; immerhin ist es möglich, durch zunehmenden Ersatz von Si durch Al von $Si : Al \leq 1,67$ mit $c \cong 14 \text{ \AA}$ aus über die Fälle IV, V und VI kontinuierlich zur Ordnung des Anorthits zu gelangen.

V. *Si: Al = 1,29*: Hier bestehen wieder zentrosymmetrische Ordnungsmöglichkeiten mit der Symmetrie $P\bar{1}$.

VI. *Si: Al = 1,13*: Ähnlich wie bei IV sind nur Ordnungen der Symmetrie $P1$ denkbar.

VII. *Anorthit*: Mit der — übrigens auch experimentell festgestellten — Symmetrie $P\bar{1}$ ergeben sich zwei gleichwertige (komplementäre) Ordnungsstrukturen, in denen Al entweder die Lagen $A_1, A'_1, A_2, A'_2, B_1^c, B_1'', B_2^c, B_2'', a_1^c, a_1'', a_2^c, a_2'', b_1, b_1', b_2, b_2'$, oder gerade die anderen 16 Lagen der Zelle besetzt; niedrigersymmetrische Möglichkeiten existieren nicht.

Zusammenfassend können die Unstetigkeiten zwischen den Ordnungstypen Ab, *Si: Al = 1,67* und An durch die Beziehungen zwischen möglichen Al-Lagen gemäss Tab. 3 veranschaulicht werden.

Tabelle 3. *Typische Al-Lagen für Ab, Si:Al = 1,67 und An*

	A_1	A_2	B_1	B_2	A_1^c	A_2^c	B_1^c	B_2^c	a_1	a_2	b_1	b_2	a_1^c	a_2^c	b_1^c	b_2^c
	A'_1	A'_2	B'_1	B'_2	A''_1	A''_2	B''_1	B''_2	a'_1	a'_2	b'_1	b'_2	a''_1	a''_2	b''_1	b''_2
Ab			+				+									
1,67	+	+					+		+	+						+
An	+	+					+	+			+	+	+	+		

4. DISKUSSION

Die gewonnene Übersicht der denkbaren Ordnungsstrukturen gestattet nun, für den Gitterkonstanten-Verlauf der „Tief“-Plagioklase einige Erklärungsmöglichkeiten vorzuschlagen. In Abhängigkeit vom *Si: Al*-Verhältnis (von 3,0 für Ab bis 1,0 für An) haben BAMBAUER et al. (1967) folgende Unstetigkeiten festgestellt:

- ca. 2,95 bis ca. 2,42 Peristerit-Mischungslücke
- ca. 2,0 relativ unscharfer Knick
- 1,67 scharfer Knick
- ca. 1,25 relativ unscharfer Knick

Für diese Tatsachen bieten sich folgende Erklärungsmöglichkeiten an:

- Die erwähnte Unmöglichkeit eines direkten Übergangs von Albit zur $P\bar{1}$ -Ordnung für $Si:Al = 1,67$ lässt eine Mischungslücke erwarten, die praktisch bei Ab beginnen sollte, deren andere Grenze dagegen von der relativen Stabilität der beteiligten Phasen abhängt und sich daher nicht nur auf Grund geometrischer Überlegungen voraussagen lässt; die *Peristerit-Lücke* könnte damit grundsätzlich erklärt werden.
- Der unscharfe *Knick bei etwa 2,0* dürfte die (von beiden Seiten her erreichbare) Ordnungsphase 2,20 von der zentrosymmetrischen Ordnungsstruktur 1,67 abgrenzen.
- Die erwähnten vier gleichwertigen Ordnungstypen bei 1,67 könnten vielleicht — durch "out of step"-Domänenbildung — eine Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten Lamellenstrukturen des *Labradorits* abgeben.
- Der scharf ausgeprägte *Knick bei 1,67* dürfte seine Begründung in der Tatsache finden, dass keine weiteren Al eingeführt werden können, ohne entweder die Bedingung (2) zu verletzen, oder die Zelle (durch Verdoppelung der c-Gitterkonstante) zu vergrößern; in den Fig. 1b) und 2 kommt diese auf den Anorthit hinzielende Möglichkeit durch den Wegfall gewisser (die Al-Belegung einschränkender) Würfel-flächen-Diagonalen zum Ausdruck.
- Der *Knick bei etwa 1,25* wird wohl mit dem Ordnungszustand 1,29 übereinstimmen, wogegen die nicht-zentrosymmetrischen Ordnungsmöglichkeiten 1,46 und 1,13 sich nicht auszuwirken scheinen.

5. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die vorgeschlagenen Erklärungsversuche können keine absolute Gültigkeit beanspruchen, da an sich auch die Verteilung der Na- und Ca-Ionen zu berücksichtigen wäre; immerhin darf aus Raumbeanspruchungs- und Ladungsverteilungs-Gründen als wahrscheinlich angenommen werden, dass deren mögliche Ordnungszustände irgendwie mit den Ordnungsstrukturen der Si-Al-Verteilung gekoppelt sein müssten, so dass sich das theoretische Bild darum nicht wesentlich ändern sollte. Dagegen mag die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis gelegentlich etwas darunter leiden, dass auch bei korrekter stöchiometrischer Zusammensetzung der „Tief“-Plagioklase der ideale Ordnungszustand bei weitem nicht immer erreicht zu sein braucht.

Jedenfalls könnten die erhaltenen Ergebnisse einige experimentelle Überprüfungen anregen: insbesondere sollte versucht werden, an möglichst geordneten Proben mit den Si:Al-Verhältnissen 2,20, 1,46 und 1,13, etwa anhand des piezoelektrischen Effekts, den Nachweis der Nicht-Zentrosymmetrie zu erbringen.

Der Verfasser dankt Herrn PD Dr. E. Eberhard für anregende Diskussionen.

LITERATUR

- BAMBAUER, H. U., CORLETT, M., EBERHARD, E. und VISWANATHAN, K.: Schweiz. Min. Petr. Mitt. 47/1, 333—349.
- LAVES, F.: Z. Krist. 113 (1960) 265; dort weitere Literaturhinweise.
- TAYLOR, W. H., in: Sir L. BRAGG und G. F. CLARINGBULL, Crystal Structures of Minerals, London 1965 (Bell); dort weitere Literaturhinweise.

Manuskript eingegangen am 15. Juli 1966.