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

Band: 52 (1972)

Heft: 2

Artikel: Das Entmischungsverhalten der Peristerite : Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung mittels Photoemissions-Elektronenmikroskop und Sekundärionen-Mikroanalysator

Autor: Weber, Lothar

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-40608

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Das Entmischungsverhalten der Peristerite

Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung mittels Photoemissions-Elektronenmikroskop und Sekundärionen-Mikroanalysator

Von *Lothar Weber* (Zürich)*)

Mit 14 Textfiguren

Zusammenfassung

Das Entmischungsverhalten schillernder Peristerite wurde mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (Photo-EEM) und dem Sekundärionen-Mikroanalysator (SIMA) untersucht. Während das Photo-EEM zeigt, dass die Peristerite aus chemisch verschiedenen Lamellen bestehen, die gewellt und miteinander verwachsen sind, lässt der SIMA lamellare Ca-Fluktuationen erkennen.

Durch zusätzliche Untersuchungen wurden die Aussagemöglichkeiten beider Instrumente bezüglich der Feldspatentmischungen erprobt. Beide Methoden bieten wesentlich neue Informationen wegen ihrer gesteigerten Tiefenauflösung ($\leqq 100$ Å).

Verschiedene Entmischungsmodelle werden anhand der erhaltenen Resultate diskutiert.

Abstract

The unmixing behaviour of peristerites with blue Schiller was investigated by means of a photoemission electron microscope (Photo-EEM) and an ion-microanalyzer. The Photo-EEM shows that peristerites consist of wavy lamellae of different chemical character which are partly grown together while the ion-microanalyzer shows lamellar Ca-fluctuations.

By additional investigations the possibilities of both methods were evaluated for the investigation of feldspar unmixing phenomena. Both methods offer essentially new information because of their increased resolution with regard to the depth ($\leqq 100$ Å).

Different exsolution models are discussed in the light of the new results.

---

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

1. EINLEITUNG

Die Peristerite sind inhomogene, saure Tief-Plagioklase chemischer Pauschalzusammensetzungen von $An_{\sim 0}$ bis $An_{\sim 25-30}$. Dabei bedeuten An_0 = Albit ($Na_4Al_4Si_{12}O_{32}$), An_{100} = Anorthit ($Ca_4Al_8Si_8O_{32}$) und entsprechend An_{25} = Oligoklas ($CaNa_3Al_5Si_{11}O_{32}$).

Im Bereich $An_{\sim 0}$ bis $An_{\sim 17}$ können die Peristerite im reflektierten Licht bläulich schillern (Bøggild, 1924), wobei die Schillerebenen || $(0\bar{8}1)$ liegen und röntgenographisch zwei reziproke Gitter erkennbar sind (Laves, 1954, Gay und Smith, 1955, Ribbe, 1960, Brown, 1960, Viswanathan und Eberhard, 1968). Der Zusammenhang zwischen diesen Beobachtungen ergibt sich im Elektronenmikroskop (Fleet und Ribbe, 1966), wo zwei verschiedene Lamellenarten sichtbar sind mit Periodizitäten von 1500–2000 Å, die durch selektive Bragg-Reflexion den farbigen Schiller verursachen und denen die beiden reziproken Gitter im Diffraktionsbild zuzuordnen sind. Die beiden Gitter besitzen je direkte und reziproke Winkel, welche denen etwa eines Albites (tief) –I und eines Oligoklases (tief) $An_{\sim 25}$–II entsprechen (Laves und Weber, 1971). Korekawa, Nissen und Philipp (1970) zeigten, dass auch die scheinbar homogenen Peristerite im Bereich $An_{\gtrsim 17}$ aus zwei solchen Gittern bestehen im Sinne einer Überstruktur || b mit $4 \times b_{I} + 6 \times b_{II}$. Offenbar können solche Peristerite aber auch im chemischen Bereich $An_{\lesssim 17}$ auftreten (Nissen und Korekawa, mündl. Mitteilung).

Auf Grund dieser Befunde wurde angenommen, dass es sich bei den Peristeriten um eine Entmischung handelt in zwei «Phasen»[1]) I und II ($An_{\sim 0}$ und $An_{\sim 25}$), ohne jedoch den chemischen Unterschied beider Phasen bisher direkt nachweisen zu können. Denn die bislang bekannten Analysengeräte (z. B. Mikrosonde) reichten bezüglich des lateralen Auflösungsvermögens und der Tiefe des Anregungsbereiches an die röntgenographisch und elektronenmikroskopisch homogenen Lamellenbereiche von ca. 1000 Å nicht heran.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einsatz zweier neuerer Geräte zur Untersuchung entmischter Feldspäte berichtet: Das Photoemissions-Elektronenmikroskop (Metioskop) KE 3 (Firma BALZERS AG, Liechtenstein) und der Sekundärionen-Mikroanalysator (Sima) (Firma CAMECA, Paris).

Ziel der Untersuchung war es, die Möglichkeit dieser Geräte zur Anwendung auf das Problem der feinen Entmischungssysteme der Feldspäte zu erproben. Speziell sollte dabei die Frage nach der chemischen Charakterisierung der Peristerit-Texturen beantwortet werden.

---

[1]) Der Begriff «Phase» bedeutet hier keine thermodynamische Aussage, sondern soll nur den chemischen Unterschied beider Materialien anzeigen.

2. PHOTOELEKTRONEN-EMISSION
(In Zusammenarbeit mit der Firma BALZERS AG[2])

a) Allgemeine Methodik

Eine Möglichkeit zur elektronenmikroskopischen Direktabbildung von Oberflächen stellt die Methode der durch Photonen ausgelösten Elektronenemission dar. Das geometrische Prinzip des Photoemissions-Elektronenmikroskops (Photo-EEM) ähnelt demjenigen eines Auflichtmikroskops, der Strahlengang ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Bei dieser Methode wird UV-Licht aus Hochdruckquecksilberlampen auf die angeschliffene und polierte Probenoberfläche fokussiert. Diese emittiert infolge des äusseren Photoeffekts Elektronen, deren kinetische Energie nach dem EINSTEINschen Gesetz $\frac{m}{2}v^2 = h\nu - A$ beträgt, wobei m = Masse eines Elektrons, h = PLANCKsches Wirkungsquantum, ν = Frequenz des UV-Lichts, v = Geschwindigkeit der ausgetretenen Elektronen, A = Austrittsarbeit für die Elektronen bedeutet.

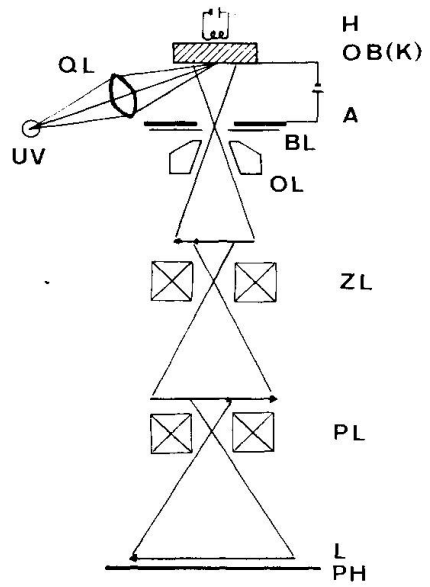


Fig. 1. Strahlengang des Photoemissions-Elektronenmikroskops (nach WEGMANN, 1970). H = Heiztisch, OB(K) = Objekt als Kathode, UV = Quelle des UV-Lichts, QL = Quarzlinse, A = Anode, BL = Blende, OL = Objektivlinse, ZL = Zwischenlinse, PL = Projektivlinse, L = Leuchtschirm, PH = Photoplatte. Die durch den äusseren Photoeffekt ausgelösten Elektronen werden durch ein starkes elektrisches Feld zwischen Objektoberfläche und Anode beschleunigt und gelangen durch die Anodenblende in ein dreistufiges Elektronenmikroskop. Das vergrösserte Emissionsbild wird auf dem Leuchtschirm sichtbar oder kann auf der Photoplatte aufgenommen werden.

Die Ausbeute an Elektronen, die von einer Stelle der Objektoberfläche herrühren, ist nach Überschreiten einer Schwellenenergie $h\nu = A$ abhängig von der Quantenenergie des eingestrahlten UV-Lichts. Fig. 2 zeigt als Beispiel Ausbeutekurven (I) in Abhängigkeit der Energie $h\nu$ der UV-Strahlung für drei verschiedene Festkörper (1), (2) und (3). Für eine bestimmte Energie der UV-Strahlung $h\nu_{uv}$ ist die Intensität der Elektronenemission des Festkörpers (1) am grössten, während diejenige von (2) schwächer ist und (3) gar nicht

[2]) Dr. L. Wegmann, dipl. Metallogr. E. Grauer-Carstensen, Firma BALZERS AG, CH-9477 Trübbach.

emittiert, da $h\nu_{uv} < A_3$. Entsprechend wird nach der photographischen Abbildung der stärker emittierende Festkörper im Positiv heller erscheinen als derjenige mit schwächerer Emission.

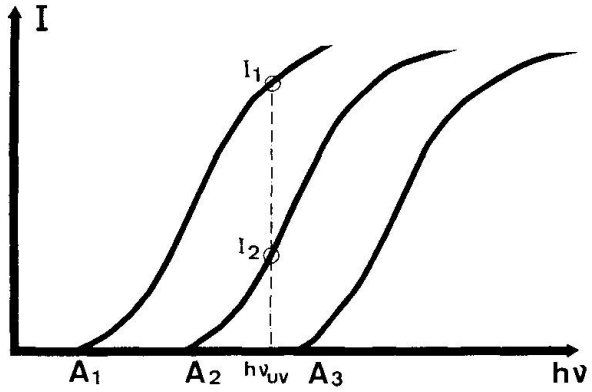


Fig. 2. Schematische Darstellung von Ausbeutekurven (I) der Photoelektronenemission in Abhängigkeit der Einstrahlungsenergie $h\nu$, für drei verschiedene Festkörper mit den Austrittsarbeiten A_1, A_2, A_3 (nach WEGMANN, 1970). Für eine bestimmte Wellenlänge des UV-Lichts mit $h\nu_{uv}$ ist $I_1 > I_2$, $I_3 = 0$.

Die Austrittsarbeit A, die Differenz zwischen dem Wert des chemischen Potentials des Elektronensystems in einem festen Körper und der totalen Energie eines ruhenden Elektrons im Vakuum, ist abhängig von chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur des Objekts. Dieser Zusammenhang hat zur Folge, dass man im Photo-EEM verschiedene Kontrastarten unterscheiden kann:

— *Materialkontrast:* verschiedene chemische Zusammensetzungen der Materialien; oder gleiche chemische Zusammensetzung, aber verschiedene strukturelle Eigenschaften (Polymorphie) eines Stoffes.
— *Orientierungskontrast:* gleiche chemische und strukturelle Beschaffenheit des Objekts, aber verschiedene kristallographische Orientierung unterschiedlicher Oberflächenbereiche, von denen die Photoelektronen emittiert werden.
— *Topographischer Kontrast:* Relief-Effekt der Probenoberfläche, z. B. Spalten, Löcher usw.

Materialkontrast

Die Photoelektronenemission reagiert auf geringe Unterschiede der Austrittsarbeit verschiedener Substanzen sehr empfindlich, vorausgesetzt, dass $(h\nu - A)$ nicht zu gross ist. Denn zum einen muss der Sättigungsbereich der Ausbeutekurven vermieden werden, zum anderen soll die Wellenlängenverteilung der emittierten Elektronen, die abhängig ist von der kinetischen Energie, schmal sein, um hohe optische Auflösung und Vermeidung chromatischer Fehler zu erreichen. Die maximale laterale Auflösung liegt beim Photo-EEM bei 150–300 Å; die Tiefe, aus der die emittierten Elektronen stammen, beträgt höchstens ca. 100 Å.

Die Austrittsarbeiten liegen für die meisten gut bekannten Metalle, Legierungen und Oxide bei ca. 4–5 eV, diejenigen von Isolatoren, wie z. B. den

Feldspäten, sind weit weniger bekannt. Da die UV-Quecksilberlampen einige sehr intensive Spektralbanden bei 4–5 eV besitzen, ist die obige Bedingung $h\nu \gtrsim A$ erfüllt.

Inwieweit die Austrittsarbeiten echte Konsequenzen der Energiebänderverhältnisse der Festkörper sind, bzw. inwieweit die spezifische Oberflächenbelegung von Fremdionen eine entscheidende Rolle spielt, ist noch nicht generell geklärt. Bei reproduzierbaren Aufnahmebedingungen jedoch sind die relativen Emissionsunterschiede und entsprechenden Bildkontraste verschiedener Materialien qualitativ gleich.

Orientierungskontrast

Die Erscheinungen des Orientierungskontrastes entstehen dadurch, dass die Elektronenausbeute abhängig ist von der kristallographischen Orientierung der untersuchten Objektoberfläche. Der Kontrast tritt im Prinzip dann auf, wenn $h\nu \approx A$ ist, d. h. wenn die geringen Unterschiede der Austrittsarbeiten für verschiedene Flächen (hkl) mit verschiedenem Netzebenenabstand d_{hkl} zur Wirkung gelangen, denn die Energiezustände der Elektronen im Kristall ändern sich mit dem Netzebenenabstand. Es werden also z. B. Zwillingsbildungen oder verschiedene Körnerorientierungen der gleichen Phase usw. sichtbar. Eine exakte Theorie für die Entstehung des Orientierungskontrastes besteht bisher nicht. Experimentell hat sich bisher ergeben, dass kubische Metalle ausgeprägten Orientierungskontrast zeigen, niedrigsymmetrische Substanzen dagegen nur sehr schwachen Kontrast.

Topographischer Kontrast

Der topographische Kontrast entsteht durch wechselnde Neigung einzelner Oberflächenbereiche zur optischen Achse des Photo-EEM, z. B. bei Spaltrissen, Löchern, Schleifspuren auf der Probenoberfläche. Solche Reliefbildungen werden beim Photo-EEM meist zu vermeiden gesucht, da sie eine starke lokale Verzerrung des elektrischen Feldes an der Probenoberfläche hervorrufen.

Kontamination und elektrische Leitfähigkeit des Objekts

Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor bei der Untersuchung ist die Belegung der Probenoberfläche mit Fremdatomen, die «Kontamination». Da diese Kontaminationsschichten die Elektronenemission stören, unterbinden oder zur Verfälschung der Kontrastverhältnisse führen können, müssen sie weitgehend vermieden werden. Dies geschieht durch Anlegen eines Hochvakuums (ca. 10^{-7}–10^{-8} Torr), Reinigung der Oberfläche mittels kurzen Ionenbombardements (Ar^+-Ionen) und Aufheizen der Probe auf $\gtrsim 250°$ C. Die Untersuchung von Isolatoren bringt wegen der Aufladung der Probenoberfläche zusätzliche Schwierigkeiten. Durch Erhöhung der Probentemperatur

und Ionenbeschuss kann die Oberfläche kurzzeitig leitend gemacht werden. Dadurch kann auf die früher übliche Bedampfung (Kohle, ca. 30 Å) verzichtet und damit der Kontrast gesteigert werden.

Für detailliertere Ausführungen zur allgemeinen Methodik vgl. L. WEGMANN, 1969a, b, c; 1970.

b) Spezielle Angaben zu den Photo-EEM-Untersuchungen

Probenauswahl

1. Zum ersten, allgemeineren Studium von Materialunterschieden bei Feldspatentmischungen wurde zunächst ein Mikroklin-Perthit (L_{35}, Ravensthorpe, Australien) untersucht, der Entmischungen von $NaAlSi_3O_8$ (Albit) und $KAlSi_3O_8$ (Mikroklin) röntgenographisch und optisch erkennen lässt. (LAVES und SOLDATOS, 1963, Ref. Nr. S 488). Die Probe zeigt die Albitkörper als Aderperthite (ca. 30 μ Breite) und Filmperthite in mikro- bis kryptoperthitischer Grösse ($\lesssim 1$ μ Breite), inmitten der Mikroklin-Grundmasse. Die chemisch verschiedenen Komponenten sind also schon morphologisch unterscheidbar.

2. Weiterhin wurde an verzwillingtem Andesin aus einem Anorthosit (L_{34}, chemisch homogen, $An_{46,5}$, unbekannter Fundort) untersucht, unter welchen experimentellen Bedingungen an den Feldspäten Zwillingsbildungen, d. h. Orientierungskontraste sichtbar gemacht werden können. Im Vergleich mit den Peristerituntersuchungen sollte entschieden werden, ob es sich dort um echte Materialkontraste handelt.

3. An zwei Peristerit-Proben (L_4, Seiland, Norwegen, $An_{7,2}$ und L_9, Perth, $An_{8,4}$, beide blau schillernd) wurde speziell untersucht, ob und in welcher Form der Peristerit Materialkontraste zeigt, welche auf chemische Inhomogenität deuten. Der Peristerit L_9 wurde mit optischen und röntgenographischen Methoden genau justiert und hernach so angeschliffen, dass die Schillerebenen sehr flach (1–2°) und damit entsprechend vergrössert aus der Probenoberfläche austreten (vgl. Fig. 3). Bei der Probe L_4 war der Winkel zwischen Schillerebenen und Anschnittflächen mit 15–20° steiler.

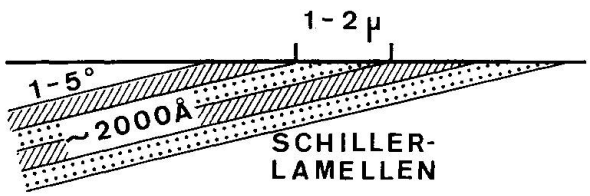


Fig. 3. Präparation des blau schillernden Peristerits L_9 (Perth, $An_{8,4}$) für die Untersuchungen im Photo-EEM und im Sekundärionen-Mikroanalysator (SIMA). Die Schiller-(Entmischungs-)Lamellen sind schräg angeschliffen, wodurch ihre Breite von ~1000 Å auf 1–2 μ vergrössert erscheint.

Allgemeine Probenpräparation und Aufnahmetechnik

Von den zur Untersuchung gelangenden Feldspatproben wurden runde Scheibchen von 7–7,5 mm Durchmesser und 1–2 mm Dicke geschnitten. Diese

Präparate passen in einen Probenhalter, der das Aufheizen der Proben im Photo-EEM bis 1200° C gestattet. Die Proben wurden sorgfältig geschliffen und poliert, um Kratzspuren möglichst zu vermeiden.

Die Untersuchungen der Proben im Photo-EEM wurden im Hochvakuum (10^{-7}–10^{-8} Torr, beim Auftreten von Entgasungen der Probe teils nur $\sim 10^{-4}$ Torr), bei Temperaturen um 400° C durchgeführt.

Die Bildschärfe für die Aufnahme kleiner Kontrastbereiche bei den Peristeriten konnte nicht immer direkt, sondern meist nur indirekt anhand grösserer Oberflächenbereiche (z. B. unregelmässiger K-Feldspatausscheidungen) reguliert werden. Vor der eigentlichen Aufnahme (Belichtungszeit ca. 30 sec.) wurde die Probenoberfläche einem kurzen Ionenbombardement (Ar^+, 15–20 sec., ca. 5 kV) ausgesetzt.

c) Ergebnisse

Fig. 5 zeigt ein Übersichtsbild des Mikroklin-Perthits, L_{35}, wie es ähnlich auch von optischen Untersuchungen her bekannt ist. Laves und Soldatos (1963) nahmen von solchem Material an, dass es die Erstausscheidung des Na-Feldspats aus dem ursprünglichen Na/K-Feldspat-Mischkristall infolge Abkühlung darstellt. Der Probenanschnitt verläuft etwa parallel der $(0\bar{1}0)$-Ebene. In der Mitte des Bildes ist ein grösserer Albitkörper als Aderperthit sichtbar (A), der sich in Richtung [001] erstreckt, ebenso einige kleinere Albitkörper (B). Die feineren Filmperthite (C) liegen etwa parallel $(\bar{6}01)$, bzw. erstrecken sich in die Richtung [106], welche mit der a-Achse einen Winkel von 105–110° einschliesst. Diese im Anschnitt spindelförmigen Albitkörper haben somit die gleiche Lage, wie sie auch für die Schiller-Lamellen von K/Na-Feldspäten («Mondsteinen») eingemessen wurden (Fleet und Ribbe, 1963). Schräg zur Entmischungstextur verlaufen parallel [100] die Spaltrisse (001), (D).

Anhand von Fig. 5 wird deutlich, dass der K-Feldspat eine stärkere Elektronenemission zeigt, also heller ist, als der Na-Feldspat. Die ausgeschiedenen Albitkörper sind von einem hellen Rand umgeben, so dass der Matrixbereich ihrer unmittelbaren Umgebung K-reicher, bzw. Na-ärmer erscheint als der übrige Bereich der Mikroklin-Matrix. Weiterhin ist zu erkennen, dass topographische Kontraste (vgl. Spalte D) von den Materialkontrasten deutlich unterscheidbar sind. In Fig. 6 ist ein vergrösserter Probenausschnitt mit spindelförmigen, kryptoperthitischen Na-Feldspäten in der Mikroklin-Matrix sichtbar, welche scharfe Phasengrenzen zeigen. Auf die Möglichkeit, dass sich solche scharf abgegrenzten Phasenbereiche aus ursprünglich diffusen Na-Feldspatanreicherungen gebildet haben, weisen andere Probenbereiche hin, wo sowohl Albitkörper mit scharfen Grenzen als auch solche mit diffusem Charakter erkennbar sind (Fig. 7).

In Fig. 8a wird die Photo-EEM-Aufnahme eines Plagioklaskorns mit Zwillingsbildung gezeigt (175fache Vergrösserung). Die erkennbaren Konturen

entsprechen also einem Orientierungskontrast. In Fig. 8b ist zur Kontrolle die gleiche Probenstelle im Durchlicht-Polarisationsmikroskop aufgenommen. (Der Dünnschliff wurde nach den Photo-EEM-Aufnahmen angefertigt.) Der Orientierungskontrast der Feldspat-Zwillinge im Photo-EEM ist sehr gering; er kann nur sichtbar gemacht werden, wenn die Eingangsblende ausserordentlich genau justiert ist, so dass nur die achsennahen Strahlen zur Bildentstehung beitragen. Schon bei geringer Dejustierung der Blende ist kein Kontrast mehr erkennbar, da dann auch Randstrahlen mit grösserer Neigung gegen die zentrale Mikroskopachse zur Abbildung gelangen, welche den Kontrast «verschleiern». – Der gleiche Effekt der Kontrast-Reduktion tritt auch bei höherer Vergrösserung (d. h. höherer Apertur des Objektivs) ein. Der Kontrast ist bei ca. 1000facher Vergrösserung nur noch schwach und dürfte bei noch höheren Vergrösserungen praktisch verschwinden. Damit steht fest, dass die mit starker Vergrösserung (1700–2000fach) erhaltenen Peristerit-Aufnahmen keine Orientierungskontraste, sondern nur Materialkontraste zeigen können.

Fig. 9 zeigt die Photoelektronen-mikroskopische Oberflächenabbildung des blau schillernden Peristerits L_9, $An_{8,4}$. Auf Grund der Resultate der Vorstudien handelt es sich hier mit Sicherheit um Materialkontraste infolge chemischer Unterschiede. Die stärker emittierende Phase (hell) hat eine Lamellenbreite von ½ bis ⅓ derjenigen der dunkleren Phase. Dies stimmt überein mit den Breiteverhältnissen, die Fleet und Ribbe (1966) an Peristeriten vergleichbarer chemischer Pauschalzusammensetzung ($An_{7,6}$) im Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop fanden, und wo sie zeigten, dass die schmaleren Lamellen von einer Oligoklasphase ($An_{\sim 25}$) gebildet werden. Auf Grund dieser Übereinstimmung kann man die im Photo-EEM sichtbare stärker emittierende (helle) Phase einem Oligoklas $An_{\sim 25}$ und die weniger stark emittierende (dunkle) einer Albitphase $An_{\sim 0}$ zuordnen. Beide Phasen bilden teils inselartig isolierte, teils miteinander verwachsene Lamellen. Eine solche Verwachsungsart deutet auf gleichzeitige Bildung beider Phasen, da nicht zwischen «Grundmasse» und «Einsprengling» unterschieden werden kann. Weiterhin ist beachtenswert, dass die Lamellen in sich homogen erscheinen und gegeneinander klare und z. T. recht geradlinige Phasengrenzen bilden. Auch weitere Studien am Peristerit L_4 ($An_{7,2}$) mit steileren Anschnittwinkeln von 15–20° zeigten immer wieder relativ geradlinigen Verlauf und deutliche Abgrenzung beider Phasen.

Die vorliegende Studie sollte zeigen, dass die Photoemissions-Elektronenmikroskopie eine empfindliche Methode zum Nachweis von chemischen Materialunterschieden an polierten Feldspatoberflächen darstellt. Zwar bietet das Photo-EEM noch keine qualitative oder quantitative Analyse, und die Quantifizierbarkeit der Materialkonzentrationen auf Grund der Emissionsstärke ist nicht ohne weiteres möglich. Doch wegen seiner hohen Flächen- und Tiefenauflösung liefert das Photo-EEM bei der Untersuchung sehr kleiner Flächenbereiche wesentliche Informationen. Insbesondere konnte gezeigt werden,

dass die Peristerite lamellar aus zwei Phasen verschiedener chemischer Zusammensetzung aufgebaut sind. Unter «lamellar» sei in diesem Zusammenhang nicht eine streng parallele Anordnung, sondern vielmehr eine statistisch periodische Abfolge der beiden entmischten Phasen verstanden.

3. SEKUNDÄRIONEN-MIKROANALYSE

(In Zusammenarbeit mit der Firma CAMECA[3])

a) Allgemeine Methodik

Eine neuere Möglichkeit zur Abbildung der Verteilung einzelner chemischer Komponenten eines Objekts auf dessen Oberfläche stellt das Prinzip des Sekundärionen-Mikroanalysators (SIMA) dar. Dieser wurde zuerst von CASTAING und SLODZIAN (1962, 1965) beschrieben und später von der Firma CAMECA, Paris, in Zusammenarbeit mit ihnen weiterentwickelt.

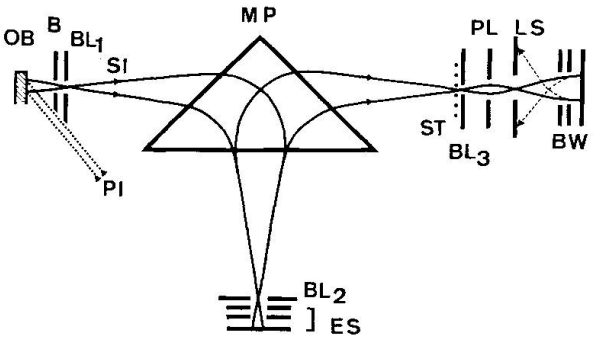


Fig. 4. Strahlengang des Sekundärionen-Mikroanalysators (SIMA) d. Firma CAMECA (Paris). Nähere Erklärung im Text.

Im SIMA (vgl. Fig. 4) fallen positive Primärionen (PI) mit einer Energie von ca. 10 keV auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe (Objekt, OB) und schlagen dort Sekundärionen (SI) oder ionisierte Atomgruppen heraus. Diese werden durch eine Potentialdifferenz von 5 kV in einer Immersionslinse (B) beschleunigt und zu einem Strahl fokussiert, der ein Bild sämtlicher Ionen von der Probenoberfläche erzeugt. Eine Aperturblende BL_1 im Brennpunkt der Linse B eliminiert die sekundären Ionen mit zu grosser lateraler Energie. In einem magnetischen Umlenkfeld (Magnetisches Prisma, MP) werden dann Ionen mit gleichem Masse-Ladungsverhältnis m/e gebündelt, so dass das Gesamtbild in Einzelbilder bestimmter Ionen zerlegt wird. Nach der Ablenkung im Magnetfeld und der Wahl der gewünschten Sekundärionen mit bestimmtem Impuls mittels der Blende BL_2 gelangt der Strahl auf einen elektrostatischen Spiegel (ES), der nur Ionen bis zu einer maximalen Energie entsprechend der Potentialdifferenz zwischen Probenoberfläche und «Kathode» des ES reflektiert und eine Energiefilterung bewirkt, welche die chromatische Abberration der Abbildung klein hält. Nach einer zweiten magnetischen Ablenkung wird

[3]) Dr. Ph. Basseville, Fa. CAMECA, F-92 Courbevoie, 103 boulevard St-Denis.

der Ionenstrahl mit Hilfe eines Stigmators (ST) und der Projektionslinse (PL) zu einem stigmatischen und chromatischen Ionenbild fokussiert. Im Brennpunkt der Projektionslinse ist ein Bildwandler (BW) justiert, und die von diesem emittierten Elektronen geben ein beobachtbares Bild auf dem Fluoreszenzschirm (LS) oder einer Photoplatte.

Die Untersuchung des Objekts zerstört dessen Oberfläche. Die Zahl der zur Abbildung gelangenden Teilchen ist geringer als die derjenigen, welche die Oberfläche ungenützt verlassen. Dieses Verhältnis ist mitentscheidend für die Auflösungsgrenze, da eine minimale Ionendichte erreicht, d. h. also eine gewisse Oberflächenschicht abgetragen werden muss, um ein brauchbares Bild zu erhalten. Durch den Primärionenstrahl wird dabei ein Probenbereich von 180–200 μ Durchmesser erfasst. Die Auflösungsgrenze im Zentrum der Abbildung beträgt 1–2 μ, die Tiefe, aus der die Sekundärionen stammen, jedoch nur 50–100 Å. Der Sekundärionen-Mikroanalysator ist somit sehr geeignet für qualitative Flächenanalysen und soll im folgenden auf die Untersuchung der Entmischungstexturen des Peristerit-Feldspats angewendet werden. (Nähere Ausführungen zur allgemeinen Methodik des SIMA, vgl. Dokumentationen der Fa. CAMECA.)

b) Spezielle Angaben zu den SIMA-Untersuchungen

1. Zum ersten Studium von Feldspat-Entmischungen diente wiederum ein perthitisch entmischter K/Na-Feldspat (L_{15}, Fundort unbekannt). Bei einer Voruntersuchung zeigten Mikrosonde-Profile drei Phasen:

a) $Or_{96,4}Ab_{4,1}An_{0,0}$ fast reiner K-Feldspat,

b) $Or_{2,5}Ab_{96,0}An_{1,5}$ fast reiner Na-Feldspat

c) $Or_{65,3}Ab_{34,0}An_{1,1}$ eine Zwischenphase, die im Kristall zwischen den beiden reinen K- und Na-Feldspatphasen liegt.

2. Als zweite Probe wurde ein optisches Interferenzfilter verwendet, welches aus einer Glasplatte mit mehreren aufgedampften Schichten von CaF_2 und ZnO bestand. Die Schichten von je ca. 1000 Å Dicke verlaufen exakt parallel. Mit dieser Probe sollte das Tiefen-Auflösungsvermögen des SIMA bei der Untersuchung von Schichttexturen getestet werden.

3. An einem Peristerit, L_9 (Perth), $An_{8,4}$, blau schillernd (vgl. Photo-EEM-Untersuchungen) sollte schliesslich als Hauptziel dessen chemische Inhomogenität bezüglich der Ca/Na-Verteilung näher untersucht werden.

Probenpräparation und Aufnahmetechnik

Die Schnittlage der Oberfläche von Probe (1) war nicht speziell ausgewählt. Bei der Probe (2) wurde die Filter-Oberseite als Probenoberfläche genommen,

parallel der die chemisch verschiedenen Schichten verlaufen. Die Peristeritprobe (3) wurde optisch und röntgenographisch in völlig gleicher Weise justiert und angeschnitten wie diejenige für die Photo-EEM-Untersuchungen (vgl. Fig. 3). Beide Proben stammen vom gleichen Kristall. Nachdem die Oberflächen der Proben sorgfältig geschliffen und poliert waren, wurden sie in runde Probenhalter von 15 mm innerem Durchmesser in eine $Sn_{43}Bi_{57}$-Legierung (Smp. ca. 150° C) eingeschmolzen.

Die Probenoberfläche wurde jeweils zur Verhinderung einer elektrischen Aufladung mit einem Al- oder Au-Netz von ca. 100 μ Maschengrösse und ca. 2 μ Dicke bedampft. Danach wurde unter Vakuum (ca. 5×10^{-8} Torr) durch Beschuss von Primärionen (Ar^+, N^+) an der zu untersuchenden Stelle die Analyse angesetzt. Die Geschwindigkeit, mit der beim Ionenbeschuss die Oberflächenschichten abgetragen werden («sputtering rate»), ist substanzabhängig, beträgt aber im Durchschnitt 10 Å/sec. Die Belichtungszeiten für eine photographische Aufnahme betragen je nach analysiertem Element 0,2 bis 2 sec. Die Bildhelligkeit auf dem Positiv der Filmaufnahme gibt dann qualitativ die Emissionsstärke der einzelnen Oberflächenbereiche bezüglich der analysierten Ionenart wieder.

c) Ergebnisse

Fig. 10a zeigt das Bild der Na-Verteilung in der Oberfläche der Perthitprobe (1). Sie entspricht perthitischen Entmischungskörpern von Albit in einer K-Feldspat-Grundmasse. Fig. 10b gibt die entsprechende K-Verteilung des gleichen Probenbereichs wieder. Die beiden Verteilungen sind zueinander komplementär, jedoch sind nur die Kerngebiete der Na-reichen Entmischungskörper völlig K-frei, in ihren Randgebieten wird sowohl Na als auch K registriert. Man kann daraus qualitativ auf drei chemisch unterschiedliche Alkalifeldspatphasen schliessen. Dieser Befund stimmt mit den Mikrosonde-Resultaten (siehe oben) sowie auch mit den Materialkontrasten überein, die sich bei der Photo-EEM-Untersuchung eines ähnlichen Perthits ergeben hatten.

Fig. 11a–c gibt das Beispiel von Momentaufnahmen (je 0,1 sec. Belichtungszeit) beim Ätzen eines Loches in die Oberfläche des optischen Filters (Probe 2), zu welcher etwa 1000 Å dicke, exakt ebene Schichten von CaF_2 und ZnO parallel liegen. Zwischen den Aufnahmen lagen je ca. 100 sec. Ionenätzung. Die Abbildung entspricht dem Projektionsbild des Ätzloches mit den auslaufenden Schichten CaF_2 (A) und ZnO (B). Der Neigungswinkel des Ätzloches gegen die Oberfläche beträgt ca. 0,3° und seine Tiefe 3–4000 Å (Fig. 11c). Die Aufnahmen der Fig. 11 zeigen deutlich, dass der SIMA ein Profil exakt paralleler Schichten von ca. 1000 Å Dicke aufzulösen vermag. Eine Untersuchung der Schillerlamellen von Peristeriten und Labradoriten schlug fehl, was erst anhand der Photo-EEM-Untersuchungen erklärbar wurde: die Schillerlamellen der Feldspäte sind gewellt und miteinander verwachsen, so dass bei einer

Analyse der Schichttextur analog Probe 2 nur Durchschnittsanalysen resultieren.

In Fig. 12 ist die Ca-Verteilung der Oberfläche des gemäss Fig. 3 angeschliffenen Peristerits L_9 sichtbar. Das Aufnahmeverfahren entsprach einer momentanen Direktanalyse der Oberfläche analog der Voruntersuchung am Perthit. Bei dieser Abbildung ist die Grenze des lateralen Auflösungsvermögens von 1–2 μ erreicht. Da die höchstmögliche Apparatevergrösserung für den SIMA bei 100–150× liegt, während sie beim Photo-EEM über 1000× beträgt, ist die erreichbare Endvergrösserung des SIMA gegenüber der des Photo-EEM geringer. Das entsprechende SIMA-Komplementärbild der Na-Verteilung im Peristerit zeigte keinen genügenden Kontrast. Während nämlich die relative Ca-Differenz der beiden Peristeritphasen sehr gross ist, da die Phase $An_{\sim 0}$ fast Ca-frei ist, beträgt der relative Na-Unterschied nur ca. 30%, was für die chemische Auflösung an der geometrischen Auflösungsgrenze des SIMA offenbar nicht genügt.

Eine nähere Betrachtung von Fig. 12 lässt erkennen, dass der Peristerit Ca-reiche Domänen zeigt, die sich lamellar anordnen (helle Bereiche), dann solche, die sehr Ca-arm oder -frei sind (dunkel), und schliesslich andere mit offenbar mittlerem Ca-Gehalt. Es wurden ca. 20% der Probenoberfläche untersucht, und es ergab sich überall ein ähnliches Bild.

Ein Vergleich der Peristerit-Aufnahmen von SIMA und Photo-EEM deutet darauf hin, dass die beiden Methoden nicht die gleichen Informationen liefern: während der SIMA eine inhomogene Ca-Verteilung (Fluktuationen) auch innerhalb der lamellaren Anordnung zeigt, sind die im Photo-EEM erkennbaren beiden Lamellenarten in sich homogen und bilden miteinander klare Phasengrenzen. Nähere Aussagen über diese Diskrepanz sind bisher jedoch noch nicht möglich.

4. DISKUSSION DES ENTMISCHUNGSVERHALTENS DER PERISTERITE

Im Vorangegangenen konnte gezeigt werden, dass die Entmischungstextur der Peristerite folgendermassen beschrieben werden kann:

1. Eine periodisch-lamellare Entmischung zweier Phasen I und II. Die beiden Lamellenarten verlaufen nicht streng parallel, sondern sind miteinander so verwachsen, dass eine gleichzeitige Bildung beider Phasen angenommen werden kann. Dies konnte mittels Photoelektronen-Emission gezeigt werden, wobei der dort sichtbare Materialunterschied nicht näher charakterisiert werden kann.

2. Eine qualitative chemische Charakterisierung ermöglicht hingegen das Bild der Ca-Verteilung des Peristerits, welches mit dem Sekundärionen-Mikroanalysator gewonnen wurde. Es zeigt Ca-Dichtefluktuationen, die eine lamel-

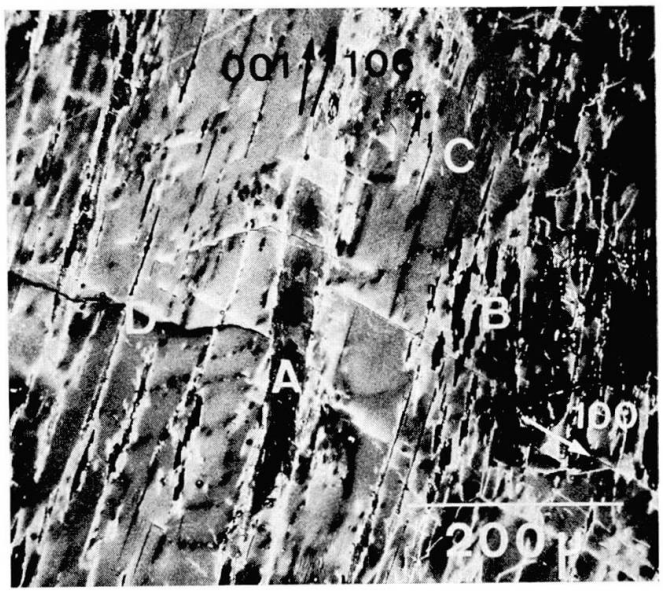


Fig. 5. Mikroklin-Perthitentmischung im Photo-EEM (L_{35}, Ravensthorpe, Australien). Der Probenanschnitt verläuft etwa parallel ($0\bar{1}0$). Dunkel: Na-Feldspat (A, B = Aderperthite, C = Filmperthite). Hellere Grundmasse: K = Feldspat. D = Spaltbarkeit nach (001), in Richtung [100] verlaufend. Angegeben ist auch der Verlauf der Richtungen [001] und [106].

Fig. 6. Mikroklin-Perthit L_{35} (Ravensthorpe, Australien). Spindelförmige kryptoperthitische Na-Feldspatausscheidungen in Richtung [106] im Photo-EEM (vgl. Fig. 5, C). Beachtenswert sind auch die sehr feinen Ausscheidungen (kleine Pfeile).

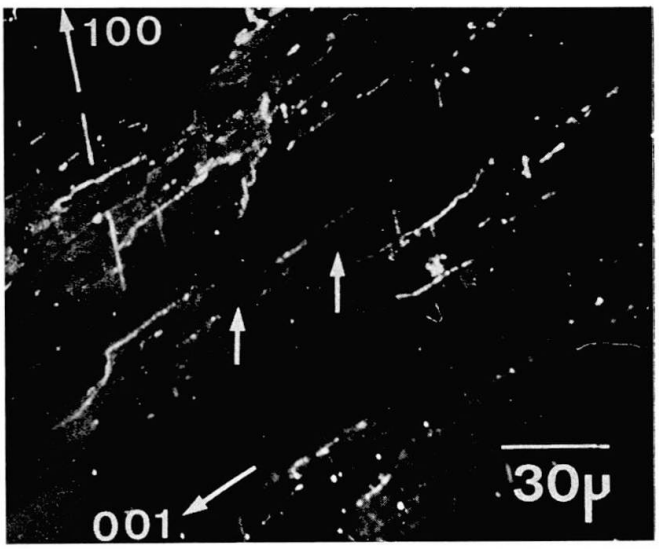


Fig. 7. Mikroklin-Perthit L_{35} (Ravensthorpe, Australien). Photo-EEM-Aufnahme mit längs der [001]-Richtung verlaufenden Aderperthiten, die z. T. unscharfe Phasengrenzen zeigen (kleine Pfeile).

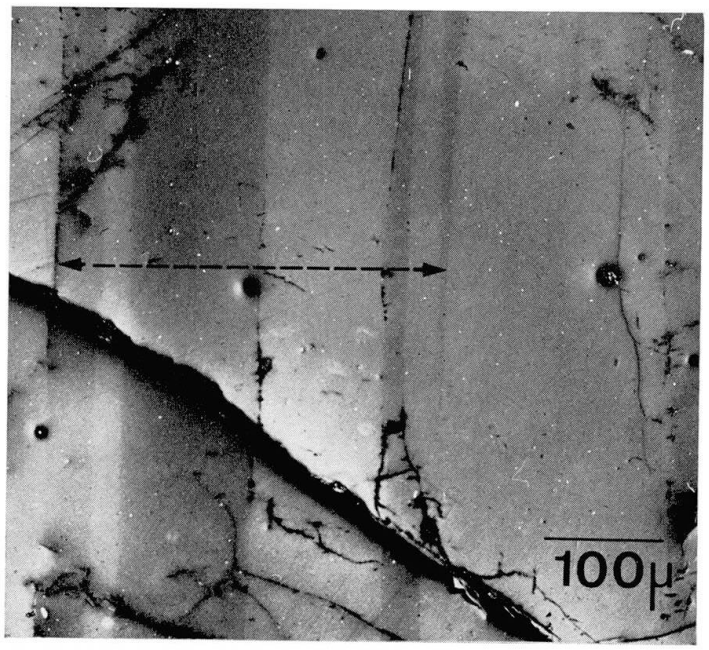


Fig. 8a. Photo-EEM-Aufnahme eines verzwillingten Andesins ($An_{46,5}$) aus einem Anorthosit (L_{34}, Fundort nicht bekannt).

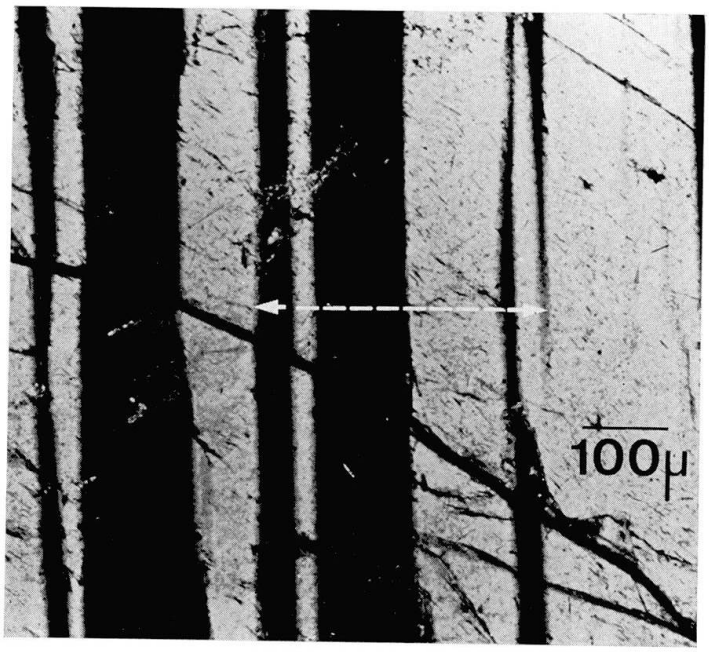


Fig. 8b. Die gleiche Probenstelle im Durchlicht-Polarisationsmikroskop (Nicols gekreuzt). Entsprechende Probenbereiche in beiden Aufnahmen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

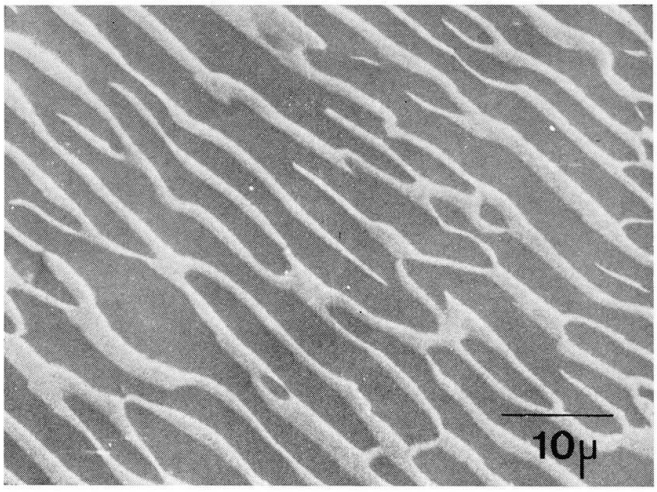


Fig. 9. Photo-EEM-Aufnahme des blau schillernden Peristerits L_9 (Perth, $An_{8,4}$). Hell (starke Elektronenemission): Phase $An_{\sim 25}$; dunkel: Phase $An_{\sim 0}$. Der Anschnittwinkel zwischen Lamellen und Probenoberfläche beträgt ca. 2° (vgl. Fig. 3).

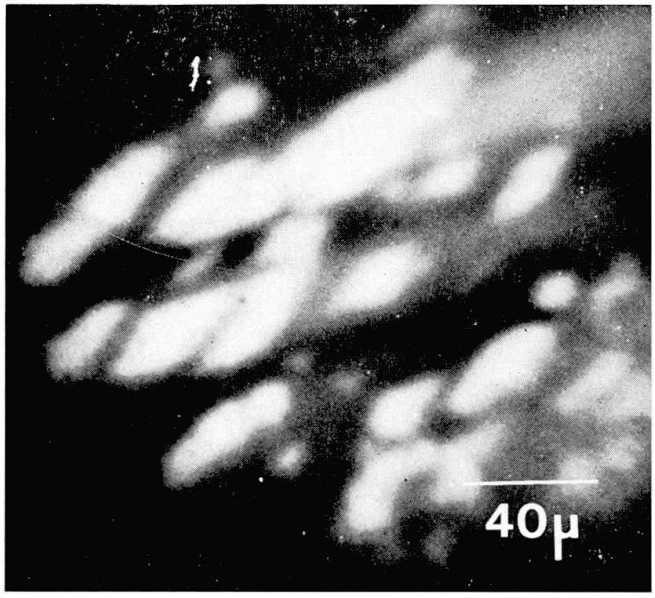
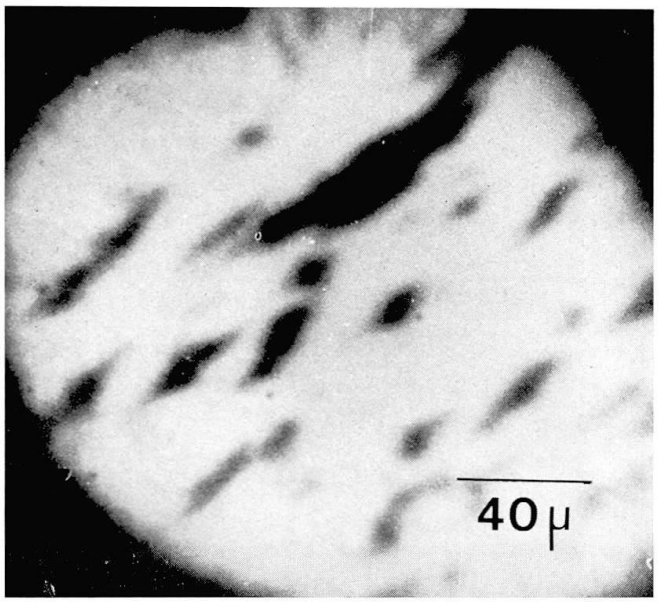
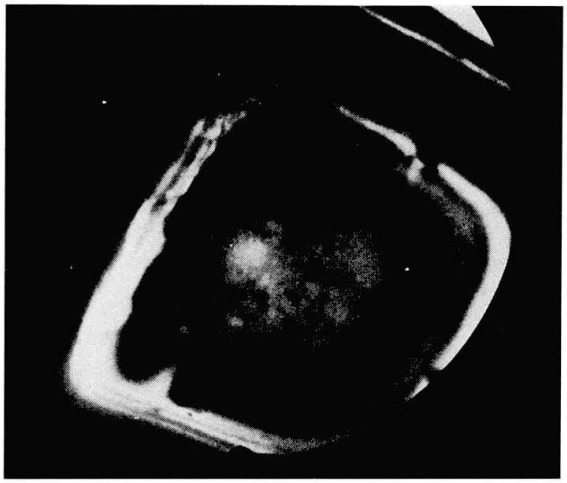


Fig. 10. Perthitenmischung (L_{15}, Fundort unbekannt) im Sekundärionen-Mikroanalysator (SIMA).

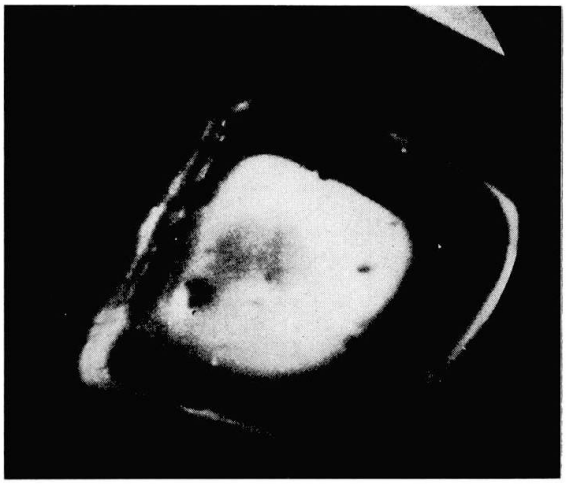
a) Abbildung der Na-Verteilung auf der Probenoberfläche (helle Bereiche).



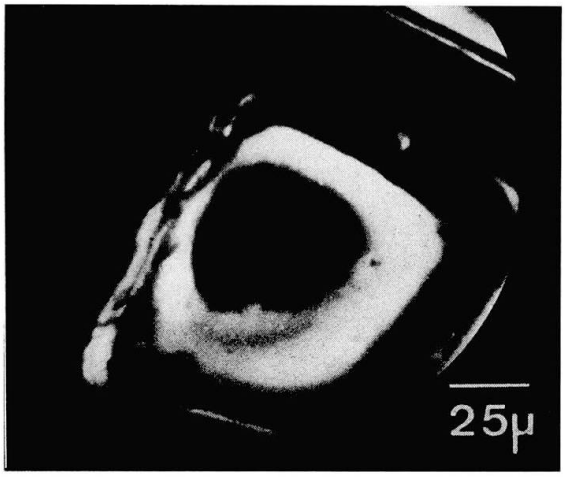
b) Abbildung der K-Verteilung des gleichen Probenbereichs (helle Bereiche).



a)



b)



c)

Fig. 11. Qualitative chemische Analyse mehrerer Schichten von CaF_2 (A) und ZnO (B) eines optischen Interferenzfilters mit dem SIMA beim Ätzen eines Loches in die Probenoberfläche. Registriert wurden die F^--Ionen der CaF_2-(A)-Schichten (helle Bereiche). Die Bilder zeigen (jeweils von aussen nach innen):

a) A-B-(A, beginnend)
b) (A)-B-A
c) (A)-B-A-B

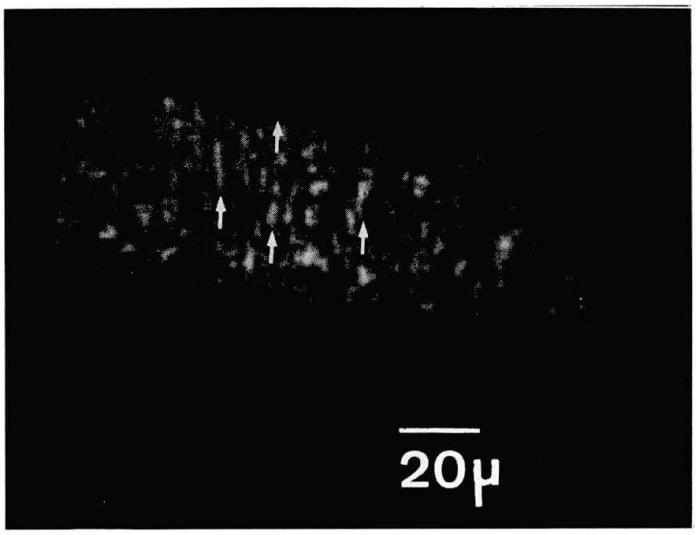


Fig. 12. Abbildung der Ca-Verteilung (helle Bereiche) auf der Oberfläche des Peristerites L_9 (Perth, $An_{8,4}$, blau schillernd) mit dem SIMA. Die Pfeile weisen in die Richtung der von den Ca-Fluktuationen gebildeten Lamellen.

lare Vorzugsrichtung erkennen lassen; jedoch bestehen auch innerhalb der Lamellen einzelne Ca-«clusters».

3. Eine Untersuchung an anderer Stelle (WEBER, 1972) hat ergeben, dass auch nach einem K-Austausch an Peristerit-Einkristallen die Existenz zweier z. T. verzerrter Gerüste mit verschiedenen Si/Al-Verteilungen beobachtet werden konnte, jedoch keine Kationenentmischung nachzuweisen war. Hieraus wurde in Verbindung mit den Untersuchungen dieser Arbeit geschlossen, dass die beiden Phasen I und II viele Grenzbereiche miteinander bilden und sich beim K-Austausch starke gegenseitige Verzerrungen ergeben.

Auf Grund dieser Befunde sollen im folgenden einige Aspekte einer möglichen Genese der Peristerite diskutiert werden.

Die Entmischung zweier Phasen kann zum einen durch *Keimbildung* gesteuert werden. Hierbei ist die treibende Kraft die Änderung der Freien Energie der entmischten Phase

$$-\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma,$$

wobei ΔG_v die Freie Energie/Volumeneinheit und σ die Oberflächenspannung/Flächeneinheit darstellt; r ist der Radius des als kugelförmig angenommenen Keims der neuen Phase. Solange die zur Ausbildung der Oberfläche benötigte Energie den Gewinn an ΔG_v übersteigt, besteht eine Energiebarriere ΔG_v^*, der eine kritische Keimgrösse entspricht, welche zur Keimbildung überschritten werden muss.

Wenn – wie bei der Entmischung von Festkörpern – die beiden Phasen verschiedene Gitter besitzen, müssen zusätzliche Spannungsenergien an den Grenzflächen berücksichtigt werden, die ebenfalls den kritischen Wert ΔG_v^* erhöhen. Nach NABARRO (1940) ist diese Spannungsenergie ein *Minimum* für eine *Ebene* als Grenzfläche, ein Maximum für eine Kugel. Für die Oberflächenenergie hingegen bildet gerade die Kugel ein Minimum, so dass im allgemeinen als Kompromiss ellipsoidale Körper entstehen, die dann um so länglicher und ebenenförmiger werden, je bestimmender die Spannungsverhältnisse auf Grund von Gitterverschiedenheiten sind. Die deutliche Lamellenform der Peristeritphasen I und II deutet darauf hin, dass eine grosse Differenz der Si/Al-Gerüste und somit grosse Spannungsenergie die treibende Kraft bei der Phasenabgrenzung war. Die Ähnlichkeit der Ionenradien von Na und Ca (beide ca. 1 Å) ist dafür unzureichend, im Gegensatz zur K/Na-Entmischung der Perthite. (Ionenradien 1,3 bzw. 1 Å). Die Kohärenz, bzw. Inkohärenz der beiden Gitter I (~Albit) und II (~Oligoklas) in verschiedenen Gitterrichtungen kann durch folgende Betrachtung verdeutlicht werden:

Nach STEWART und RIBBE (1969) zeigt sich ein wichtiger Teil der Änderung der Si/Al-Verteilung, nämlich die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Plätze $T_1(0)$ und $T_1(m)$ durch Al, $[T_1(0) - T_1(m)]$, in einer deutlichen

Änderung der Winkel γ bzw. γ^*. Einen Vergleich der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Peristeritphasen I und II nach Angaben aus Strukturbestimmungen von PHILLIPS, COLVILLE und RIBBE (1971) gibt folgende Übersicht:

Tetraederposition	(I) Albit (tief)	(II) Oligoklas (tief), An_{28}
T_1 (0)	0,92	0,62
T_1 (m)	0,03	0,21
T_2 (0)	0,06	0,22
T_2 (m)	0,04	0,21
	1,05	1,26

Die Differenz $[T_1(0) - T_1(m)]$ für Albit ergibt 0,89, für Oligoklas 0,41. Die Differenz der Winkel γ bzw. γ^* zwischen Albit und Oligoklas beträgt $\Delta\gamma = 1{,}80°$ $\Delta\gamma^* = 1{,}65°$. Damit verglichen sind die Unterschiede der anderen Winkel geringer: $\Delta\alpha = 0{,}70°$, $\Delta\alpha^* = 0{,}15°$, $\Delta\beta = 0{,}10°$, $\Delta\beta^* = 0°$.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Gerüsten entsteht infolge des von Albit zu Oligoklas anwachsenden Al/Si-Verhältnisses, wodurch die Al-Besetzungswahrscheinlichkeiten auf den Tetraederplätzen verändert werden. Dies hat Abstandsänderungen zwischen einzelnen Tetraederpositionen zur Folge, da die Radien von Al^{3+} und Si^{4+} verschieden sind. So sind nach STEWART und RIBBE (1969) angeordnet:

$\|\, a$ die Plätze $1\,T_1(0) + 1\,T_1(m) + 1\,T_2(0) + 1\,T_2(m)$
$\|\, b$ die Plätze $1\,T_1(0) + 1\,T_1(m) + 2\,T_2(0) + 2\,T_2(m)$
$\|\, c$ die Plätze $1\,T_1(0) + 1\,T_1(m) + 1\,T_2(0)$ oder $1\,T_2(m)$

Eine Umrechnung der gemessenen Achsenlängen (Å) in $\sum \Delta T_i$, d. h. in die Summe aller Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Punktlagen durch Al entlang der Achsenrichtungen a, b, c beim Übergang vom Albit- zum Oligoklas ergibt:

	experimentell	theoretisch
$\|\, a$	$\sum \Delta T_i = +0{,}21$	$\sum \Delta T_i = +0{,}21$
$\|\, b$	$\sum \Delta T_i = +0{,}43$	$\sum \Delta T_i = +0{,}54$
$\|\, c$	$\sum \Delta T_i = -0{,}21$	$\sum \Delta T_i = +0{,}04$

Die b-Achse zeigt also die grösste Längenänderung, während γ die stärkste Winkeländerung verzeichnet. Da die a-Achsen der Peristerite parallel verlaufen (vgl. LAVES und WEBER, 1971), differieren die beiden b-Achsen auch im Verlauf ihrer Richtungen stark, während derartige Differenzen in der a, c-Ebene nur gering sind. Dies erklärt die Dominanz der Spannungen zwischen den beiden Gerüsten in Richtung [010] und die Lage der Verwachsungsebene angenähert parallel (010).

Das Erscheinungsbild der Ca-Fluktuationen deutet auf eine weitere Ent-

mischungsmöglichkeit der Peristerite: die *spinodale Entmischung*. Dieser Begriff wurde zunächst auf Entmischungen flüssiger Systeme angewendet und dann vor allem von CAHN (1961) auch auf Festkörper übertragen. CHRISTIE (1968, 1969) unternahm als Erster die Übertragung auf Feldspatentmischungen. Eine neuere Übersicht über Entmischungen mit teilweiser Berücksichtigung der Feldspäte gaben YUND und MCCALLISTER (1970). Das Prinzip der spinodalen Entmischung gibt Fig. 13a, b wieder.

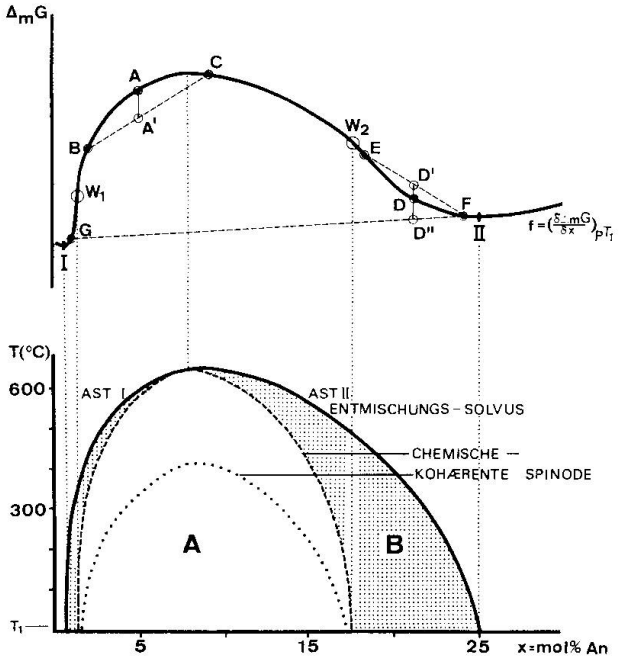


Fig. 13. Modell der spinodalen Entmischung für die Peristerite, im Prinzip nach CHRISTIE (1968). Als Temperatur des Scheitelpunktes von Entmischungssolvus und chemischer Spinode wurde diejenige der diffusen Transformation des Si/Al-Gerüsts beim Albit nach MCCONNELL und MCKIE (1960) gewählt, als Scheitelpunkt der kohärenten Spinode die petrographisch beobachtete Grenztemperatur der Bildung zweiphasiger Peristerite nach CRAWFORD (1966). Nähere Erklärungen im Text.

Fig. 13a (oben) zeigt als Hypothese die relative Änderung der Freien Energie ΔmG eines binären Mischsystems I–II in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung x (mol-%) im Gebiet $An_{\sim 0}$ bis $An_{\sim 25}$: Es ist dies die Funktion $f = \frac{\delta(\Delta mG)}{\delta x}$ bei konst. Druck und einer bestimmten Temperatur T_1. Die zweite Ableitung der Funktion f, nämlich $f'' = \frac{\delta^2(\Delta mG)}{\delta x^2}$ ist Null am Ort der Wendepunkte W_1 und W_2; sie ist < 0 zwischen den Wendepunkten und > 0 ausserhalb dieses Bereichs. Wenn im Bereich zwischen den Wendepunkten W_1 und W_2 der Funktion f, also für $f'' \leqq 0$, eine Mischung A in chemische Fluktuationen in der Nähe des Punktes A, z. B. mit den Zusammensetzungen B und C entmischt, so gilt $\Delta mG(A) > \overline{\Delta G}(B, C)$, wobei $\overline{\Delta G}(B, C)$ die Freie Energie des gesamten Systems nach der Entmischung in B, C darstellt, am Punkt A'. Eine Entmischung im Sinne einer chemischen Fluktuation erniedrigt somit die Freie Energie des Gesamtsystems und kann daher spontan eintreten, ohne dass eine grosse Engergieschwelle überschritten werden muss. Für den Bereich $f'' > 0$ gilt dies nicht mehr, da jetzt zum Beispiel $\Delta mG(D) < \overline{\Delta G}(E, F)$ am Punkt D'. In diesem Bereich muss das System mit der Zusammensetzung

D z. B. in F und G entmischen, damit $\overline{\Delta G}(G,F)$ am Punkt $D'' < \Delta m G(D)$. Dies bedeutet Entmischung mittels Keimbildung mit I und II als Endglieder. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Entmischungsformen in beiden Bereichen liegt darin, dass für $f'' < 0$ die Differenz der chemischen Zusammensetzungen der neuen Phasen klein, im Bereich $f'' > 0$ aber gross sind. Der Grenzort $f'' = 0$ wird als chemische Spinode bezeichnet. Die Funktion f hat für jede Temperatur eine andere Form und die Übertragung der Orte $f'' = 0$ in ein T-x-Diagramm (Fig. 13b, unten) ergibt eine Kurve, die sinngemäss ebenfalls als chemische Spinode bezeichnet werden kann. Die Entstehung der chemischen Fluktuationen im Gebiet A (Fig. 13b), wo $f'' < 0$, heisst spinodale Entmischung. Im Gebiet B (punktiert), in dem $f'' > 0$ gilt, muss die Entmischung, wie oben erwähnt, direkt durch Keimbildung stattfinden.

In Fig. 13b wurde zusätzlich der Verlauf der «kohärenten Spinode» (Cahn, 1961) skizziert. Die kohärente Spinode berücksichtigt die Gitterspannungen in Festkörpern und bezeichnet – analog zur chemischen Spinode – die Orte $f'' + 2\,\eta^2\,Y + 2\,\kappa\,\beta^2 = 0$, wobei η = Differenz der Gitterkonstanten der beiden Phasen (in %), Y = Elastizitätsterm, κ = Energiegradienten-Koeffizient, der die Oberflächenspannungen in Funktion des Gradienten der chemischen Fluktuation beschreibt, β = Periodizität der regelmässigen spinodalen Fluktuation. Die kohärente Spinode stellt die beim Festkörper effektiv beobachtbare dar und ist abhängig von der jeweiligen Richtung im Kristallgitter. Die Richtung der nach Cahn (1961) periodischen Dichteschwankungen verläuft parallel zu derjenigen der grössten Gitterdifferenzen, bei den Peristeriten also in Richtung [010], wie oben erläutert wurde. Die Dichtewellen selbst liegen dann etwa parallel (010). Auf Grund der bisherigen Untersuchungen (vgl. Cahn, 1961, Rundmann und Hilliard, 1967) sind folgende Bedingungen an den Prozess der spinodalen Entmischung geknüpft:

1. Die spinodale Entmischung zeigt Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung mit kleinem Gradienten und grosser räumlicher Ausdehnung. Spinodale Fluktuationen haben keine scharf ausgebildeten Grenzen.

2. Der Vorgang der spinodalen Fluktuation ist stark zeitabhängig und verläuft zu Beginn der Entmischung. Der Temperaturübergang vom Feld der stabilen Mischung in das Entmischungsgebiet muss rasch verlaufen, da bei sehr langsamer Abkühlung leicht Keimbildung stattfindet. Doch darf andererseits die Entmischungstemperatur nicht zu tief sein, da zur spinodalen Entmischung «long-range»-Diffusion notwendig ist, die durch den Volumendiffusionskoeffizienten gesteuert wird.

3. Am Grenzort der Spinode geht die spinodale Entmischung allmählich in Keimbildung über. (Übergang von Gebiet A nach B in Fig. 13b.) Es gibt keinen abrupten Wechsel in der Entmischungskinetik. Mit der spinodalen Entmischung kann die Schwellenenergie ΔG_v^* für die Keimbildung überwunden werden.

4. Die spinodale Entmischung ist periodisch. Durch direkte Keimbildung können aber ebenfalls periodische Entmischungstexturen entstehen.

Eine Rechtfertigung für die Anwendung des Modells der spinodalen Entmischung auf das Peristeritproblem stellen vor allem die Ca-Fluktuationen dar, welche durch die SIMA-Untersuchung sichtbar gemacht wurden. Dies würde bedeuten, dass sich im Gebiet A, Fig. 13b, zunächst Entmischungsfluktuationen gebildet und sich erst im Laufe der fortschreitenden Entmischung nach Überwindung einer Schwellenenergie zwei Plagioklasphasen I und II mit verschiedenem Si/Al-Gerüst abgegrenzt haben. Dabei ist vorstellbar, dass bei diesem Übergang am Ort der Spinode ($f''=0$) nicht der gesamte Teil der Fluktuationen nach II ($An_{\sim 25}$) weiterentmischt, sondern neben dem gut definierten Endglied I ($An_{\sim 0}$) und der Phase II ein Teil $An_{\sim 17}$, der chemischen Zusammensetzung am Ort der Spinode, zurückbleibt. Dieses wurde von VISWANATHAN und EBERHARD (1968) tatsächlich beobachtet, jedoch anders gedeutet. Der Verlauf von $f=\frac{\delta(\Delta m G)}{\delta x}$, der in direktem Zusammenhang mit dem Verlauf der Spinode im T-x-Diagramm steht, besagt, dass Zusammensetzungen um $x=25$ nur sehr geringe $\Delta m G$-Unterschiede haben, so dass diese «Phase II» praktisch (z. B. in der röntgenographischen Diagnose) keine scharf definierte Zusammensetzung hat, sondern stark um $An_{\sim 25}$ schwankt. Dies wurde früher auch von mehreren Autoren beobachtet (BROWN, 1960, RIBBE, 1960, VISWANATHAN und EBERHARD, 1968).

Ein Peristerit, dessen Pauschalchemismus grösser ist als $An_{\sim 17}$, gelangt beim Abkühlen direkt in den Bereich B ($f''>0$). Hier ist nur direkte Entmischung unter Keimbildung in die Endglieder I und II möglich, falls ΔG_v^* überschritten wird, das heisst, wenn im Gebiet $An_{\geqq 17}$ überall Entmischung auftritt und nicht nur im Grenzgebiet $An_{\simeq 17}$ (KOREKAWA et al., 1970). Dies

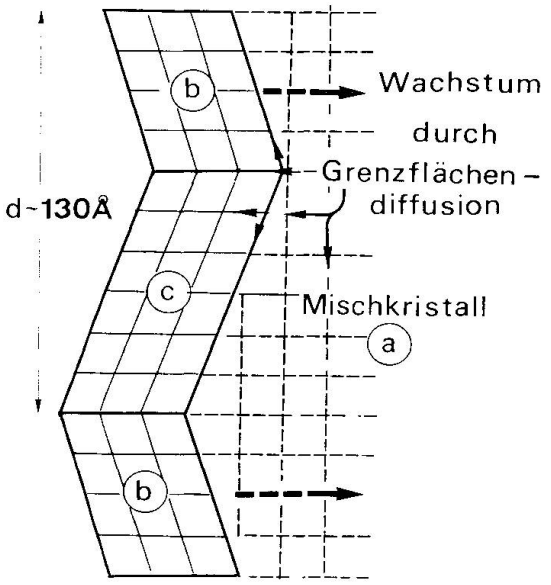


Fig. 14. Modell der zellularen Entmischung (dicontinuous cellular precipitation), im Prinzip nach YUND und McCALLISTER (1970). Nähere Erklärungen im Text.

kann erreicht werden durch eine «*zellulare Entmischung*» («discontinuous cellular precipitation», vgl. TURNBULL, 1955, YUND und MCCALLISTER, 1970): Aus einer anfänglichen Mischphase *a* (Fig. 14) entmischen sich eine neue stabile Phase *b* und eine mit ihr im Gleichgewicht stehende Phase *c*, was auch als Übersättigung der Anfangsphase *a* an *b* bezeichnet werden kann.

Dieser Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus spielt nach TURNBULL (1955) bei der Umkristallisation übersättigter fester Mischungen eine grosse Rolle. Er wird im wesentlichen beeinflusst von der Diffusion der Atome entlang der Zellgrenzen (vgl. Fig. 14) und verläuft um so schneller, je grösser der Koeffizient der Grenzflächendiffusion und je kleiner die Periodizität der neu gebildeten Zellbereiche ist. Für Peristerite mit der Pauschalzusammensetzung $> An_{\sim 17}$ im Bereich *B*, Fig. 13, ist an allen Orten der Mischphase das Verhältnis Al/Si gross genug, um bereits durch «short-range»-Diffusion Keimbildung und Zellwachstum der An-reichen Phase zu erreichen. SULONEN (1964) zeigte, dass starke Gitterspannungen an den Grenzflächen die Grenzflächendiffusion verstärkt, so dass zwei Phasen mit grosser Inkohärenz der Gitter bei Übersättigung eher zu einer zellularen Entmischung neigen als solche mit grösserer Grenzflächenkohärenz. Da andererseits bei tiefer Temperatur der Koeffizient der Grenzflächendiffusion sehr viel grösser ist als derjenige der Volumendiffusion, und Diffusion nur über kleine Bereiche stattfinden kann, könnten auch bei Peristeriten $< An_{\sim 17}$ feine Zellularentmischungen auftreten, wenn sie schnell in tiefe Temperaturbereiche gelangen. Darauf deuten entsprechende petrographische Beobachtungen von CRAWFORD (1966), da derartige Peristerite im «normalen» Röntgenbild als homogen (einphasig) erscheinen. Dies bedeutet, dass das Feld *A* (Fig. 13b) der spinodalen Entmischung im T-x-Diagramm nach unten ($T \sim 100$–$200°$ C) begrenzt ist.

Die hier diskutierten Modelle der Peristerit-Entmischung vermögen somit die meisten der bisherigen experimentellen Beobachtungen prinzipiell befriedigend zu erklären.

Dank

Herrn Prof. Dr. F. Laves, an dessen Institut die vorliegende Arbeit entstand, danke ich für sein grosses Interesse sowie seine Hilfe durch wertvolle Ratschläge und Hinweise in Diskussionen. Herrn Dr. L. Wegmann und Frl. Dipl.-Metallogr. E. Grauer-Carstensen (Firma BALZERS AG) danke ich für ihre grosse Bereitschaft zur Zusammenarbeit an den Feldspatuntersuchungen und das Anfertigen der Photo-EEM-Aufnahmen. In gleicher Weise gilt mein Dank den Herren Dr. Ph. Basseville (Firma CAMECA) und W. Sax (Firma MODULATOR SA / CAMECA-Vertretung in der Schweiz) für die Untersuchungen mit dem SIMA. Ferner danke ich Herrn E. Schärli für die Präparationsarbeiten und insbesondere Herrn Ing. G. O. Brunner für seine hilfreiche und selbstlose Unterstützung in technischen Fragen vor allem zu Beginn dieser Arbeit. Dem Schweiz. Nationalfonds sei gedankt für seine finanzielle Unterstützung (Projekt Nr. 2.63.69).

LITERATURVERZEICHNIS

BØGGILD, O. B. (1924): On the labradorization of the feldspars. Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd. *6*, no. 3, 1–79.

BROWN, W. L. (1960): The crystallographic and petrographic significance of peristerite unmixing in the acid plagioclases. Z. Krist. *113*, 330–344.

CAHN, J. W. (1961): On spinodal decomposition. Acta Met. *9*, 795–801.

CASTAING, R. and SLODZIAN, G. (1962): Microanalyse par émission ionique secondaire. J. de Microscopie *1*, 395–410.

GASTAING, R. and SLODZIAN, G. (1965): Electron and ion beams in microanalysis. 1st Int. Conf. on electron and ion beam science and beam science and technology, ed. by R. Bakish. John Wiley & Sons.

CHRISTIE, O. H. J. (1968): Spinodal precipitation in silicates. I. Introductory application to exsolution in feldspar. Lithos *1*, 187–192.

CHRISTIE, O. H. J. (1969): Spinodal precipitation in silicates. II. Short survey of theories and some additional remarks on exsolution in feldspar. Lithos *2*, 285–294.

CRAWFORD, M. (1966): Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont, USA, and South West, New Zealand, with interference about the peristerite solvus. Contr. Min. Petrol. *13*, 269–294.

FLEET, S. G. and RIBBE, P. H. (1963): An electron microscope investigation of a moonstone. Phil. Mag. *8*, 1179–1187.

FLEET, S. G. and RIBBE, P. H. (1966): An electron-microscopic study of peristerite plagioclases. Min. Mag. *35*, 165–176.

GAY, P. and SMITH, J. V. (1955): Phase relations in the plagioclase feldspars: composition range An_0 to An_{70}. Acta Cryst. *8*, 64–65.

KOREKAWA, M., NISSEN, H.-U. and PHILIPP, D. (1970): X-ray and electron-microscopic studies of a sodium-rich low plagioclase. Z. Krist. *131*, 418–436.

LAVES, F. (1954): The coexistence of two plagioclases in the oligoclase compositional range. J. Geol. *62*, 409–411.

LAVES, F. und SOLDATOS, K. (1963): Die Albit/Mikroklin-Orientierungs-Beziehungen in Mikroklinperthiten und deren genetische Deutung. Z. Krist. *118*, 69–102.

LAVES, F. and WEBER, L. (1971): The mutual orientation of peristerite phases. Naturwiss. *58*, 361.

MCCONNELL, J. D. C. and MCKIE, D. (1960): The kinetics of the ordering process in triclinic $NaAlSi_3O_8$. Min Mag. *32*, 436–454.

NABARRO, F. R. N. (1940): The strain produced by precipitation in alloys. Proc. Roy. Soc. (London) ser. A, *175*, 519–538.

PHILLIPS, M. W., COLVILLE, A. A. and RIBBE, P. H. (1971): The crystals structures of two oligoclases: a comparison with low and high albite. Z. Krist. *133*, 43–65.

RIBBE, P. H. (1960): An x-ray and optical investigation of the peristerite plagioclases. Amer. Min. *45*, 626–644.

RUNDMANN, K. B. and HILLIARD, J. E. (1967): Early stages of spinodal decomposition in an aluminium-zinc alloy. Acta Met. *15*, 1025–1033.

STEWART, D. B. and RIBBE, P. H. (1969): Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si-ordering. Amer. J. Sci. *267* A, 444–462.

SULONEN, M. S. (1964): On the driving force of discontinuous precipitation and dissolution. Acta Met. *12*, 749–753.

TURNBULL, D. (1955): Theory of cellular precipitation. Acta Met. *3*, 55–63.

VISWANATHAN, K. and EBERHARD, E. (1968): The peristerite problem. Schweiz. Min. Petr. Mitt. *48*, 803–814.

WEBER, L. (1972): Dissertation, Univ. Zürich, in Vorbereitung.
WEGMANN, L. (1969a): Photoemissions-Elektronenmikroskopie. Handbuch der zerstörungsfreien Materialprüfung. Hrsg. E. A. W. Müller. R. Oldenbourg, München.
WEGMANN, L. (1969b): Kontrastentstehung im Photoemissions-Elektronenmikroskop. Balzers Hochvakuum Fachbericht *19*, 1–7.
WEGMANN, L. (1969c): Ungeklärte Kontrastphänomene in der Emissions-Elektronenmikroskopie. Z. angew. Physik *27*/3, 199–204.
WEGMANN, L. (1970): Photoemissions-Elektronenmikroskopie. Mikroskopie *26*, 99–110.
YUND, R. A. and MCCALLISTER, R. H. (1970): Kinetics and mechanism of exsolution. Chemical Geology *6*, 5–30.

Manuskript eingegangen am 16. Mai 1972.