

KLASSIFIZIERUNG UND TOPOLOGISCHE SYSTEMATIK DER SCHREINEMAKERS DIAGRAMME FÜR QUATERNÄRE SYSTEME MIT K+2 PHASEN

KON. MARIOLACOS ¹

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der vorliegenden Arbeit wird eine Klassifizierung der **Schreinemakers** Diagramme quaternärer Systeme vorgeschlagen und eine Systematik dieser Diagramme vorgenommen, wobei die Indifferenten Phasen des jeweiligen Systems berücksichtigt werden. Ferner werden einige petrologisch relevante Anwendungen angeführt.

ABSTRACT

This paper presents a systematical study of the quaternary **Schreinemakers** diagrams, in which the indifferent phases of the respective systems are considered. Moreover, a classification of these diagrams is proposed and some petrological applications are given. The following principle for the notation of the Schreinemakers diagrams is proposed: one begins with the bivariant field of highest metastability and moves around the invariant point along the quickest path in the direction of the bivariant field with the same or second-highest metastability, until one is again at the starting point. In this way, every bivariant field is labeled with its number of metastabilities. Further an index, which indicates the class of the system, completes the notation. For every diagram therefore, some "type" results, which is significant for the respective system when the phases of the system occupy arbitrary places in the space. In the special cases the resulting "type" of the system indeed is not significant, but is applicable to a limited number of diagrams. For example, the "indices" [110000]₄, [11010]₄, [200000]₄, [210010]₄, [220000]₄, [22010]₄, and [310000]₄ each appear in only one diagram and they are, in this respect, characteristic of the pertinent systems, whereas the "indices" [111]₄ and [0000]₄ appear twice. The most frequent "types" are that with the indices [1100]₄ and [21000]₄, which are common to five diagrams. An important feature of the proposed method of classification is that, in the general case, the sum of all "indices" is equal to the number of phases of the pertinent system, which itself results from the phase rule (in quaternary systems the sum is equal: 6). This number decreases as the number of so-called indifferent phases increases.

KEY WORDS: Quaternary Schreinemakers diagrams, classification, notation.

1. EINLEITUNG

In einer Serie von Vorträgen in der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam, welche seinerzeit Aufsehen erregt hat, legte SCHREINEMAKERS (1915-16) die Grundlagen der nach ihm benannten **Schreinemakers-** (oder **P-T-**) **Diagramme**. Grundgedanke seiner Vorstellungen war die Aufstellung aller monovarianten Reaktionen des betreffenden Systems, derart, daß die Reaktanten auf die "eine" und die Reaktionsprodukte auf die "andere" Seite der jeweiligen monovarianten Reaktion gesetzt werden - eine

¹ Dr. Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Goldschmidtstr.1,
D-37077 Göttingen, Deutschland
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

alternative Formulierung des Prinzips der Erhaltung der Masse. Zur Kennzeichnung der jeweiligen Reaktion benutzte er den (die) Buchstaben der fehlenden Phase(n). Dadurch ergibt sich ein Bündel monovarianter Kurven, die sich auf dem invarianten Punkt des Systems treffen, bei welchem alle Phasen des Systems koexistieren. Die Verlängerungen der monovarianten Kurven jenseits des invarianten Punktes stellen metastabile Bereiche dar, während die Flächen zwischen den monovarianten Kurven bivariate Felder darstellen.

Auf der Grundlage der Ideen von Schreinemakers führte NIGGLI (1930) eine Systematik an binären und ternären Systemen durch, während E-AN ZEN (1966) dieselbe Methode an mineralogisch gut belegten ternären Systemen anwandte.

Nach Beendigung der vorliegenden Arbeit erfuhr ich von einer systematischen Auflistung möglicher P-T-Diagramme quaternärer Systeme von DOLIVO-DOBROVOLSKY (1970), bei welcher jedoch, meines Wissens, nicht auf die einzelnen bivarianten Koexistenzen eingegangen wird.

2. ERGEBNISSE

In seiner Arbeit behandelte SCHREINEMAKERS nur die vier allgemeinen Fälle der quaternären Systeme, während bei der vorliegenden Arbeit nur die speziellen Fälle der quaternären Schreinemakers-Diagramme untersucht werden, d.h. hier sind die sog. Indifferenten Phasen berücksichtigt worden. Dabei resultierten 30 denkbare Fälle quaternärer Systeme nach dem Prinzip von SCHREINEMAKERS, wobei der oben erwähnten Arbeit von NIGGLI gefolgt wird. Allerdings werden nur so viele Indifferenzen berücksichtigt, daß das jeweilige System seine quaternäre Ordnung beibehält und nicht zu einem ternären System entartet.

Nach der Prämisse der Phasenregel können bei einem quaternären System höchstens sechs Phasen am invarianten Punkt koexistieren. Diese sechs Phasen können sitzen:

A) in einem Tetraeder, Fig. A1-A15

B) in einer tetragonalen Pyramide, Fig. B1-B5

C) in einer trigonalen Bipyramide, Fig. C1-C10 (alles verzerrt).

Bei sämtlichen Abbildungen A1-C10 sind die sechs Phasen, wie es international üblich ist, mit den Buchstaben α , β , γ , δ , ϵ , ζ gekennzeichnet. Wenn nicht unmittelbar ersichtlich oder erwähnt, belegen die Phasen ϵ und/oder ζ allgemeine Positionen innerhalb des jeweiligen quaternären Systems. Bei den Abbildungen A1 bis C10 sind abgebildet:

a) das jeweilige quaternäre System

b) das dazugehörige Schreinemakers-Diagramm

c) der "Typ" des jeweiligen Schreinemakers-Diagramms

d) die Reaktionen, die entlang der dazugehörigen monovarianten Kurven stattfinden

e) die bivarianten Koexistenzen bei (mindestens) einem bivarianten Feld. Die schraffiert gezeichneten (verzerrten) Tetraeder stellen die charakteristischen Bivarianzen dar, d.h. diejenigen Bivarianzen, welche nur in dem jeweiligen bivarianten Feld vorkommen. Wo dies nicht geschehen ist, z.B. Abb. A8, sind sämtliche abgebildete Bivarianzen für das entsprechende Feld charakteristisch.

Aus der Schreinemakersschen Betrachtung ergibt sich, daß beim allgemeinen Fall mindestens eine monovariante Reaktion des jeweiligen Systems aus den übrigen resultiert; es gibt sogar Fälle, bei welchen sich zwei monovariante Reaktionen aus dem Rest ergeben, wie z.B. bei der Abb. A14: Reaktionen (α) und (γ). Ähnlich verhält es sich bei der Abb. B5: Reaktionen (δ) und (ϵ); Abb. C9: Reaktionen (δ) und (ϵ) usw.

Aus der Konstruktion von Schreinemakers und durch Heranziehung der Clapeyron Gleichung, $dP/dT = DS/DV$, läßt sich die exakte Steigung der Funktion $P = f(T)$ aller monovarianten Kurven des Systems bestimmen, vorausgesetzt, daß die Entropiewerte und die Mol-Volumina der an der jeweiligen monovarianten Reaktion beteiligten Phasen bekannt sind. Allerdings bedarf es dazu der experimentellen Bestimmung mindestens einer monovarianten Reaktion und der absoluten Lage des invarianten Punktes im P-T-Achsenkreuz. Die Koeffizienten aller auftretenden monovarianten Reaktionen im jeweiligen System lassen sich am elegantesten durch die von KORZHINSKI (1939) skizzierte Methode bestimmen.

3. KLASIFIZIERUNG - KENNZEICHNUNG

Zur Kennzeichnung der Schreinemakers-Diagramme wird folgendes Prinzip vorgeschlagen:

Man beginnt mit dem bivarianten Feld höchster Metastabilität und bewegt sich um den invarianten Punkt auf dem kürzesten Weg in Richtung des bivarianten Feldes mit derselben oder der zweithöchsten Metastabilität, bis der Ausgangspunkt wieder erreicht ist. Dabei wird jedes bivariate Feld mit der Anzahl seiner Metastabilitäten gekennzeichnet und die dadurch entstehende Zahlenkombination wird mit einem Index, welcher die Ordnung des jeweiligen Systems darstellt, vervollständigt. Dadurch ergibt sich für jedes Diagramm eine Art "Typ", der zwar nicht immer signifikant ist, jedoch für eine verhältnismäßig kleine Zahl von Diagrammen zutrifft. Zum Beispiel, die "Indizes" $[110000]_4$, $[11010]_4$, $[200000]_4$, $[210010]_4$, $[220000]_4$, $[22010]_4$ und $[310000]_4$ kommen jeweils bei nur einem Diagramm vor, und insofern sind sie für die dazugehörigen Systeme charakteristisch, während die "Indizes" $[111]_4$ und $[0000]_4$ zweimal auftreten. Die häufigsten Typen sind die mit den Indizes $[1100]_4$ und $[21000]_4$, die fünf Diagrammen gemeinsam sind. Wenn allerdings die Phasen eines Systems allgemeine Plätze im Raum besetzen, ist der Typ des jeweiligen Diagramms für das betreffende System signifikant. Eine wichtige Eigenschaft der vorgeschlagenen Klassifizierung ist, daß im allgemeinen Fall die Summe aller "Indizes" gleich der Anzahl der Phasen des betreffenden Systems ist, wie sie sich aus der Phasenregel ergibt (bei quaternären Systemen: 6). Diese Zahl reduziert sich mit zunehmender Anzahl der sog. "indifferenten" Phasen. Die untersuchten Fälle A1-C10 wurden innerhalb jeder Gruppe nach zunehmender Summe der entsprechenden "Indizes" angeordnet.

Mit Hilfe der skizzierten Kennzeichnungsmethode ergibt sich, daß von den insgesamt 11 möglichen allgemeinen Fällen bei quaternären Systemen, welche die Indizeskombinationen: 6; 51; 42, 411; 33, 321, 3111; 222, 2211, 21111; 111111 beinhalten, nur folgende vier realisierbar sind: $[410001]_4$ - $[320010]_4$ - $[202020]_4$ - $[211011]_4$ (SCHREINEMAKERS, Mitteilung III).

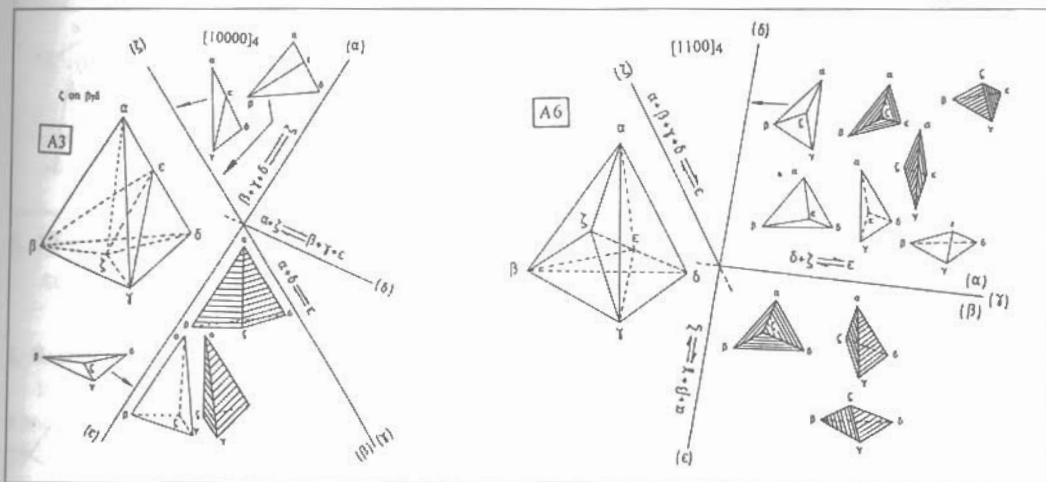
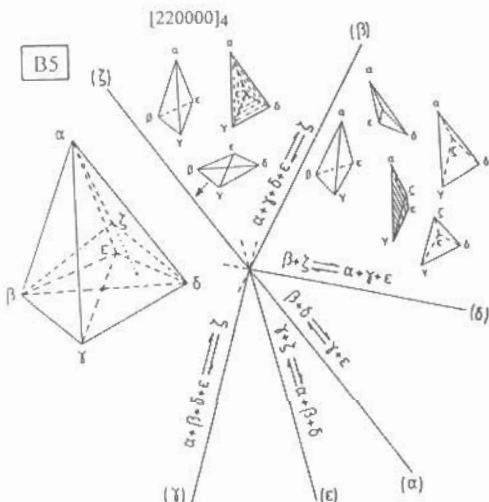
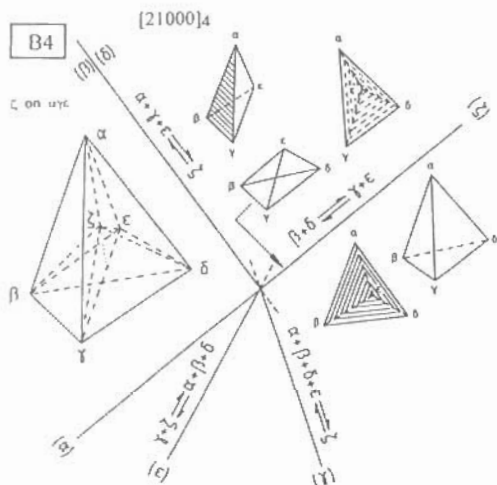
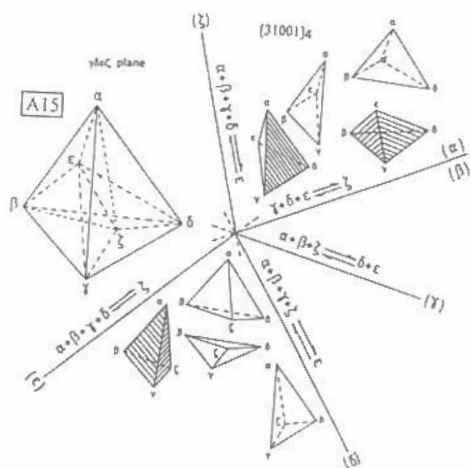
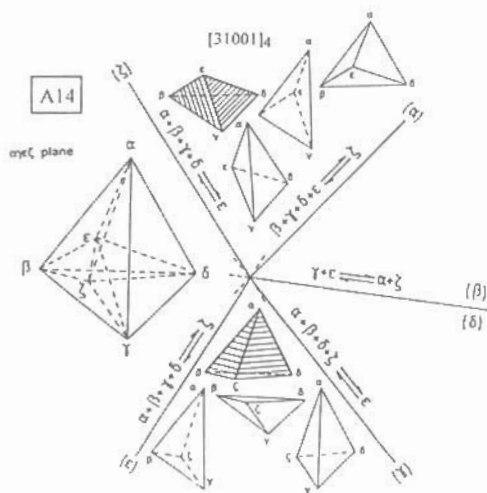
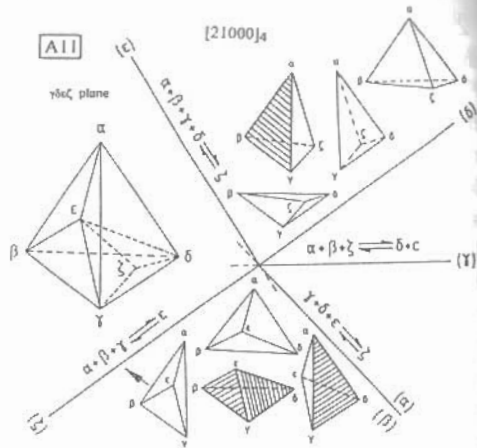
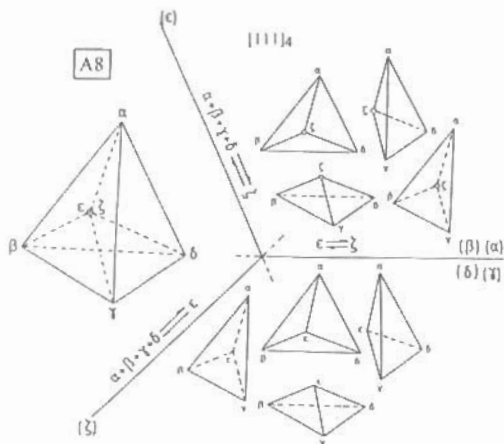
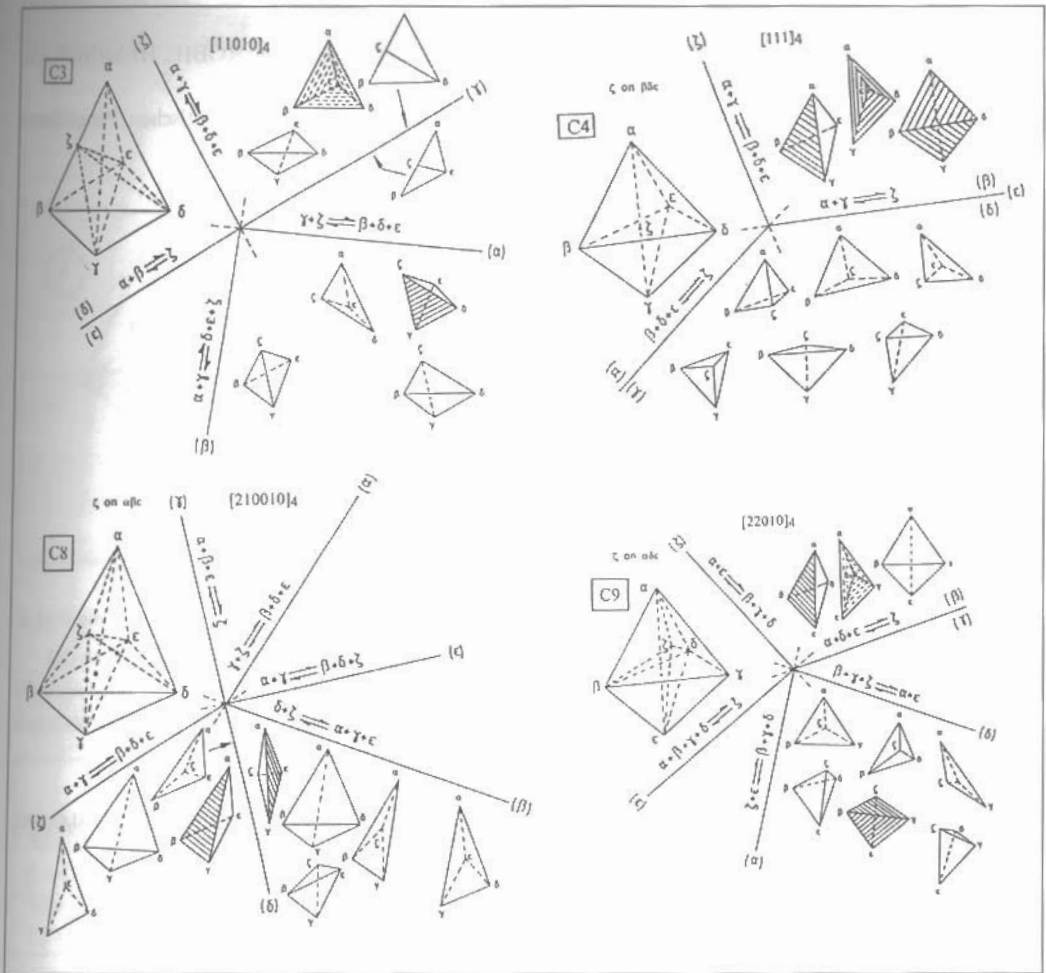


Fig. A1-C10 (selection): The six phases occupy the positions of a tetrahedron (A1-A15), a tetragonal pyramid (B1-B5) or a trigonal bipyramid (C1-10)

Es sei bemerkt, daß sich der Typ eines Schreinemakers-Diagramms nicht ändert, wenn die Lage der Phasen ϵ oder/und ζ variiert, vorausgesetzt, daß das System seine prinzipiellen Eigenschaften beibehält. Beispielsweise, wenn die Phase z in den Abbildungen B4 und B5 im Tetraeder $\alpha\beta\gamma\delta$ (statt $\alpha\beta\delta\epsilon$) läge, oder in der Abbildung C8 dieselbe Phase sich unterhalb der Fläche bde befände, würden sich zwar andere monovariante Reaktionen und bivariante Koexistenzen ergeben, jedoch wäre der Typ der entsprechenden Diagramme derselbe geblieben.





4. ANWENDUNGEN

Als Anwendung der Schreinemakers Diagramme werden folgende theoretische Beispiele angeführt:

1. Beispiel

Im quaternären System **CMAS** nehmen die sechs Phasen: **Quarz** (SiO_2), **CaO**, **Periklas** (MgO), **Korund** (Al_2O_3), **Spinnell** (MgAl_2O_4) und **Monticellit** (MgCaSiO_4) die Positionen der Abb. 1A ein. Unter der Voraussetzung konstanter Zusammensetzung der beteiligten Phasen ergeben sich die monovarianten Reaktionen, deren dP/dT -Werte sich aus den S - und V -Werten der einzelnen Phasen errechnen lassen und in der folgenden Tabelle wiedergegeben werden.

	ΔS [dj.mol ⁻¹ .grd ⁻¹]	ΔV [cm ³ .mol ⁻¹]	dP/dT [bar/grd]
$Q + C + P = M; (K), (S)$	-41.0	0.6	-62.1
$C + S + Q = K + M; (P)$	-68.7	-2.2	30.8
$P + K = S; (C), (M), (Q)$	27.7	2.9	9.6

Das Schreinemakers-Diagramm des Systems ist vom Typ [10000]4 und ist in der Abb. 1B dargestellt.

Anmerkungen:

1. Die thermochemischen Daten aller Anwendungsbeispiele sind dem Buch von ROBIE, HEMINGWAY, and FISHER (1979) entnommen.
2. Bei den Abbildungen 1-6 werden nur die für jedes bivariate Feld charakteristischen Paragenesen angezeigt.

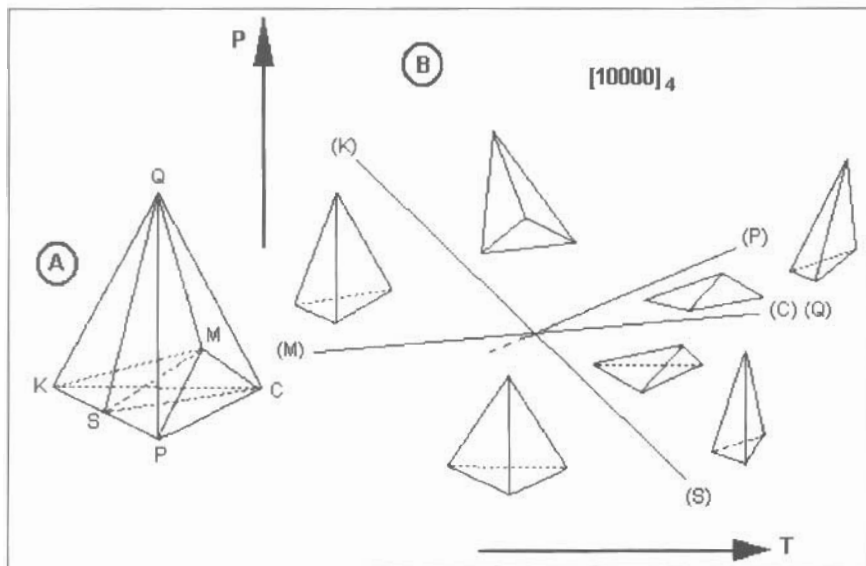


Figure 1: The system CMAS

A: The distribution of the phases **Quartz-CaO-Periklase-Korund- Spinel-Monticellite** in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
B: The type of the Schreinemakers diagram is $[10000]_4$

2. Beispiel

Die sechs Phasen: Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{18}$), Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{17}$), Korund, Quarz und CaO nehmen innerhalb des quaternären Systems CMAS die Positionen der Abb. 2A ein. Die monovarianten Reaktionen des betreffenden Systems, wie auch deren dP/dT -Werte, gibt die folgende Tabelle wieder.

	ΔS [dj.mol ⁻¹ .grd ⁻¹]	ΔV [cm ³ .mol ⁻¹]	dP/dT [bar/grd]
$C + K + 2Q = A; (P),(Co)$	-527.5	13.0	-40.6
$4K + 9Q + 2P = 3Co; (C),(A)$	1232.6	166.3	7.4
$4A + Q + 2P = 4C + 3Co; (K)$	3342.6	114.3	29.2
$9C + K + 6Co = 9A + 4P; (Q)$	-7212.7	-215.6	33.4

Das Schreinemakers-Diagramm dieses Systems ist vom Typ $[200000]_4$ und ist in der Abb. 2B dargestellt

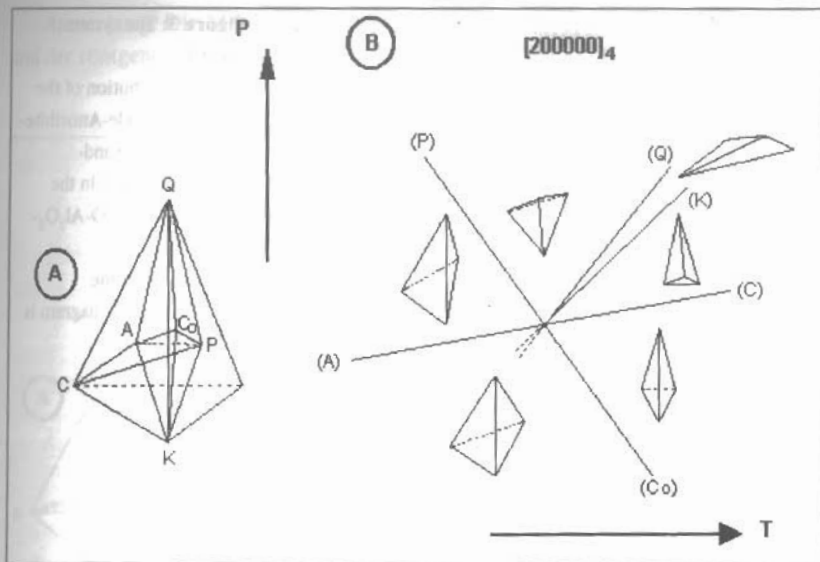


Figure 2: The system CMAS
A: The distribution of the phases Anorthite-Cordierite-Pyrope-Korund-Quartz-CaO in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
B: The type of the Schreinemakers diagram is $[200000]_4$

3. Beispiel

Im quaternären System CMAS besetzen die sechs Phasen: Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Anorthit, Großular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$), Korund, Periklas und Quarz die Positionen der Abb. 3A und liefern die nachstehenden monovarianten Reaktionen, deren thermochemische Bilanzen folgende Tabelle enthält.

	ΔS [dj.mol ⁻¹ .grd ⁻¹]	Δ [cm ³ .mol ⁻¹]	dP/dT [bar/grd]
$3Q + 2K + G = 3A; (P), (D)$	1162.1	57.8	20.1
$K + D = A + P; (Q), (G)$	322.3	20.3	15.9
$3Q + G + 2P = 2D + A; (K)$	517.5	17.2	30.1
$3Q + G + 3P = 3D + K; (A)$	195.2	-3.1	-63.0

Das Schreinemakers-Diagramm dieses Systems ist vom Typ $[11010]_4$ und ist in der Abb. 3B abgebildet.

4. Beispiel

Im quaternären System CASH besetzen die sechs Phasen: Lawsonit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Großular, CaO, Korund, Quarz und Wasser die Positionen der Abb. 4A. Die monovarianten Reaktionen dieser Phasen und ihre thermochemischen Bilanzen enthält folgende Tabelle.

	ΔS [dj.mol ⁻¹ .grd ⁻¹]	ΔV [cm ³ .mol ⁻¹]	dP/dT [bar/grd]
$3Q + 3C + K = G; (L), (W)$	-344.3	-18.8	18.3
$2Q + C + K + 2W = L; (G)$	-743.4	-22.7	32.7
$G + 3Q + 2K + 6W = 3L; (C)$	-1885.9	-49.3	38.2
$Q + 2C + L = G + 2W; (K)$	399.1	3.9	102.3
$2G + K + 6W = 3C + 3L; (Q)$	-1541.6	-30.5	50.5

Das Schreinemakers-Diagramm des Systems ist vom Typ $[11010]_4$ und wird von der Abb. 4B wiedergegeben.

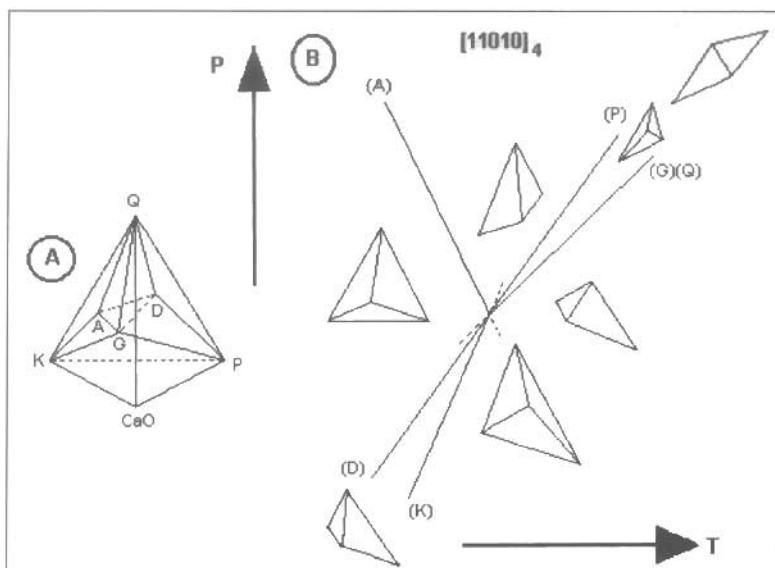


Figure 3: The system **CMAS**
A: The distribution of the phases **Diopside-Anorthite-Grossular-Korund-Periklase-Quartz** in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
B: The type of the Schreinemakers diagram is $[11010]_4$

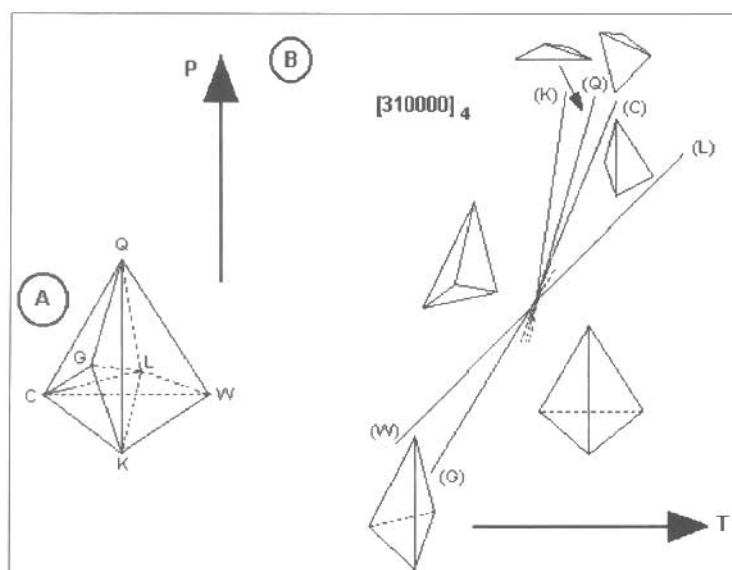


Figure 4: The system **CASH**
A: The distribution of the phases **Lawsonite-Grossular-CaO-Korund-Quartz-Water** in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$
B: The type of the Schreinemakers diagram is $[310000]_4$

5. Beispiel

Im quaternären System **CASH** liefern die sechs Phasen: **LeoNhardt** ($\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), **Skolezit** ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), **Prehnit** ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), **Margarit** ($\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{16}(\text{OH})_2$) und **Lawsonit** ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) und **Lawsonit**, folgende monovariante Reaktionen, deren thermochemische Bilanzen die nachstehende Tabelle enthält:

	ΔS [dJ.mol ⁻¹ .grd ⁻¹]	ΔV [cm ³ .mol ⁻¹]	dP/dT [bar/grd]
$2P + M = 2Z + L; (S),(N)$	21.0	-35.9	-0.6
$3N + 19P + 9M = 20Z + 13S; (L)$	2121.4	-73.0	-29.1
$P + M + 13S = 10L + 3N; (Z)$	-1911.4	-286.0	6.7
$2Z + 13S = 9L + P + 3N; (M)$	-1932.4	-250.1	7.7
$M + 2Z + 26S = 19L + 6N; (P)$	-3743.8	-536.1	7.0

Das Schreinemakers-Diagramm ist vom Typ $[201010]_4$ und ist in der Abb. 5 dargestellt.

Φηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεοφράστου" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Anmerkung: Die Mol-Volumina der vier letzten Phasen wurden errechnet aus dem Molekulargewicht und der röntgenographischen Dichte, welche in der ASTM-Kartei angegeben wird.

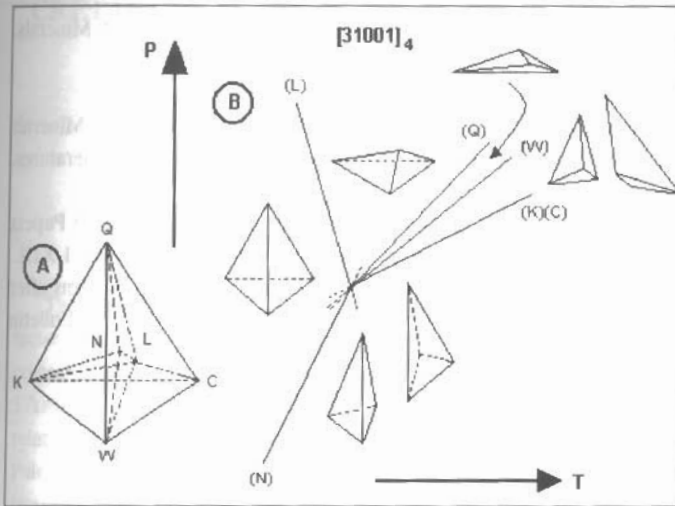


Figure 5: In the quaternary system CASH the phases LeoNhardite-Skolezite-Prehnite-Margarite-Zoisite-Lawsonite yield a Schreinemakers diagram of the type $[201010]_4$

6. Beispiel

Im quaternären System CASH nehmen die sechs Phasen: LeoNhardit, Lawsonit, Quarz, Korund, Wasser und CaO die Positionen der Abb. 6A ein, während ihre monovarianten Reaktionen und deren thermochemische Bilanzen folgende Tabelle enthält.

	ΔS [$\text{dJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grd}^{-1}$]	ΔV [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	dP/dT [bar/grd]
$8Q + 2K + 7W + 2C = N$; (L)	-773.9	11.3	-68.5
$2Q + K + 2W + C = L$; (N)	-743.4	-22.7	32.7
$4Q + 3W + 2L = N$; (K), (C)	712.9	56.7	12.6
$N + 2K + W + 2C = 4L$; (Q)	-2200.1	-102.1	21.5
$2N + 3K + 3C = 2Q + 7L$; (W)	-3656.0	-181.5	20.1

Das Schreinemakers-Diagramm des Systems ist vom Typ $[31001]_4$ und ist in der Abb. 6B dargestellt.

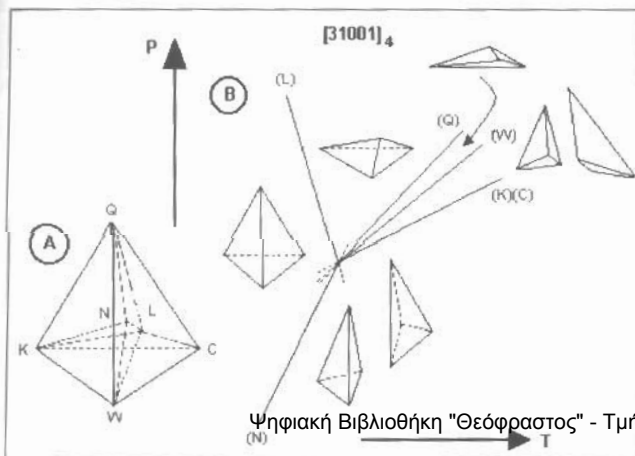


Figure 6: The system CASH

A: The distribution of the phases LeoNhardite-Lawsonite-Quartz-Korund-Water-CaO in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

B: The type of the Schreinemakers diagram is $[31001]_4$

LITERATUR

- DOLIVO-DOBROVOLSKY, V. V. 1970. The types of univariant points in physicochemical systems and the geometry of order. In: Contributions to Physicochemical Petrology, v. 2, Table 4, USSR, Moscow, Academy of Sciences, Institute of Solids, in russ. Sprache.
- KORZHINSKII, D. S. 1959. Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals. Consultants Bureau, Inc. New York, Chapman and Hall, Ltd. London, 103-125.
- NIGGLI, P. 1930. P-T-Diagramme für bestimmte Phasenzahl. Chemie der Erde, 5, 201-224.
- ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S., and FISHER, J. R. 1979. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher temperatures. Geological Survey Bulletin 1452.
- SCHREINEMAKERS, F. A. H. 1915-16. In-, Mono-, and Di-Variant Equilibria. A Series of 29 Papers appearing in the Proceedings of Koninklijke Akademie van Wetenschappen Te Amsterdam, I-XIII.
- ZEN, E-AN 1966. Construction of Pressure-Temperature Diagrams for Multicomponent Systems after the Method of Schreinemakers - A Geometric Approach. American Geological Survey Bulletin 1225.