

И. В. ГИНЗБУРГ

НОВОЕ В КРИСТАЛЛОХИМИИ ПИРОКСЕНОВ

Рентгеновский анализ структуры и основывающееся на нем представление о кристаллохимии пироксенов пережили два этапа с промежутком свыше 30 лет. В 1925—1930 гг. всего у двух: ромбического — гиперстена и у моноклинного — диопсида были определены параметры ячейки, пространственные группы симметрии и полностью расшифрованы структуры. Для ромбических пироксенов была принята структура гиперстена, для моноклинных — давалась по аналогии со структурой диопсида, так как лауэграммы, параметры ячейки и порошковые рентгенограммы его и некоторых других пироксенов были подобны. В 1954—1955 гг. по порошковым рентгенограммам было выявлено резкое отличие пижонита от сподумена и обоих — от остальных пироксенов, а также установлено некоторое различие между кальциевыми и натриевыми разновидностями.

Тем не менее, сложившееся к 1930 г. представление об одинаковой структуре всех моноклинных пироксенов несмотря на переменный их химический состав — оставалось незыблемым до 1959—1960 гг., когда одновременно с расшифровкой структур пижонита и клиноэнстатита, оказавшихся особыми, начался новый этап рентгеновского (монокристалльного и порошкового) изучения пироксенов. Анализ порошковых и дифрактограмм помог в 1963—1964 гг. выявить различия и, тем самым, ввести подразделения бескальциевых и кальциевых пироксенов по содержанию в них Mg и Fe²⁺ и натриевых — по содержанию Ca и Na.

Особенно плодотворными были 1965—1970 гг., в течение которых были расшифрованы структуры феррогиперстена, клиноэнстатита, протознстатита, жадеита, йохансенита, фассаита, клиноферросилита, ферросилита, омфацита, авгита, диопсида, эгирина, сподумена, космохлора, пижонита, энстатита (у искусственных геденбергита и чермакита — CaAl[SiAlO₆] определены пространственная группа и параметры ячейки). В течение второго этапа рентгеновского анализа монокристаллов выявлены детали и оттенки структуры 20 пироксенов, т. е. почти для всех крайних членов чистой линии и для некоторых промежуточных разновидностей. Параметры ячейки вычислены более чем у 500 пироксенов. В итоге познание кристаллохимии пироксенов стало глубже и приобрело иное качество. Полученные результаты оказались весьма интересны. К настоящему времени рентгенологи-структурщики опубликовали несколько сводок и ряд статей (Burnham, а. о., 1967; Zussman, 1968; Clark, а. о., 1968, 1969; Morimoto, Koto, 1969; Brown, 1972; Sadanaga, Okamura, 1971 и др.), что облегчает сопоставление структур.

В предлагаемом здесь обсуждении существующих данных основное внимание уделено изменчивости деталей строения и состава пироксе-

нов на фоне их кристаллохимического единства. Показано, что тонкие внутренние вариации полиэдров и сложенных ими цепочек геометрически сопряжены и обуславливают внешне выраженные различия сингоний, пространственных групп симметрии, параметров и объемов ячейки. Выявлено сходство внутренних и внешних вариаций кристаллохимической структуры пироксенов от замещения катионов и от структурных превращений первого и второго родов.

Рассматривая структуру диопсида как представителя всех пироксенов, Н. В. Белов (1970) замечает, что различия в радиусах трех атомов, заставляющих полиэдры, деформируют структуру; как именно — излагается в настоящей статье. Охарактеризована и ее деформированность при структурных превращениях.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПИРОКСЕНОВ В СВЕТЕ НОВЫХ ДАННЫХ

В соответствии с названиями пироксеновых видов-рядов приведены упрощенные формулы крайних или промежуточных их представителей (табл. 1) с указанием пространственных групп симметрии, а также пределов объема элементарной ячейки и плотности (для крайних по составу разновидностей каждого вида).

Пироксены отличаются от остальных силикатов типовой формулой XYZ_2O_6 и цепочечным строением, в котором каждая цепочка состоит из однородных полиэдров $M2$, $M1$ и T с характерными значениями параметров ячейки c_0 , b_0 . В указанном постоянстве пироксенов заключается относительное подобие их формул и внутреннего строения. При большом сходстве пироксенов обнаружено также их разнообразие не только в составе (что, в целом, давно известно), но и в вариациях структуры, выявленных рентгенографически в последнее десятилетие. Особенности строения уточняются все тем же путем, а также с помощью инфракрасной (АI) и мессбауэровской (Fe^{2+} , Fe^{3+}) спектроскопии.

Положениям в типовой формуле соответствуют следующие структурные позиции или полиэдры (и сложенные ими цепочки): $X - M2_{VI} =$ октаэдр или $M2_{VIII}$ — восьмивершинник, $Y - M1_{VI} =$ октаэдр, $Z - T_{IV} =$ тетраэдр (римские цифры — координация или число вершин полиэдров). Формула пироксенов, следовательно, имеет два вида написания: химическое XYZ_2O и структурное $M2M1T_2O_6$.

Сопряженные с особенностями структуры вариации состава катионных позиций $M2$ и $M1$ более существенны, чем анионной, — T . Главные вариации химизма ограничиваются десятью крайними чистыми членами, из которых девять известны в природе (табл. 2).

У огромного большинства пироксенов состав переменный: в каждом месте формулы обычно находится сразу несколько химических элементов, среди которых по количеству различаются главные, второстепенные и редкие примеси (они — в скобках): $M2 - Ca, Na, Fe^{2+}, Mg, (Li, K)$; $M1 - Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mn, (Cr^{3+}, Ti^{3+}, V, Co, Ni)$; $T - Si, Al, (Fe^{3+}, Ti^{4+})$. Между катионами осуществлен изоморфизм изовалентный — в пределах отдельных мест формулы: $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ в $M2$ и $M1$; $Mg, Fe^{2+} \rightleftharpoons Ca$ в $M2$; $Mg, Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn$ в $M1$; $Al \rightleftharpoons Fe^{3+} \rightleftharpoons Ti^{3+}$ в $M1$ и $Si \rightleftharpoons Ti^{4+}$ в T , а также гетеровалентный (с компенсацией валентности — при одновременном замещении в двух положениях формулы), двух типов и разным сочетанием катионов:

- $$\left. \begin{array}{l} R^{2+} \rightarrow R^{1+} - M2: \quad R^{2+} \rightarrow Li; \quad R^{2+} \rightarrow Na \\ R^{2+} \rightarrow R^{3+} - M1: \quad R^{2+} \rightarrow Al; \quad R^{2+} \rightarrow Al; \quad Fe^{3+}; Al, Fe^{3+}(\mp Ti^{3+}, \\ Cr^{3+}) \end{array} \right\}$$
- $$\left. \begin{array}{l} R^{2+} \rightarrow R^{3+} - M1: \quad Mg, Fe^{2+} \rightarrow Al \pm Fe^{3+} \pm Ti^{3+}; \quad Fe^{3+}, Al \pm Ti^{3+} \\ R^{4+} \rightarrow R^{3+} - T: \quad Si \rightarrow Al \pm Fe^{3+} \pm Ti^{3+}. \end{array} \right\}$$

Минеральные виды-ряды пироксенов

Название	Упрощенная формула	Пространственные группы	Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	Плотность, г/см^3
Энстатит — ферросилит	$\text{MgMg}[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>Pbca</i> *	834,4—876,6 **	3,11 **—3,96
Протоэнстатит — протоферрогипперстен	Структурная разповидность предыдущих	(<i>Pbcn</i> *)	—	—
Клиноэнстатит — клиноферросилит	То же	<i>P2₁/c</i>		
Пижопит	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})(\text{MgFe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	(<i>C2/c</i>)(<i>P2₁/n?</i>)	418,1 **—437,6 **	3,19 **—3,70 **
Авгит	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>P2₁/c</i> (<i>C2/c</i>)	429,1—436,0	3,17—3,45
Диопсид — геденбергит	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c</i>	423,0—446,9	3,24—3,65
Фассаит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_6]$	<i>C2/c</i> (<i>Pbca</i>)	436,6—456,5	3,22—3,65
Йохапсенит	$\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c</i>	430,2 **—446,3	3,23—3,39
Эгирин	$\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c</i>	450,5—461,3	3,44—3,55
Эгирин-диопсид, эгирин-геденбергит	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c</i>	428,0—429,4	3,45—3,60
Жадент	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	<i>C2/c</i>	435,9—447,3 **	3,32—3,60
Омфацит	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c, 2P, P2/n</i>	400,1—406,1	3,13—3,25
Космохлор	$\text{NaCr}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2/c</i>	421,1—436,2	3,18—3,39
Сподумен	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	<i>C2</i>	418,6—420,6	—
Чермакит (искусственный)	$\text{CaAl}[\text{SiAlO}_6]$	<i>C2, C2/c, (P2₁/n?)</i>	388,1—391,4	3,15—3,20
			421,8—422,3	3,42—3,43

Примечание. Сводные данные автора для пироксенов установленного состава, взятые из опубликованных в 1960—1972 гг. источников.

* Ромбическая сингония; остальные пироксены моноклининой сингонии; в скобках — пространственные группы, обнаруженные только у искусственных пироксенов (*Pbcn, P2₁/n, C2/c*) или при обжиге (*Pbcn, C2/c*) и ударном сжатии (*Pbca* — у диопсида) у природных минералов. $V, \text{Å}^3$ — по монокристалльным и порошковым данным, $d, \text{г/см}^3$ — измеренная.

** Объем элементарной ячейки и плотность у искусственных пироксенов. Указаны колебания V и d — для крайних по составу членов.

Химический состав и координация структурных позиций крайних членов пироксенов

Минерал	M _{2VI}	M _{1VI}	T _{IV}		Минерал	M _{2VIII}	M _{1VI}	T _{IV}	
Энстатит	Mg	Mg	Si ₂	O ₆	Диопсид	Ca	Mg	Si ₂	O ₆
Ферросилит	Fe ²⁺	Fe ²⁺	Si ₂	O ₆	Геденбергит*	Ca	Fe ²⁺	Si ₂	O ₆
Сподумен	Li	Al	Si ₂	O ₆	Йохансенит	Ca	Mn	Si ₂	O ₆
					Чермакит*	Ca	Al	Si, Al	O ₆
Примечание. Структура этих пироксенов изучена, кроме двух, помеченных звездочками: у них найдена лишь просторанственная группа и параметры ячейки.					Жадейт	Na	Al	Si ₂	O ₆
					Космохлор	Na	Cr ³⁺	Si ₂	O ₆
					Эгирин	Na	Fe ³⁺	Si ₂	O ₆

Во всяком пироксене возможны любые указанные изовалентные и гетеровалентные замещения; важно количество замещаемых катионов, но в единичной позиции, в узле кристаллической решетки, может находиться лишь один химический элемент: Ca_{0,5}²⁺ вместо Na_{1,0}¹⁺ — невероятно. В вычисленных из химических анализов формулах пироксенов необходимо учитывать распределение катионов по структурным позициям M₂, M₁, T (местам формулы X, Y, Z) так, чтобы сумма их коэффициентов была бы, соответственно, равной: 1,00, 1,00 и 2,00.

Структура отдельных пироксенов как цепочечных силикатов в общем подобна. Они сложены чередующимися одинарными цепочками трех сортов: тетраэдров — T, октаэдров — M₁ и восьмивершинников или неправильных октаэдров — M₂; все они направлены по удлинению минерала вдоль c₀. Тетраэдры — T соединены в цепочку вершинами, октаэдры — M₁, октаэдры или восьмивершинники — M₂ соединены в обоих M₁ и M₂ цепочках ребрами. Периоды повторяемости элементарной ячейки у всех пироксенов одинаковы по c₀ — два тетраэдра и по b₀ — одна цепочка тетраэдров: но они резко различны по a₀ — два слоя тетраэдров у моноклинных и четыре — у ромбических¹. Это самая значительная вариация структуры пироксенов, которая отразилась на их внешнем облике и четко различима кристаллооптически. Она представляет собой отражение разной координации M₂, которая зависит от заданной размерности заселяющего катиона. Малые — Mg, Fe²⁺ — удалены от двух вершин тетраэдра и имеют шестерную координацию, а крупные — Ca, Na — сближены с ними и находятся в восьмерной координации. Координация M₁ и T у всех пироксенов одинакова.

Значения периодов повторяемости — параметров ячейки пироксенов — подвержены колебаниям из-за изменения состава или структуры:

У моноклинных и ромбических	У моноклинных	У ромбических
c ₀ 5,18—5,32 Å	a ₀ 9,38—9,98 Å	a ₀ 18,21—18,43 Å
b ₀ 8,40—9,16 Å	β 104,8—110,25°	β 90,0°

Новое в кристаллохимии пироксенов основывается на недавно выявленных отклонениях в размерностях каждого из трех полиэдров M₂, M₁, T и в специфике их пространственного расположения. Это самые тонкие, частные, а по сути — внутренние вариации структуры пироксенов, которыми в конечном итоге обусловлены все другие, более общие и потому

¹ У искусственных проторомбических a₀ — в два T-слоя, как у моноклинных (a₀ = 9,25 Å).

лучше проявленные, как бы внешние ее вариации. Отклонения в размерах полиэдров связаны с различием межатомных расстояний, а отклонения в пространственном рисунке структуры вызваны комбинацией типов трех полиэдров и сортов их цепочек.

Различия в размерах полиэдров и в их пространственном расположении — два взаимосвязанных внутренних фактора, которые предопределяют более ярко выраженные внешние вариации структуры пироксенов. Они представлены (по нисходящему значению): 1 — разными сингониями; 2 — разными пространственными группами симметрии (в пределах обеих сингоний) и 3 — разными параметрами ячейки (при разных и одинаковых пространственных группах симметрии).

ВАРИАЦИИ ВЕЛИЧИНЫ И ФОРМЫ ПОЛИЭДРОВ ПИРОКСЕНОВ И ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ

Размерность $M2_{VI}$ и $VIII$, $M1_{VI}$, T_{IV} полиэдров дается по межатомным расстояниям — от ядер кислорода, расположенных в их вершинах, до ядер соответствующего катиона — в их центре. Каждое межатомное расстояние складывается из ионных радиусов кислорода и катиона с учетом отклонения их конфигураций от сферических или в связи с частичной перекрытостью. К настоящему времени найдены межатомные расстояния в структурах всех крайних чистых членов пироксенов и в некоторых промежуточных. Их величины можно принять в качестве корректирующих размерность катионов в каждой из трех $M2$, $M1$, T позиций. Так, средние межатомные расстояния катион — кислород располагаются в ряды, в которых последовательность соответствует увеличению среднего радиуса катиона (табл. 3). Положение о том, что в кристаллической структуре химический элемент (как катион, так и анион) проявляется прежде всего величиной, т. е. ионным радиусом, справедливо и для пироксенов.

Средние значения межатомных расстояний $M2 - O$, $M1 - O$, $T - O$ зависят от величины заселяющих их катионов, но контролируются предельными размерами самих полиэдров. Размерность полиэдра одного и того же типа меняется от вхождения разных катионов тем больше, чем больше разница в ионных радиусах катионов, но в разных полиэдрах одинаковые катионы имеют разную величину. Влияние на величины радиусов катионов (R_i) размерности полиэдров особенно наглядно видно из сопоставления данных последней колонки табл. 3. Для самого большого и самого малого катиона ΔR_i в $M2 = 31\%$, а $\Delta M2 - O = 15\%$; ΔR_i в $M1 = 37\%$, а $\Delta M1 - O = 6,5\%$; ΔR_i в $T = 26\%$, а $\Delta T - O = 2,40$ (без Fe^{3+} и Ti^{4+}), т. е. колебания величин средних межатомных расстояний значительно меньше колебаний средних ионных радиусов. Если прежде по разнице радиусов таких ионов в $M2$, как Mg и Ca , равной 31% , их замещение было трудно объяснить, так как их радиусы ионов почти вдвое превышали предельные 16% , допускаемые Гольдшмидтом при изоморфизме, то теперь, учитывая $\Delta M2 - O = 15\%$, оно не противоречит ранее установленному. Для объяснения вхождения в $M1$ Al вместо Mg , разница ионных радиусов которых $\Delta R_i = 18\%$, привлекали высокое давление, что сейчас излишне, так как даже для Al и Mn , с разницей $\Delta R_i = 37\%$, $\Delta M1 - O$ всего $6,5\%$. Определяемые из средних межатомных расстояний пределы колебания средних размеров полиэдров различны: у $M2_{VI} = 4\%$, $M2_{VIII} = 2,4\%$, $M2_{VI-VIII}$ — от 9 до 15% , у $M1_{R^{3+}} = 4,9\%$, $M1_{R^{2+}} = 4,2\%$, $M1_{R^{3+}-R^{2+}}$ — от $2,4$ до $6,5\%$, у $T = 2,4\%$ (без Fe^{3+} , Ti^{4+}).

Из сопоставления средних межатомных расстояний, т. е. средних размеров полиэдров каждой позиции (см. табл. 3), заключаем, что они

Таблица 3

Сравнение средних ионных радиусов катионов с межатомными расстояниями для тех же катионов и кислорода в трех полиэдрах пироксеновой структуры, Å

Средние ионные радиусы и межатомные расстояния							Разность средних ионных радиусов и межатомных расстояний				
Полиэдр <i>M2</i>											
Катион	Mg _{VI}	(Li _{VI})	Fe ²⁺ _{VI}	Na _{VIII}	Ca _{VIII}	(K _{0,01})	Разность катионов	Mg—Fe ²⁺	Fe ²⁺ —Na	Na—Ca	Mg—Ca
<i>ri</i> , <i>M2</i>	0,72	0,73	0,79	0,98	1,04	1,32	Δri , <i>M2</i>	0,07	0,19	0,06	0,32=31%
<i>M2—O</i>	2,15	2,21	2,22—2,24	2,47—2,52	2,50—2,53	—	$\Delta M2—O$	0,09=4%	0,30=12%	0,06=2,4%	0,38=15%
Полиэдр <i>M1</i>											
Катион	Al _{VI}	(Cr _{VI} ³⁺)	Fe ³⁺ _{VI}	Mg _{VI}	Fe ²⁺ _{VI}	Mn ²⁺ _{VI}	Разность катионов	Al—Fe ³⁺	Fe ³⁺ —Mg	Mg—Mn ²⁺	Al—Mn ²⁺
<i>ri</i> , <i>M1</i>	0,54	0,64	0,66	0,72	0,79	0,86	Δri , <i>M1</i>	0,12	0,06	0,14	0,32=37%
<i>M1—O</i>	1,92—1,93	1,998	2,02—2,03	2,07—2,08	2,14—2,15	2,173	$\Delta M1—O$	0,10=4,9%	0,06=2,4%	0,10=4,2%	0,153=6,5%
Полиэдр <i>T</i>											
Катион	Si при <i>M1=Al</i>	Si при <i>M1=Mn</i>	Si _{1,5}	Al _{0,5}	(Ti ⁴⁺)	(Fe ³⁺)	Разность катионов	Si _{Al} —Si _{Mn}	Si—Al	Si—Ti, Fe	Si _{AlVI} — —Si _{0,5AlVI}
<i>ri</i> , <i>T</i>	0,37	0,37	0,37	0,54	0,66	0,66	Δri , <i>T</i>	0,00	0,14	0,29	0,14=26%
<i>T—O</i>	1,622	1,644	1,666	—	—	—	$\Delta T—O$	0,022	—	—	0,044=2,4%

Примечания. 1. Средние ионные радиусы (*ri*) даны по разным системам и нескольким источникам; средние межатомные расстояния — по литературным данным. 2. В скобки заключены элементы, обычно находящиеся в виде примеси. 3. Fe²⁺—O в *M2* больше, чем в *M1*, на 0,08—0,10 Å; Mg—O в *M2* больше, чем в *M1*, на 0,07—0,10 Å; Al_{VI} — целиком занимающий положение *M1* уменьшает *M1—O* до 1,925 Å, а Al_{IV}, занимающий 1/4 позиции *T*, увеличивает *T—O* до 1,666 Å.

изменяются взаимно, но неравновелико. Так, значение $T - O$, занятого только Si, изменяется в связи с изменением значений $M2 - O$ и $M1 - O$, занятых разными катионами. Тот же катион в $M1$ может иметь разные величины $M1 - O$ из-за разных катионов в $M2$ (Mg клиноэнстатита и диопсида, Al сподумена и жадеита). Тот же катион в позициях $M2$ и $M1$ имеет разные значения (Mg клиноэнстатита и Fe^{2+} клиноферросилита). Тот же катион, например, в $M2$ получает разные значения $M2 - O$ в том случае, если $M1$ заселяется разными катионами (эгирин, жадеит, космохлор). Изменение размера хотя бы одного катиона, например, позиции $M1$ ведет к изменению величины $M2 - O$ (сподумен, жадеит), а позиции $M2 - O$ обуславливает изменение расстояний $M1 - O$ и $T - O$ (диопсид, йохансенит).

Колебания средних значений межатомных расстояний для тех же самых катионов в той же позиции (см. табл. 3 — $\Delta M1 - O = 0,01$; $\Delta T - O = 0,02$; $\Delta M2 - O = 0,01 - 0,05 \text{ \AA}$) и в разных позициях ($\Delta M2 - O - \Delta M1 - O = 0,07 - 0,10 \text{ \AA}$) — признак непостоянства размерности полиэдров и катионов.

Судя по отдельным межатомным расстояниям, формы тетраэдров, $M1$ -октаэдров, $M2$ -октаэдров и восьмивершинников далеки от идеальных. Каждый из них в той или иной степени искажен. Например, тетраэдры всегда удлинены в направлении вершин, которыми они соединены в цепочку; $M1$ -октаэдры по сравнению с $M2$ -октаэдрами искажены менее. Октаэдры $M2$ удлинены в сторону тетраэдрической цепочки и даже переходят в восьмивершинники — еще более удлинённые в том же направлении. Колебания отдельных значений межатомных расстояний показывают способность полиэдров в целом и образующих их катионов и кислорода, в частности, по-разному искажаться (поляризоваться) в кристаллической структуре, тем самым приспосабливаясь к ее строению.

Итак вариации межатомных расстояний, т. е. размерности полиэдров, оказываются следствием частичного или полного замещения катионов; они также могут явиться результатом структурных превращений при том же химическом составе.

ВАРИАЦИИ СТРОЕНИЯ ЦЕПОЧЕК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Первоначально каждая из трех разных цепочек $M2$, $M1$ и T ромбических и моноклинных пироксенов считалась неизменной и состоящей из одномерных полиэдров. В этом и видели постоянство внутреннего строения пироксенов. Новыми исследованиями, однако, установлен целый ряд отклонений от этого постоянства. Самую простую структуру, как недавно выяснилось, имеют большинство моноклинных пироксенов и проторомбические пироксены — у них все три полиэдра, составляющие каждую из трех однотипных цепочек, одного типа. У ромбических пироксенов¹, их моноклинных аналогов и у моноклинного пижонита $M2$ и $M1$ полиэдры и их цепочки одного типа, а один тип T -полиэдров образует два типа чередующихся T -цепочек.

Сподумен имеет по два типа $M2$, $M1$ и T полиэдров, чередующихся в одноименных цепочках одного типа. $P2$ -омфацит² характеризуется четырьмя типами всех трех $M2$, $M1$ и T полиэдров, которые чередуются

¹ У этих пироксенов, их моноклинных аналогов и пижонита, а также у сподумена порошковые рентгенограммы разные и к тому же отличаются от всех $C2/c$ моноклинных.

² У $P2$ - и $C2/c$ -омфацита порошковые рентгенограммы одинаковые.

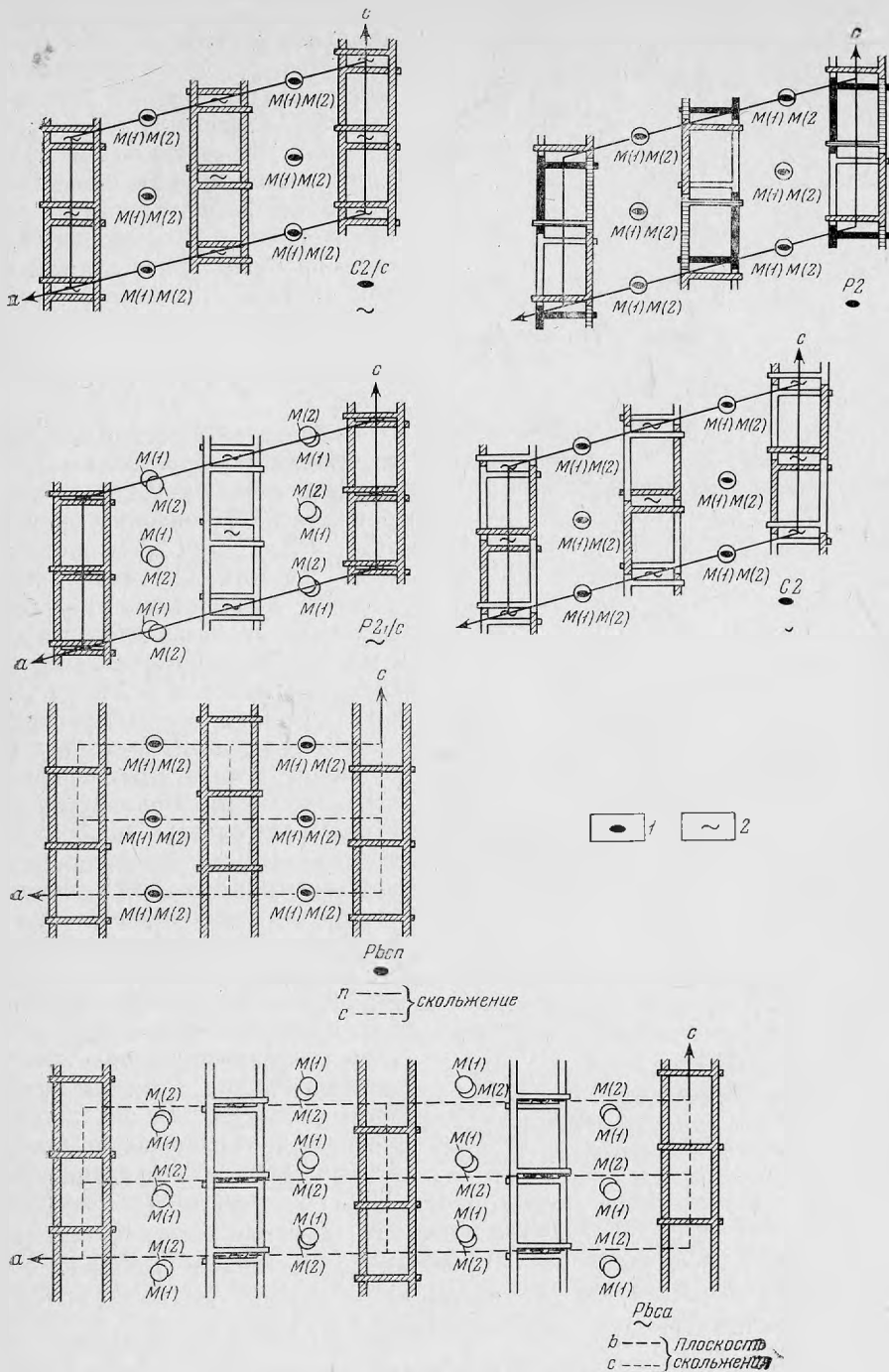


Рис. 1. Стилизованные схемы типов T -цепочек шести пространственных групп симметрии различных пироксенов по данным Зусмана

1—ось симметрии II порядка, 2—винтовая ось симметрии II порядка

Объяснения см. в табл. 4

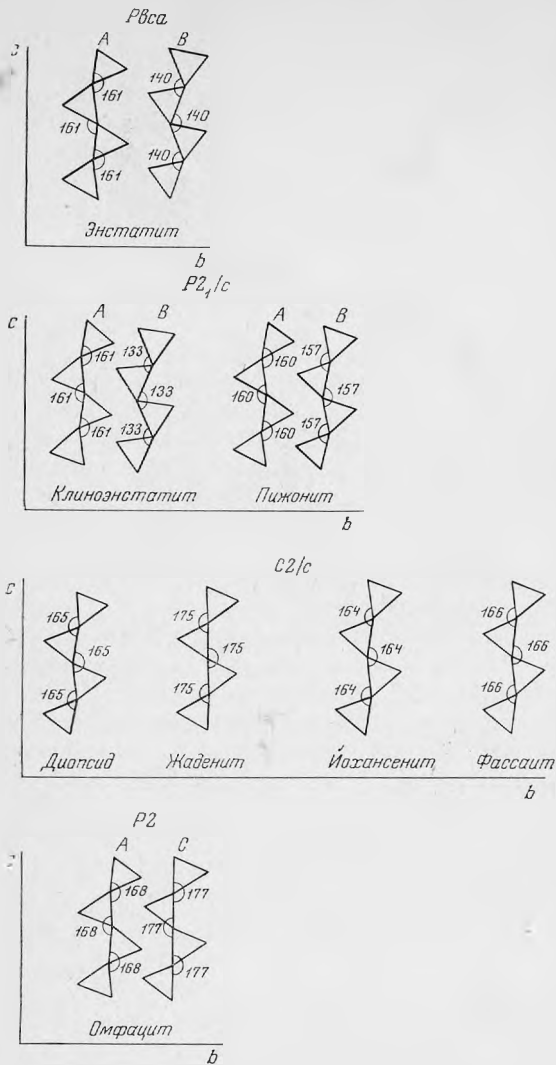


Рис. 2. Конфигурация $T-O$ цепочки и угол $O_3^* - O_3 - O_3''$ у пироксенов разных пространственных групп и состава, в проекции на (100) . Построена автором по литературным данным

лов и полевых шпатов пространственная группа одна и та же — $C2/m$, хотя типы структур — слоистая и каркасная различны. У пироксенов цепочечный тип структуры не меняется, но он испытывает разные вариации, внешне зафиксированные в разных пространственных группах, которые порождены внутренними вариациями (см. табл. 4, рис. 1). Наименьшее число независимых кристаллографических позиций — 6 наблюдается у $C2/c$ и $Pbcn$ пироксенов ($M2, M1, T, O_1, O_2, O_3$); наибольшее — 24 у $P2$ пироксенов (каждая из указанных выше позиций расщеплена).

Среди деталей вариаций кристаллической структуры пироксенов особенно показательна зигзагообразность или степень вытянутости $T-O$ цепочки, устанавливаемая по углу $O_3^* - O_3 - O_3''$, где O_3 — вершины, которыми тетраэдры соединяются друг с другом в цепочки (рис. 2). Степень вытянутости цепочки отчасти сказывается на величине параметра c_0 .

по два в двух типах каждой из трех цепочек. Все четыре сочетания типов полиэдров и сортов их цепочек сведены в табл. 4, где указаны отвечающие им пространственные группы симметрии. Взаимосвязь внутренних вариаций структуры, состоящих в сочетании полиэдров и сортов цепочек внешним показателем — пространственной группой симметрии, показана на рис. 1, заимствованном у Зусмана (Zussman, 1968).

Сейчас у пироксенов известны следующие пространственные группы симметрии: $Pbc_a, Pbcn$ — ромбической сингонии в $C2/c, P2_1/c, P2, P2/n, C2$ — моноклинной. Из них $C2/c$ считается исходной, а все остальные — производные и выводятся из нее сдвигами цепочек и (или) смещением катионов в $M2$ и $M1$ (см. рис. 1). Пироксены пространственных групп $C2/c$ и $Pbcn$ характеризуются самым простым строением: у них полиэдры однотипны и они слагают цепочки одного сорта. В пироксенах остальных пространственных групп наблюдается повторяемость, по-разному выраженная, или систематическая расщепленность то полиэдров, то цепочек, а также тех и других вместе. За символом, выражающим пространственную группу, который отражает лишь «голые» законы симметрии, каждый раз скрывается вполне конкретное содержание. Так, у некоторых амфиболов

Различия кристаллической структуры пироксенов по типам полиэдров и цепочек

Полиэдр	Тип полиэдра и тип цепочки	Пространственные группы
$M2$ и $M1$	По одному типу в каждой $M2-O$ и $M1-O$ цепочке	$C2/c$, $P2_1/c$ $Pbca$, $Pbcn$
	По два типа, которые чередуются в каждой $M2-O$ и $M1-O$ цепочке По четыре типа, чередующихся по два в каждом из двух типов $M2-O$ и $M1-O$ цепочек	$C2$ $P2$
T	Один тип и один тип $T-O$ цепочек Один тип и два типа $T-O$ цепочек	$C2/c$, $Pbcn$ $P2_1/c$, $Pbca$
	Два типа, которые чередуются в одном типе $T-O$ цепочки Четыре типа и два типа $T-O$ цепочек, каждая с двумя разными T	$C2$ $P2$

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СОПРЯЖЕННОСТЬ РАЗНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПОЛИЭДРОВ И ТИПОВ ЦЕПОЧЕК У ПИРОКСЕНОВ

Разная средняя размерность полиэдров ($M2 = 2,15 - 2,53 \text{ \AA}$, $M1 = 2,17 - 1,92 \text{ \AA}$, $T = 1,666 - 1,662 \text{ \AA}$) наряду с конкретными их размерами определяет собой не только разную величину и форму полиэдров, но сказывается на общей конфигурации, в том числе на изогнутости сложенных ими цепочек, а также на их взаимном смещении. В итоге осуществляется пространственная сопряженность всей структуры пироксенов. Если учесть, что каждый полиэдр может быть одного, двух и четырех типов (по величине и форме), а одноименная цепочка — одного или двух типов (по относительной зигзагообразности и по перемежаемости полиэдров), то станет очевидной сложность и стройность взаимных связей между размерностью полиэдров и геометрией их пространственного расположения в кристаллической структуре пироксенов.

Вариации размерности полиэдров, согласуясь с вариациями строения сложенных ими цепочек, отражаются на параметрах ячейки. Но они не являются простой суммой межкатоных расстояний. Даже самый простой из параметров — c_0 , отвечающий двум тетраэдрам в одноименной цепочке, не складывается из двух наиболее длинных межкатоных расстояний, по которым тетраэдры соединяются в цепочку, так как имеет значение угол взаимного наклона тетраэдров, т. е. искривленность цепочки. Параметр c_0 определяется как проекция на плоскость (100) двух соседних тетраэдров в цепочке. Параметр b_0 охватывает расстояние между смежными $M1$ — цепочками, разделенными $M2$ — цепочкой. Параметр a_0 включает две T цепочки, $M2$ цепочку между ними и по половине $M1$ цепочки с двух сторон у моноклинных пироксенов; у ромбических a_0 — удвоен. Таким образом, параметры ячейки — это сопряженная совокупность тончайших вариаций размерности полиэдров и конфигурации сложенных ими цепочек, испытавших взаимное влияние.

Изменение размерности лишь части полиэдров хотя бы в одной цепочке сопровождается отклонениями в структуре пироксенов и приводит в итоге к изменению величин параметров ячейки в рамках той же пространственной группы симметрии. Более существенные и неравновеликие отклонения в размерах полиэдров и в конфигурации их цепочек завершаются уже сменной пространственных групп симметрии и даже сингонии при одновремен-

ном изменении параметров ячейки. Например, изменение размерности и координации $M2$ полиэдра сопровождается весьма деликатным разделением T цепочки на две с разной вытянутостью — это знаменует переход пространственной группы $C2/c$ в $P2_1/c$ моноклинной сингонии или в $Pbca$ — ромбической.

При минимальных размерах $M1$ и $M2$ полиэдров отмечается раздвоение каждого из них и T полиэдра, а также их перемежаемость в цепочках одного типа. При нахождении в $M2$ и в $M1$ по два разной величины катиона происходит расчлененность размеров у $M2$, $M1$ и T полиэдров, которые группируются по два в двух типах каждой их цепочки (см. табл. 4).

Из данных по расшифровке структур пироксенов следует, что в смене пространственных групп симметрии заложены вариации размерности и пространственной геометрии. Значит, изменение пространственной группы является количественной характеристикой структуры пироксенов, подобно изменению параметров и объема ячейки. Связь элементов симметрии каждой пространственной группы с особенностями вариаций внутреннего строения пироксенов наглядно иллюстрируется уже упомянутым рис. 1.

Итак, путем сопряженных отклонений в размерах полиэдров и в строении их цепочек достигается общая целостность пироксеновой структуры. Вариации полиэдров и их пространственной геометрии — тончайшая реакция всей структуры пироксенов на замещение катионов и на изменения $P - T$ условий образования и преобразования пироксенов. Обусловленные совместными вариациями деталей структуры изменения объема ячейки пироксенов — показатель плотности пироксенов при разном и одинаковом их составе.

ВАРИАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ ОТ ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ И ОТ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Все вариации кристаллической структуры пироксенов подразделяются на две группы: на произошедшие вследствие изменения состава и на возникшие без изменения состава. Изоморфное вхождение конкретных химических элементов в определенные позиции структуры непосредственно раскрывает связь состава и строения. Преобразование структуры при неизменном составе служит косвенным признаком связи состава и строения, так как только определенного состава пироксены обладают полиморфизмом (табл. 5).

В целом взаимоприспособляемость состава и структуры пироксенов четырехвариантна (табл. 6).

1. Изменения пространственной группы симметрии (\pm сингонии) и параметров ячейки вследствие изменения состава.

2. Такие же изменения структуры при постоянном составе.

3. Изменения только параметров ячейки под влиянием изменения состава.

4. Изменения параметров ячейки при одинаковом составе.

Изменения структуры вследствие изменения состава. Нахождение в $M2$ не $(Ca, Na)_{VIII}$, а $(Mg, Fe^{2+})_{VI}$ приводит к разным пространственным группам симметрии $C2/c$ и $P2_1/c$ и даже к разным сингониям $C2/c$ и $Pbca$. Нахождение в $M2$ не Na_{VIII} , а Li_{VI} обуславливает смену пространственных групп симметрии $C2/c$ на $C2$. В обоих случаях изменяются еще и параметры ячейки.

Изменение структуры при постоянном составе. Это структурные превращения первого рода. Они отмечаются у пироксенов определенного состава. $MgMgSi_2O_6$ имеют орто-прото-клино-превращения, отвечающие пространственным группам симметрии: $Pbca - Pbcn - P2_1/c$, а у $Fe^{2+}Fe^{2+}Si_2O_6$ выявлен один орто-клино-переход $Pbca - P2_1/c$. У обоих с превращениями изменяются параметры ячейки. $(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})Si_2O_6$ характеризуется тремя пространственными

Таблица 5

Изменения межатомных расстояний пироксенов, Å

В процессе замещения катионов				При структурных превращениях			
Название	M2—O	M1—O	T—O	Название	M2—O	M1—O	T—O
Клиноэристит $P2_1/c$	Mg _{VI} 2,15	Mg 2,07	Si 1,64—A* 1,66—B	Эристит $Pbca$	Mg _{VI} 2,158	Mg 2,07	Si 1,630—A 1,641—B
Клиноферросилит $P2_1/c$	Fe ²⁺ 2,224	Fe ²⁺ 2,137	Si 1,623—A 1,635—B	Ферросилит $Pbca$	Fe ²⁺ 2,240	Fe ²⁺ 2,145	Si 1,624—A 1,614—B
Сподумен $C2$	Li _{VI} 2,21	Al 1,920	Si 1,622—A	Протоэристит $Pbcn$	Mg _{VI} 2,25	Mg 2,10	Si 1,65—A
Диоксид $C2/c$	Ca _{VIII} 2,499	Mg 2,078	Si 1,636—A	Омфацил $C2/c$	Ca, Na _{VIII} 2,495	Mg, Al, Fe 2,04	Si 1,630—A
Фассаит $C2/c$	Ca 2,53	Mg, Fe ²⁺ Al, Fe ³⁺ 2,07	Si, Al 1,66—A	Омфацил $P2$	Na > Ca 2,48	Mg, Fe 2,06	Si 1,64—A1
Жадит $C2/c$	Na _{VIII} 2,469	Al 1,93	Si 1,622—A		Na, Ca 2,46	Mg, Fe 2,08	Si 1,63—A2
Эгирип $C2/c$	Na 2,515	Fe ³⁺ 2,024	Si 1,628—A		Ca, Na 2,49	Al 1,92	Si 1,63—C1
Йохансенит $C2/c$	Ca 2,53	Mn ²⁺ 2,173	Si 1,644—A		Ca > Na 2,53	Al(Fe) 1,96	Si 1,62—C2

Примечание. Таблица составлена в основном по данным Кларка с соавторами (Clark a. a., 1968; 1969), в меньшей степени по другим источникам.

* Буквами А, В, С обозначены цепочки разных типов.

группами симметрии $C2/c$, $P2$, $P2/n$ моноклинной сингонии (при сходных параметрах ячейки).

Изменения параметров ячейки без изменения пространственной группы симметрии. Эти изменения, согласные с изменением состава, известны у ромбических — $Pbca$ и у моноклинных — $C2/c$, $P2$ пироксенов; они тем больше, чем больше разница в размере радиуса ионов, замещающих друг друга катионов в $M1$ или в $M2$ и $M1$; замещения в $M2$, а также в $M2$ и в T дают меньшие изменения параметров ячейки (см. табл. 3).

Изменения параметров ячейки при неизменном составе. У пироксенов обнаружены явные признаки структурных превращений второго рода, которые заключаются в изменении только параметров ячейки без изменения состава и без признаков структурных превращений первого рода. Такие изменения получены в пироксенах ис-

Примеры изменения кристаллической структуры пироксенов под влиянием замещения катионов и структурных превращений

Изменения решетки		Причины, вызвавшие изменения		Примеры
главные	сопутствующие	замещения катионов	структурные превращения	
Разные сингонии	Разные пространственные группы, <i>T</i> -цепочки, <i>M2</i> , параметры и объем ячейки	Ca в $M2_{VIII}$ — Mg в $M2_{VI}$	—	Диопсид и энстатит
	Разные пространственные группы, параметры и объемы ячейки	—	1-го рода; ортоклино-переход (форма изменена сильно)	Клиноэнстатит и энстатит
Разные пространственные группы	Разные параметры и объемы ячейки	Na ¹⁺ в $M2_{VIII}$ — Li ¹⁺ в $M2_{VI}$	—	Жадеит и сподумен
	Разные <i>T</i> -цепочки, <i>M2</i> и <i>M1</i>	—	1-го рода; упорядоченность R ³⁺ в <i>M1</i> (форма изменена слабо)	<i>C2/c</i> -омфацит и <i>P2</i> -омфацит
Разные параметры	Разные параметры и объемы ячейки	Mg в <i>M1</i> — Fe ²⁺ в <i>M1</i>	—	Диопсид и геденбергит
		—	2-го рода (сильно изменены размеры)	Фассаит и фассаит
Разные параметры	Разные <i>T</i> -цепочки* и объемы ячейки	Mn в <i>M1</i> — Al в <i>M1</i>	—	Иохансенит и жадеит
	Разные <i>T</i> -цепочки* и объемы ячейки		2-го рода (слабо изменены размеры)	Пишонит и пижонит

* По степени вытянутости.

кусственно при ударном сжатии (уменьшение объема ячейки) и при отжиге (увеличение ее объема). Имеются и природные пироксены с необычно большим и малым объемом ячейки для данного их состава (Гинзбург, 1973).

Итак, у пироксенов главных вариаций их кристаллической структуры три: изменение сингонии, пространственной группы симметрии и параметров ячейки, а причин, которыми они обусловлены, две: замещение катионов и структурные превращения (см. табл. 5 и 6). Сходство результатов реакции структуры пироксенов на замещения катионов и на структурные превращения делает представление о кристаллохимии этих минералов более емким и гибким.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В статье рассмотрено отражение результатов рентгеновского изучения пироксенов на представлении об их кристаллохимии. Критически обобщены литературные сведения по расшифровке структур 20 пироксенов.

2. У одинаковых катионов оказались разные межатомные расстояния в полиэдрах одного и другого типов. Средние межатомные расстояния воз-

растают в той же последовательности, какая установлена для средних радиусов ионов одноименных катионов.

3. Показаны изменения величины и формы полиэдров из-за замещения катионов, изменения строения полиэдрических цепочек со сменой сингонии или пространственных групп симметрии, а также геометрически трехмерная сопряженность вариаций размерности полиэдров и строения сложенных ими цепочек.

4. Из этих конкретных данных впервые сделан вывод о том, что подобные (схожие) преобразования структуры пироксенов могут явиться следствием как замещения катионов, так и структурных превращений. Среди последних указываются превращения, относимые ко второму роду, при которых параметры и объем ячейки изменяются без изменения состава и пространственной группы симметрии, что является новым для пироксенов.

5. Обращает внимание на себя то, что именно тонкие внутренние вариации размерности полиэдров, сочетания одно- и разноразмерных полиэдров в цепочках одного или двух типов внешне проявлены (в порядке кристаллографической значимости); в разных сингониях (их две) в разных пространственных группах симметрии (их семь) и в разных параметрах ячейки.

6. Подтверждено, что изменение сингоний и пространственных групп симметрии (\pm параметров ячейки) происходит у пироксенов с сохранением общего типа их структуры. Это расширяет и углубляет понятие о кристаллохимии пироксенов как об общности не только с варьирующим составом, но и с варьирующей структурой.

Литература

Белов Н. В. XXI. Очерки по структурной минералогии. Очерк 131. — Мин. сборник Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 2.

Гинзбург И. В. О структурном типоморфизме пироксенов (исходя из объема элементарной ячейки). — Труды Минерал. музея АН СССР, 1973, вып. 22.

Brown W. L. La symétrie et les solutions solides des clinopyroxènes. — Bull. Soc. franç. min. crist., 1972, 95, № 5.

Burnham C. W., Clark J. R., Papike J. J., Prewitt C. T. A proposed crystallographic nomenclature for clinopyroxene structures. — Z. Krist., 1967, 125.

Clare J. R., Appleman D. E., Papike J. J. Bonding in eight ordered clinopyroxenes isostructural with diopside. — Contrib. Min. Petrol., 1968, 20.

Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. — In: «Pyroxenes and amphiboles crystal chemistry and phase petrology». Min. Soc. Amer., Spec. Papers, No 2 1969.

Morimoto N., Koto K. The crystal structure of orthoenstatite. — Z. Krist., 1969, 129, H. 1/4.

Sadanaga R., Okamura F. P. On the high-clino phase of enstatite. — Min. J., 1971, 6, No 5.

Zussman J. The crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. I. Pyroxenes. — Earth Sci. Rev., 1968, 4, No 1.