

И. В. ГИНЗБУРГ

**О СТРУКТУРНОМ ТИПОМОРФИЗМЕ ПИРОКСЕНОВ**

(исходя из объема элементарной ячейки)

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящей статье рассматривается типоморфизм пироксенов с точки зрения объема элементарной ячейки, который является не только выражением степени ее плотности (рыхлости), но при сопоставлении со структурой решетки и ее составом приобретает четкий кристаллохимический смысл. Это позволяет различать у пироксенов собственно структурный типоморфизм (охватывающий полиморфизм, упорядоченность и другие пока ближе не определяемые структурные превращения), а также собственно типоморфизм состава, т. е. изоморфизм (который выражается во взаимной заменяемости отдельных катионов и их сочетаний, именуемых твердыми растворами).

Задачей автора являлась количественная оценка изменения объема элементарной ячейки в результате структурных превращений и замещений катионов. Сопоставление объемов элементарных ячеек цепочечных силикатов представляет собой новый подход, предложенный А. Л. Литвиным для амфиболов и И. В. Гинзбург для пироксенов. У одинаковых по составу представителей этих минералов отмечались изменения сингонии, пространственной симметрии и упорядоченности. Обсуждались проявления этих структурных превращений на лауэграммах, вайсенбергограммах, дебаеграммах и дифрактограммах порошка. Изменения параметров ячейки связывались с тем или иным структурным превращением. Эффект же изменения объема ячейки во внимание не принимался.

Автором были выявлены природные пироксены (и амфиболы), у которых объем ячейки оказался заметно ниже или выше нормы. Для объяснения этого потребовалось привлечь новые экспериментальные данные о пироксенах (и амфиболах), а также о других минералах и синтетических кристаллах.

Отражение на параметрах ячейки пироксенов (и амфиболов) изоморфных замещений было предметом многих специальных статей и монографии Н. Л. Добрецова с соавторами (1971), в которых связь «состав—параметр» показывалась графически, с помощью уравнений регрессии и других статистических методов. В итоге был установлен ряд закономерностей, связывающих размерность главных катионов и величины отдельных параметров. Изменения объема ячейки вследствие замещения одних катионов другими с иной размерностью (за редким исключением; Косой, Шемякин, 1971) не обсуждались, хотя величины объема ячейки иногда приводились. Влияние всех компонентов химического состава авгитов на параметры ячейки, в том числе на ее объем, показано математически: катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  уменьшают объем ячейки;  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  увеличивают (Семенов, 1970).

Была известна неоднозначность параметров ячейки, полученных на кристаллах и вычисленных по разному набору линий порошковых рентгенограмм у того же амфибола (Гинзбург и др., 1961). Похожие данные имеются и для пироксенов. Параметры ячейки одного и того же пироксена, снятые с монокристаллов и вычисленные по порошковым рентгенограммам, не совпадают, и разница в объеме ячейки, выраженная в процентах ( $\Delta V$ , %), варьирует от 0,02 у бронзита (Гинзбург и др., 1961) до 2,20 у фассаита (Гинзбург, Разманова, 1973). Результаты повторных определений параметров ячейки на монокристаллах того же пироксена обычно неодинаковы. Их  $\Delta V = 0,05-2,30\%$  (Black, 1970, и др.; Гинзбург, Разманова, 1973). При вычислении параметров по порошковым рентгенограммам используют тот или иной, но ограниченный набор линий, как сделано для авгитов (Brown, 1960). У омфацита в виде опыта параметры рассчитаны по 5 наборам большего числа (11, 13, 19, 31, 42) линий; колебания  $\Delta V$  при этом составили 0,02—0,51% (Warner, 1964). Итак, значения параметров и объема ячейки того же пироксена, найденные одним или разными методами, редко тождественны. Пределы погрешности одного и разных методов оказываются близкими. Тем не менее во избежание отклонений, связанных с различиями монокристалльного и порошкового методов, а также с неодинаковой точностью приборов, приняты жесткие условия для сравнения объемов ячеек пироксенов (амфиболов и других минералов): у сравниваемой пары параметры ячейки должны быть определены одним методом, желательнее на сходной аппаратуре и по возможности одним рентгенологом.

В публикациях очень мало данных о параметрах элементарной ячейки природных пироксенов, охарактеризованных химически, у которых были бы точно диагностированы структурные превращения или было бы известно, что при естественных процессах они подверглись отжигу, равностороннему или ударному сжатию. Мало сведений о параметрах ячейки крайних членов изоморфных рядов и серий природных пироксенов с анализированным составом. Все же удалось подобрать около 50 пар пироксенов, 10 пар амфиболов (из них 6 пар — по материалам автора, остальные литературные, в основном за 1963—1971 гг.). Для сравнения приведены пара альбита, ряд пар синтетических минералов и полиморфных фаз C и SiO<sub>2</sub>. Большинство значений объема элементарной ячейки вычислено автором. Фактический материал представлен в табл. 1—3 и на графиках (рис. 3 и 4).

Структурная плотность (рыхлость) минералов обозначает количество узлов кристаллической решетки в одном  $\text{\AA}^3$  (узел/1  $\text{\AA}^3$ ). При ее определении (Евзикова, 1966) нет необходимости знать структуру минерала и объем его элементарной ячейки. Это удобно при сравнении минералов с разными структурой и (или) составом. Для характеристики представителей группы пироксенов (как и внутри других групп минералов) общая формула и тип структуры которых одинаковы, а конкретные химический состав и (или) структура отличаются, гораздо эффективнее сопоставление объемов элементарной ячейки ( $V$ ,  $\text{\AA}^3$ ). При этом различие в объеме ячейки отображает разную степень заполнения пространства тем же числом атомов: если объем ячейки меньше, то плотность упаковки больше. Так, у клиноэнстатита объем ячейки меньше, чем у диспсида. Значит, он плотнее (относительная структурная рыхлость  $\omega$  спсх минералов приведена для сравнения):

	$V, \text{\AA}^3$	$\Delta V, \text{\AA}^3$	$\omega$	$\Delta \omega$
Клиноэнстатит MgMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	415,5	25,2	6,37	0,29
Диопсид CaMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	440,7		6,66	

Объем ячейки заключает внешние (сингония, пространственная группа симметрии, линейные и угловые параметры ячейки) и внутренние (размер и форма полиэдров, их сочетание и пространственные комбинации) вариации кристаллической структуры. Отсюда характеристика пироксенов на основе

объема элементарной ячейки более структурна, чем исходя из структурной плотности<sup>1</sup>.

Хотя, по М. М. Сливко (1965), понятие «изоморфизм соединений (минералов)» и «изоморфные замещения химических элементов» не одно и то же, здесь термин «изоморфизм» употребляется в значении «изоморфные замещения». Ведь у пироксенов замещения главных катионов в пределе выражают изоморфизм крайних чистых членов, т. е. изоморфизм крайних представителей пироксенов выступает как следствие изоморфного замещения элементов. Это же отмечается у гранатов, оливинов, полевых шпатов, амфиболов и других минералов переменного состава.

### Изменения объема элементарной ячейки пироксенов при структурных превращениях

Изменения объема пироксенов (и амфиболов) могут быть связаны с явными, т. е. вполне определенными структурными превращениями, а также с неявными структурными превращениями, механизм которых допускается, но пока точно не установлен. Примеров тех и других структурных превращений еще мало.

Известны следующие четыре вида явных структурных превращений (табл. 1).

1. Смена сингонии. Ромбическая  $\rightleftharpoons$  моноклиновая у пироксенов: энстатит — клиноэнстатит (1а, 1б, 2, табл. 1), ферросилит — клиноферросилит (3а, 3б, табл. 1), ромбический диопсид — диопсид (4б, 4а, табл. 1); у амфиболов: антофиллит — клиноантофиллит, ромбический гастингсит — гастингсит (9, 8, табл. 1) и др.

2. Смена пространственной группы симметрии при той же сингонии в результате упорядоченности  $R^{3+}$  в октаэдрах у омфацита (5а, 5б и 5а, 6г, табл. 1), а также у амфиболов: куммингтонита (10, табл. 1) и роговых обманок.

3. Разная упорядоченность  $R^{3+}$  в октаэдрах у омфацита (6, табл. 1) и у куммингтонита, но те же пространственная группа симметрии и сингония.

4. Разная упорядоченность Si и Al в тетраэдрах у пироксенов и амфиболов не выявлена, но вероятно по аналогии с альбитом (11, табл. 1), у которого те же пространственная группа симметрии и сингония.

Все эти виды структурных превращений сопровождаются незначительным изменением объема ячейки (от 0,02—0,04 до 0,4—0,7 и даже 0,9—1,2% у пироксенов, 0,2—0,9% у амфиболов и 0,65% у альбита). Следовательно, мнение, что упорядоченность сильно уплотняет ячейку, неверно. У ромбических пироксенов и амфиболов  $1/2 V > V$  ( $\text{Å}^3$ ) моноклиновых их аналогов, если условия их образования или получения те же (1а, 1б, 2, 3а, 3б, 8, табл. 1). Если эти условия разные, то  $1/2 V$  ( $\text{Å}^3$ ) ромбических  $< V$  ( $\text{Å}^3$ ) моноклиновых (1а и 1в, 1а и 1г, 3а и 3в, 4б и 4а, табл. 1); исключение (9, табл. 1). У омфацита с центросимметричной ячейкой  $V > V$  ( $\text{Å}^3$ ) омфацита с примитивной ячейкой; их  $\Delta V = 1,2\%$  (6г, 5а, табл. 1). В природе ромбическая форма Mg-Fe пироксенов и амфиболов устойчивее моноклиновой, а устойчивость обеих форм омфацита близкая, т. е. нет четкости во взаимосвязи между устойчивостью и объемом ячейки.

<sup>1</sup> Помимо применяемых в минералогии понятий объемной плотности, которая дается по объему ячейки —  $V$ ,  $\text{Å}^3$  и структурных плотности, рыхлости — узел/ $\text{Å}^3$  (абсолютная структурная плотность  $\eta$  и рыхлость  $\Omega$ , относительная структурная плотность  $\frac{1}{\omega}$  и рыхлость  $\omega$ ), имеются еще два общих понятия плотности. Это собственно плотность (или по-прежнему «удельный вес»), получаемая экспериментально —  $d$ ,  $г/см^3$ , и рентгеновская плотность —  $\rho$ ,  $г/см^3$ , представляющая собой теоретическую или вычисленную плотность.

## Изменения параметров ячейки и ее объема у пироксенов

№ пп	Минерал	П, И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
I. Связанные со структурными превращениями первого рода													
1а	Энстатит	П	М	18,210	8,812	5,178	90°00'	1/2=415,5	0,1	0,024	<i>Pbca</i>	Из метеорита Бишоп-вил	Morimoto, Kato, 1969
б	Клиноэнстатит	П→И	М	9,620	8,825	5,188	108 20	415,4	3,5	0,83	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Отожжен при 1400° С, 24 час	Morimoto et al., 1960
в	»	И	М	9,612	8,820	5,201	108 10	418,9	1,9	0,45	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Lindemann, 1956
г	»	И	П	9,618	8,828	5,186	108 22	417,0			<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		Kuno, Hess, 1953
д	Клиноэнстатит высокий	П→И	М	9,93	8,79	5,34	110 15	437,2	$V_d - V_6$ 21,8	4,99	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> — клиноэнстатит при 1050—1100° С	Sadanaga, Okamura, 1971
2	Энстатит	И	П	18,225	8,815	5,175	90 00	1/2=415,7	0,2	0,04	<i>Pbca</i>	Среднее из трех определений	Stephenson et al., 1966
	Клиноэнстатит низкий	И	П	9,605	8,815	5,169	108 24	415,5			<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		
3а	Ферросилит	И	М	18,431	9,080	5,238	90 00	1/2=438,3			<i>Pbca</i>	$\text{Fe}_2^+[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Burnham, 1968
б	Клиноферросилит	И	М	9,709	9,087	2,228	108 24	437,6	0,7	0,16	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$\text{Fe}_{1,9}^{2+}\text{Mn}_{0,1}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ; из литофиз	Bown, 1965
в	»	П	М	9,718	9,088	5,239	108 27	438,9	1,3	0,30		В атмосфере Ar при 775° С и 500 бар	Ghose, Weidner, 1970
г	»	И	М	9,77	9,08	5,30	109 30	443,2	$V_\Gamma - V_6$ 5,6	1,27	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{3б} - V_{1д} = 0,4$			—	—	—
4а	Диопсид	П	М	9,747	8,960	5,238	105 36	440,7	1,2	0,27	<i>C2/c</i>	С Луны	Wenk, 1970
б	Ортодиопсид	П	М	9,723	8,937	5,253	105 40	439,3			<i>Pbca</i>		
5а	Омфацит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 54	421,1	2,8	0,66	<i>P2/n</i>	Более упорядочен	Matsumoto, Banpo, 1970
б	»	П	М	9,596	8,771	5,265	106 56	423,9			<i>P2</i>	Менее упорядочен $R^{3+}$ в М1	Clark, Papike, 1968
бв	»	П	П	9,655	8,813	5,225	106 53	425,44	1,54	0,36	<i>C2/c</i>	Не упорядочен	Афанасьев и др., 1969
г	»	П	П	9,662	8,819	5,228	106 33	427,0	1,56	0,37	<i>C2/c</i>	То же	Clark, Papike, 1968
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{5а} - V_{6г} = 1,2$			—	—	—

№ пп	Минерал	П, И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$
7	Пижонит	П	М	9,76	9,00	5,25
8	Ортогастингсит	П→И	М	9,86	9,11	5,33
		П	М	19,25	18,00	5,31
9	Гастингсит	П	М	9,90	18,00	5,31
	Антофиллит	П	М	18,56	18,01	5,28
	Клиноантофиллит	П	М	9,87	17,95	5,27
10	Куммингтонит	П	М	9,550	18,007	5,298
		П→И	М	9,56	(18,20)	5,31
11	низкий	П	М	8,14	12,79	7,16
	Альбит					
	высокий	П→И	М	8,15	12,88	7,11
II. Связанные со с						
12	Фассаит	П	М	9,59	8,76	5,24
		П	М	9,79	8,91	5,32
13а	Авгит	П	М	8,90	9,00	5,26
		П→И	М	9,86	9,11	5,28
13б	Протоэнстатит	И	П	9,25	8,74	5,32
		И	П	9,34	8,79	5,36
14	Энстатит	П	М	18,217	8,816	5,180
		П	М	18,25	8,81	5,15

Таблица 1 (продолжение)

$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
109°00'	436,0	15,1	3,35	$P2_1/c$	—	Prewitt, Parike, 1970
109 36	451,1			$C2/c$	Нагрет до 670° С	
90 00	1/2=920,0	8,2	0,89	$Pnma$	—	Гинзбург, Белона, 1960
105 30	911,8			$C2/m$	—	
90 00	1/2=882,8	2,9	0,24	$Pnma$	$Mg_2[(Si_4O_{11})OH_2]$	Finger, 1970 Bown, 1966
109 30	880,0			$C2/m$		
102 39	889,0	(12,2)	(1,35)	$P2_1/m$	—	Prewitt, Parike, 1970
101 15	(901,2)			$C2/m$	Нагрет до 45—500° С	
$\alpha 94$ 20	664,7	4,4	0,65	$C2/m$	Упорядочен Разупорядочен отжигом	Al в T (Z) Дир и др., 1965
$\beta 116$ 34						
$\gamma 87$ 39	669,1	4,4	0,65	$C2/m$	Упорядочен Разупорядочен отжигом	Al в T (Z) Дир и др., 1965
$\alpha 93$ 22						
$\beta 116$ 18	669,1	4,4	0,65	$C2/m$	Упорядочен Разупорядочен отжигом	Al в T (Z) Дир и др., 1965
$\gamma 90$ 17						

структурными превращениями второго рода

106 16	422,6	23,7	5,31	$C2/c$	—	Гинзбург, Разманова, 1973
105 54	446,3			$C2/c$	—	
105 36	446,9	9,0	1,96	$C2/c$	—	Prewitt, Parike, 1970
106 00	455,9			$C2/c$	Он же, нагрет до 670° С	
90 00	429,9	10,8	2,20	$Pbcn$	Изучен при комнатной температуре Изучен при 1500 ± 6° С	Smith, 1959 Okamura, Sadanaga, 1970
90 00	440,0			$Pbcn$		
90 00	1/2=415,15	1,10	0,27	$Pbca$	Метеорит Бишопвил	Pollack, Ruble, 1964
90 00	1/2=414,05				Метеорит Камберленд-Фоллс	

Таблица 1 (окончание)

Таблица 1 (окончание)

№ пп	Минерал	П, И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
15а б в	Диопсид	П	М	9,783	8,960	5,237	105°32'	442,3	0,0	0,0	C2/c	Не деформирован Деформирован (не-гидростатическое сжатие) при 9 кбар и 500°С Деформирован при 9,6 кбар и 650°С, закален при 650°С, 37 час	Wenk, 1970
		П→И	М	9,750	8,960	5,259	105 38	442,3					
		П→И	М	9,745	8,945	5,224	105 33	437,9					
16а б в	»	П	М	9,747	8,960	5,238	105 36	440,7	2,0	0,45	C2/c	Не деформирован Деформирован — двойники Деформирован — псевдоромбический	Wenk, 1970
		П	М	9,729	8,937	5,238	105 37	438,7					
		П	М	9,723	8,937	5,253	105 40	439,5	0,8	0,18			
17	Глаукофан	И	П	9,66	17,70	5,28	103 42	877	21,0	2,34	C2/m	20 кбар 1 кбар	Ernst, 1963
		И	П	9,75	17,92	5,27	102 48	898					
18	Роговая обманка	П	Д. М	—	—	—	—	909	14,0	1,52	C2/m	Давления недр Земли высокие Давления недр Земли низкие	Литвин, Никитина, 1971
		П	Д. М	—	—	—	—	923					
19	То же	П	Д. М	—	—	—	—	915	9,0	0,97	C2/m	То же	Гот же
		П	Д. М	—	—	—	—	924					
20	» »	П	Д. М	—	—	—	—	911	5,0	0,55	C2/m	» »	» »
		П	Д. М	—	—	—	—	906					
21	Металлический Се	И	П	5,14	—	—	—	135,8	18,9	1,4	—	Атмосферное давление Давление 7000 атм	Земан, 1969
		И	П	4,89	—	—	—	116,9					
22	Флюорит, CaF <sub>2</sub>	И	П	5,4620	—	—	—	163,0	0,3	0,18	—	Ударное сжатие В. В.	Бацанов, Мороз, 1972
		И	П	5,4592	—	—	—	162,7					
23	CdF <sub>2</sub>	И	П	5,3839	—	—	—	156,0	0,3	0,19	—	Ударное сжатие В. В.	
		И	П	5,3819	—	—	—	155,7					
24	CuBr	И	П	5,69	«Сфалеритная» модификация			184,2	4,5	2,42	—	Ударное сжатие В. В.	
		И	П	5,643				179,7					

Примечания. 1. Составы пар минералов № 1—4, 7, 8, 10, 11, 13—17 и 21—24 считаются одинаковыми; пары № 5, 6, 9, 12, 18—20 подобраны по сходству состава. 2. Буквы в третьей графе слева означают возникновение минерала: П — природное, И — искусственное; стрелка между П и И означает отжиг природного минерала. 3. Буквы в четвертой графе слева означают рентгеновский способ определения параметров: М — монокристалльный, П — порошковый, Д. М. — дифрактограмма с монокристалла. 4. У ромбических минералов для удобства сравнения с моноклиновыми приведено половинное значение объема ячейки. 5. У № 10 в скобках даны условные значения линейных параметров, поэтому  $V, \text{Å}^3, \Delta V, \text{Å}^3$  и  $\Delta V, \%$  тоже условны. 6. У № 15 и 16 линейные параметры пересчитаны по значениям обратной решетки; углы  $\beta$  те же; № 16 — с Луны. 7. В третьей графе справа «Пр. гр.» означает: пространственная группа симметрии. 8. У № 14 — Камберленд-Фоллс  $a_0$  вычислен по порошковой рентгенограмме первоисточника.

Повышение температуры и повышение давления действуют противоположно: первое увеличивает, а второе уменьшает объем ячейки. При этом происходят явные структурные превращения первого и второго упомянутых видов, а также неявные структурные превращения.

Отжиг (нагревание, закалка, высокотемпературная обработка) вызывает:

1) смену (понижение) сингонии — превращение энстатита в клиноэнстатит (1, табл. 1) с уменьшением почти точно вдвое объема ячейки;

2) смену (повышение) пространственной группы симметрии у клиноэнстатита (1д, 1б, табл. 1) и пизонита (7, табл. 1) с увеличением объема соответственно на 4,99% и на 3,4%, а также у куммингтонита (10, табл. 1);

3) увеличение объема ячейки без смены пространственной группы симметрии у клиноферросилита (3г, 3б, табл. 1) на 1,27%, у авгита (13а, табл. 1) на 2,0%, у протоэнстатита (13б, табл. 1) на 2,2%;

4) разупорядоченность у альбита (11, табл. 1) с увеличением объема на 0,65%, без смены пространственной группы.

Нагревание в условиях высокого негидростатического давления, искажив отдельные параметры ячейки, не дало уменьшения объема в случае диопсида Земли (15а, 15б, табл. 1), у которого на рентгенограммах проявились сегментность и астеризм. Последующая закалка сохраняет деформацию, показывая уменьшение объема на 1% (15а, 15в, табл. 1) и более четкую сегментность.

Природная ударная деформация отмечается у некоторых пироксенов метеоритов и Луны (в пироксенах Земли из метеоритных кратеров не описана). Так, у энстатитов ряда метеоритов пятна вайсенбергограммы объединены в сегменты, а порошковые рентгенограммы с четко раздвоенными пиками. Это признаки особой неупорядоченности, возникшей (Pollack, Ruble, 1964) в результате импульсного сжатия при соударении в космосе, остаточная деформация которого обуславливает сокращение объема ячейки на 0,3% (14, табл. 1). У диопсида Луны (море Спокойствия) ударная деформация вызывает наблюдаемое на рентгенограммах двойникование с сокращением объема ячейки на 0,45% (16а, 16б, табл. 1) и даже переход моноклинной ячейки в ромбическую («стресс — полиморфизм») с уменьшением объема ячейки на 0,18—0,27% (16б, 16в и 16а, 16в, табл. 1). В обоих случаях рентгенограммы деформированного лунного диопсида с резким астеризмом, но без сегментности.

Синтез при гидростатическом сжатии позволил получить два различных по объему ячейки глаукофана, один из которых с меньшим на 2,3% объемом ячейки получен при более высоком давлении (17, табл. 1). Сходные по составу и структуре роговые обманки из пород, образовавшихся на разных глубинах земной коры, т. е. в обстановке большего или меньшего равносостороннего давления (18—20, табл. 1), дают максимальную разницу в объемах ячейки около 1,5%, при минимальных объемах в породах из глубинных зон, т. е. фаций высоких давлений.

Итак, неявные структурные превращения пироксенов и амфиболов, состоящие в изменении объема ячейки, при повышенной температуре достигают (+) 2,0—3,4%, при повышенном гидростатическом давлении (—) 1,1—2,3% и при взрывном давлении (—) 1,9%. Они гораздо больше изменения объема ячейки при явных структурных превращениях, едва достигающих 0,9%.

Особенно велика разница в объеме ячеек у пары фассаитов, равная 5,3% (12а, 12б, табл. 1). Такая разница не может быть объяснена влиянием лишь явных структурных превращений. Из них первые два вида невозможны, так как оба фассаита одной сингонии и одной пространственной группы. Только за счет двух других видов: упорядоченности  $R^{3+}$  в октаэдрах и Al, Si в тетраэдрах объем мог бы измениться на 1,30% (соответственно на 0,66 и 0,65%, если они одного знака). Приходится, учитывая геологические усло-

вия нахождения, допустить высокое гидростатическое давление (а не ударное сжатие, так как нет астеризма и сегментности на лауэграммах) при кристаллизации фассаита 12 а, обладающего наименьшим объемом ячейки, и разогрев уже возникшего фассаита 12 б, имеющего наибольший объем ячейки (см. табл. 1). Для бурых ядер кристаллов фассаита (12 а, табл. 1) из метасоматических аподолеритов зоны регионального разлома (района рек Вилюя и Ахтаранды, Якутия) вполне возможно высокое гидростатическое давление в период роста и последующая сохранность сжатости ячейки благодаря оболочке из зеленого фассаита (Гинзбург, Разманова, 1973). Для крупных вкрапленников фассаита (12 б, табл. 1) из сложной приповерхностной интрузии нефелиновых сиенитов — карбонатитов (района Ока, шт. Квебек, Реасог, 1967) вполне допустима первичная глубинная кристаллизация и последующий отжиг при перемещении к поверхности насыщенного им расплава. Если при эксперименте одновременные нагрев и сжатие диопсида (15 а, 15 б, табл. 1) не привели к изменению объема его ячейки, то в случае с фассаитами (12 а, 12 б, табл. 1) разнонаправленное действие на первый давления, а на второй разогрева обусловило максимальное различие между объемами их ячеек.

Современных исследований физиков, объясняющих отклонения в объеме ячейки силикатных минералов при нагревании и под давлением без фазовых переходов, найти не удалось. Имеется лишь указание на скачкообразное уменьшение параметра ячейки кубического металлического церия при 7000 атм примерно на 5%. Оно трактуется как полиморфное, хотя тип структуры не изменяется. Уменьшение параметра, по-видимому, отвечает переходу электрона с уровня  $4f$  на уровень  $5d$  (Земан, 1969). Объем ячейки при этом сократился на 1,4% (21, табл. 1). Меньший объем ячеек глаукофана и роговых обманок (17, 18—20, табл. 1) предположительно объяснялся нахождением Al только в позиции M2, а больший объем их ячеек — распределением Al в M1, M2 и M3 (Ernst, 1964; Литвин, Никитина, 1971). Здесь допускается другая возможность изменения объема ячейки пироксенов и амфиболов.

Эффект сокращения объема ячейки под воздействием высокого гидростатического давления может быть обусловлен: уменьшением размеров ионов, особенно кислорода (Литвинович, 1972), уплотнением электронных оболочек катионов (Лебедев, 1969), укорачиванием межатомных расстояний, вследствие перекрыwania ионных сфер и отклонения их от идеальных (Урусов, 1971). Нагревание, напротив, вызывает увеличение размеров ионов и удлинение межатомных расстояний, увеличивая объем ячейки.

Имеется ряд экспериментальных работ, посвященных неявным структурным превращениям (без фазовых переходов) под воздействием взрывного (ударного) сжатия. По данным Л. В. Альтшулера и др. (1967), взрывное давление вызывает серию пластических микросдвигов, приводящих к деформации кристаллической решетки, что внешне проявляется в уплощении монокристалла по фронту волны до 20—30%. При разгрузке происходят обратные атомные перестроения, но часть кристаллических блоков, судя по астеризму и сегментности лауэграмм, не возвращается в исходные положения, определяя остаточную деформацию. Она и приводит к уменьшению объема ячейки. Физический эффект действия взрыва на кристаллические вещества, по С. С. Бацанову (1970), выражается в образовании многочисленных дефектов решетки (дислокаций, вакансий и т. п.). Действие ударных волн вызывает разориентировку блоков, доменов и тем самым повышает плотность дислокаций от  $10^3$  до  $10^{10}$ — $10^{12}$ , приводя к увеличению плотности кристаллов. В поликристаллах, испытывавших ударное сжатие (без фазовых переходов), симметрия рентгенограмм не изменилась, и остаточные напряжения сказались в уменьшении параметров ячейки: у флюорита —  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  объем ячейки уменьшен соответственно на 0,18 и 0,19% (22, 23, табл. 1), а у  $\text{CuBr}$  на 2,4% (24, табл. 1).

## Различия между структурными превращениями первого и второго рода

У кристаллических веществ одинакового состава физики распознают два принципиально разных рода структурных превращений, при которых изменяется форма кристаллической решетки или только ее размеры.

Под изменением формы обычно понимается преобразование структуры одного типа в другой (например, каркасной структуры алмаза в слоистую графита). У пироксенов (и амфиболов) при изменении упорядоченности, пространственной группы симметрии и сингонии, т. е. формы, тип структуры сохраняется. Этим их полиморфизм отличается от полиморфизма алмаз — графит. Таким явным — первого рода — структурным превращениям в пироксенах (и амфиболах) сопутствуют сравнительно небольшие изменения размеров ячейки; объем ее сокращается (уплотняется) в пределах сотых — десятых долей процента, в среднем на полпроцента. Структурные превращения первого рода — полиморфизм пироксенов (и амфиболов) — знаком минералагам и петрографам и широко ими используется.

Под изменением только размеров решетки подразумевается ее расширение (при нагревании) или сжатие (от повышения давления, в том числе ударно-взрывного) с сохранением степени упорядочения, пространственной группы симметрии и сингонии исходной структуры. Таковы неявные — второго рода — структурные превращения, происходящие без изменения внешней формы. Ее постоянство сближает структурные превращения второго рода с изоморфизмом (та же форма, но разный состав), поэтому их иногда именуют изоморфными (Бацанов, 1970).

Хотя известно, что кристаллические тела при нагревании расширяются, а под давлением сжимаются, минералоги и петрографы не считались с тем, что эти явления могут сказаться на объеме ячейки пироксенов и амфиболов. Возможность уменьшения или увеличения объема ячейки без изменения формы и состава в расчет не принималась. Между тем именно структурные превращения второго рода у пироксенов и амфиболов определяют сравнительно большие изменения размеров ячейки. Объем ее уменьшается (или увеличивается) на десятые доли и целые проценты, достигая 5%, т. е. почти в 10 раз превышает величины уплотнения ячейки от структурных превращений первого рода.

На оптических константах пироксенов и амфиболов часто отражаются структурные превращения первого рода (Гинзбург, 1963). О влиянии на них структурных превращений второго рода пока нет данных.

Структурные превращения второго рода, проявляющиеся в уменьшении размеров ячейки, поначалу кажутся удивительными. Но ведь то же происходит при замещении более крупного катиона меньшим, например при замещении  $Fe^{2+}$  на  $Mg$ , когда ячейка уменьшается за счет сокращения всех межатомных расстояний (ферросилит и энстатит или фаялит и форстерит). Значит, предрасположенность кристаллической решетки к уплотнению (или разуплотнению) может реализоваться двояко: через изоморфизм, а при соответствующих условиях без него. На примере оливина (Елисеев, 1958) было показано, что нагретая магнезиальная разновидность дает тот же эффект на порошковых дифрактограммах, что и ненагретая железистая. Отсюда был сделан вывод: повышение температуры действует на решетку минерала подобно вхождению  $Fe^{2+}$  на место  $Mg$ , вызывая ее расширение (Гинзбург, 1963). Получается обратная аналогия сокращению размеров ячейки под давлением при структурных превращениях второго рода. Высокий клиноэнстатит, полученный при  $1050-1100^\circ C$  из низкого, по объему ячейки сходен с клиноферросилитом (их  $V = 437,2$  и  $437,6$ ; см.  $1_d$  и  $3_b$ , табл. 1). Объем ячейки чистой магнезиальной разновидности увеличивается нагреванием до объема ячейки чистой железистой разновидности. Нагревание вызывает такое же расширение объема ячейки у  $MgMg [Si_2O_6]$ , какое про-

исходит при замещении всех малого размера катионов Mg на большие по размеру катионы  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{2+}Fe^{2+} [Si_2O_6]$ .

Диагностика структурных превращений второго рода в природных минералах, в том числе в пироксенах (и амфиболах), чрезвычайно затруднена. По существу они определяются от противного, когда нет изоморфизма и структурных превращений первого рода, а объем ячейки изменен. Характерные парагенезисы и иные петрологические особенности горных пород наряду с геологическими условиями нахождения могут служить признаками колебания  $P$  и  $T$  (противоположно влияющих на изменение объема ячейки) и тем самым косвенно свидетельствовать о возможности структурных превращений второго рода. Более точными критериями их могли бы быть результаты следующих измерений: 1) скоростей упругих волн и модулей упругости у пироксенов сходного состава, так как у разных по составу диопсида (Ca, Mg) и эгирина (Na,  $Fe^{3+}$ ) они различны (Александров и др., 1963); 2) граничных углов, которые, например, у диопсида при нагревании увеличиваются между (110) : (010) при  $\Delta t = 721^\circ C$  на  $13'34''$  или уменьшаются между (111) : (100) при  $\Delta t = 485^\circ C$  на  $6'11''$  (Spencer, 1926), но для этого требуются кристаллы высокого качества.

Итак, рассмотренные структурные превращения второго рода (наиболее ярко выраженные у пары фассаитов) могут считаться новым проявлением структурного типоморфизма у пироксенов и амфиболов. В «чистом» виде они установлены также у авгита, диопсида и энстатита, протоэнстатита и клиноферросилита, вероятно у роговых обманок и глаукофана (см. табл. 1).

Несмотря на указанные различия, структурные превращения первого и второго родов вызываются изменением температуры и давления во внешней среде. Почему их действие реализуется в кристаллах двойко, еще предстоит изучить.

### Минералого-петрографическое значение структурных превращений второго рода

Изложенное свидетельствует о более широкой роли структурных превращений в недрах Земли, чем считалось до последнего времени. Там, где господствуют высокие давления — в зонах разломов или на больших глубинах, вплоть до верхней мантии, а также в местах падения метеоритов, т. е. на поверхности — кристаллические вещества одного и того же состава могут быть производными двух родов структурных превращений.

1. Специфическими модификациями минералов с более плотной упаковкой атомов решетки. Например, для C — алмаз (кубический) вместо графита (гексагонального), для  $SiO_2$  — стишовит (тетрагональный) или коусит (псевдогексагональный) вместо кварца ( $\beta$ -гексагонального и  $\alpha$ -тригонального). Изменение сингонии сопровождается здесь изменением формы элементарной ячейки. Оно вызывает более существенную перестройку кристаллической решетки, чем при орто-клинопереходе у пироксенов и у амфиболов, тип структуры которых (пироксеновые цепочки, амфиболовые ленты) сохраняется. В противоположность пироксенам и амфиболам элементарные ячейки таких полиморфных фаз часто оказываются несоизмеримыми и по их объемам нельзя судить об уплотнении решетки в результате структурных превращений первого рода (данные из справочника «Минералы»):

	$V, \text{Å}^3$		$V, \text{Å}^3$
Графит	35,10	Алмаз	45,08
Высокотемпературный $\beta$ -кварц	117,6	Коусит	природный 123,6
			искусственный 115,2
Низкотемпературный $\alpha$ -кварц	113,0	СТИШОВИТ	природный 46,52
			искусственный 46,48

2. Теми же модификациями минералов, но с сокращенными параметрами и объемом ячейки. Сжатие решетки, т. е. изменение ее размеров, при той же форме четко фиксируется при сравнении величин объема ячеек, разница между которыми характеризует степень структурных превращений второго рода. Их проявления показаны выше на примере пироксенов (и амфиболов). Структурные превращения второго рода представляются вероятными и для других силикатов — оливинов, гранатов, основных плагиоклазов и несиликатов.

Итак, уменьшение объема ячейки главных породобразующих минералов — пироксенов, амфиболов и других силикатов и несиликатов хотя бы на вполне допустимые 0,5—1% (а возможно и до 5%, как у фассаитов), по-видимому, дает гораздо больший эффект сжатия горной массы, чем при переходе графит — алмаз, которые являются к тому же аксессуарными минералами. Высокие давления, при которых образуются алмазы, не могли не сказаться на кристаллической решетке сосуществующих с ними пироксенов, оливинов, гранатов, ильменитов и других минералов. Логично признать, что в условиях высоких давлений их решетки должны быть уплотненными. Под действием ударной волны от падения метеоритов ассоциирующие со стишовитом минералы тоже должны были бы иметь сжатую решетку.

### Изменение объема элементарной ячейки пироксенов при изоморфных замещениях

Вхождение в узлы кристаллической решетки других катионов большей или меньшей величины приводит к неравномерному изменению всех ее размеров, в том числе параметров и объема ячейки. Для пироксенов, типовая формула которых  $XY [Z_2 O_6]$ , наиболее показательны примеры крайних представителей непрерывных изоморфных рядов (табл. 2).

В двух парах диопсида (с примесью железа) и геденбергита (с умеренной магнетиальностью) нахождение в  $Y$ , т. е. в октаэдрической позиции  $Fe^{2+}$ , вместо  $Mg$  ( $riFe^{2+} > riMg$ ), увеличивает объем ячейки на 3,4 и 3,0% (1, 2, табл. 2) или при обратном прочтении уменьшает его. У чистых синтетических диопсида и геденбергита разница в объеме ячейки 2,4%, так как у последнего  $V$  уменьшен (0, табл. 2).

В трех парах пироксенов, представленных чистыми членами: клиноэнстатитом, клиноферросилитом (3, 4, табл. 2) и их ромбическими аналогами (5, табл. 2) замена всего  $Fe^{2+}$  на  $Mg$  в  $X$  и в  $Y$ , т. е. в обоих октаэдрических позициях, сокращает объем ячейки на 5,3, 4,2 и 4,6% соответственно.

У омфацита и у необычно богатого железом омфацита (6, табл. 2) замещение 0,4 единиц формулы  $Fe^{2+}$  на 0,4  $Mg$  в  $Y$  уменьшает объем ячейки, а замещение 0,1  $Al$  на  $Fe^{2+}$  в  $Y$  — увеличивает его. В итоге объем ячейки первого омфацита меньше, чем второго на 0,76%.

Для фассаитов без железа (алюминиевых диопсидов по Sakata, 1957): содержащих по 0,25 формульных единиц в  $Z$  и  $Y$  и по 0,40  $Al$  в  $Z$  и в  $Y$  (7, табл. 2), определена разница в объеме ячейки, составляющая 4,0%. Она вызвана замещением в октаэдрах  $Mg$  на  $Al$ .

Из пары амфиболов: глаукофан (с 75 мол. %  $Mg$  —  $Al$  минала) имеет меньший, чем рибекит (с 75 мол. %  $Fe^{2+}$  —  $Fe^{3+}$  минала), объем элементарной ячейки на 2%, так как  $riMg < riFe^{2+}$  и  $riAl < riFe^{3+}$  (8, табл. 2). В этой серии амфиболов при полном, а не половинном замещении крупных катионов мелкими объем ячейки уменьшился бы почти на 4%.

В приведенных примерах изоморфизм выступает в «чистом» виде. Следствием его является изменение объема ячейки. Две причины определяют величину изменения объема:

1) количество замещенных мест типовой формулы, например до двух мест у ортопироксенов и их моноклинных аналогов, до одного места в ряду диопсида — геденбергита и до половины мест у фассаитов и омфацитов;

## Изменение параметров ячейки и ее объема у пироксенов

№ пп	Минерал	П, И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
I. Связанные с различием состава													
0 а	Диопсид	И	П	9,748	8,924	5,251	105°47'	439,7				CaMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Nolan, 1968
б	Геденбергит	И	П	9,841	9,027	5,247	104 47	450,5	10,8	2,4		CaFe <sup>2+</sup> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	
1 а	Диопсид	П	П	9,76	8,93	5,26	105 47	441,2				1,11	} FeO вес. % Kuno, 1953
б	Геденбергит	П	П	9,86	9,07	5,28	104 48	456,5	15,3	3,4	C2/c	21,40	
2 а	Диопсид	П	П	9,750	8,930	5,249	105 50	439,6				2,35	
б	Геденбергит	П	М	9,854	9,024	5,263	104 20	453,3	13,7	3,00		22,94	
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{16} - V_{2a} = 16,9$		3,67			
3	Клиноэнстатит	П→И	М	9,620	8,825	5,188	108 20	415,4				MgMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Morimoto et al., 1960
	Клиноферросилит	П	М	9,718	9,088	5,239	108 27	438,9	23,5	5,35		(Fe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> ) Fe <sup>2+</sup> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Bown, 1965
4	Клиноэнстатит	И	М	9,612	8,820	5,201	108 10	418,9			P2 <sub>1</sub> /c	MgMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Lindemann, 1956
	Клиноферросилит	И	М	9,709	9,087	5,228	108 24	437,6	18,5	4,22		Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>2+</sup> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Burnham, 1968
5 а	Энстатит	И	М	18,22	8,81	5,21	90 00	1/2=417,2				1,4 FeO вес. %	Byström, 1943
б	Ферросилит	И	М	18,431	9,080	5,238	90 00	1/2=438,3	21,1	4,81	Pbca	MgO нет	Burnham, 1968
6 а	Омфацит	П	М	9,596	8,771	5,265	106 56	423,9				Al <sup>VI</sup> <sub>0,39</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0,09</sub> Na <sub>0,48</sub> Mg <sub>0,43</sub>	Clark, Papike, 1968
б	Он же, богат Fe <sup>2+</sup>	П	М	9,594	8,820	5,272	106 45	427,3	3,2	0,76	P2	Al <sup>VI</sup> <sub>0,48</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0,43</sub> Na <sub>0,52</sub> Mg <sub>0,01</sub>	Black, 1970
7 а	Фассант без Fe	И	П	9,709	8,859	5,268	106 08	450,4				Al <sup>VI</sup> <sub>0,25</sub> ; Al <sup>IV</sup> <sub>0,25</sub>	Sakata, 1957
б		И	П	9,678	8,807	5,280	106 11	432,2	18,2	4,0	C2/c	Al <sup>VI</sup> <sub>0,40</sub> ; Al <sup>IV</sup> <sub>0,40</sub>	
8	Глаукофан I	И	П	9,66	17,75	5,30	103 20	884				30,9 бар Гл 75 Руб 25	Ernst, 1963
	Рибекит	И	П	9,68	17,94	5,33	103 00	902	18,3	2,0	C2/m	Гл 25 Руб 75	

Таблица 2 (продолжение)

№ пп	Минерал	П. И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\frac{\Delta V}{V}, \%$	$\frac{\Delta V}{V}, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
II. Связанные с различием состава и структурными превращениями двух родов													
9	Гольмквистит	П	М	18,31	17,80	5,31	90 00	1/2=865,5			<i>Pnma</i>	—	Гинзбург, 1965
	Клиногольмквистит	П	М	9,80	17,83	5,30	109,06	875,0	9,5	1,09	<i>P2/m</i>	Ca >, чем в гольмквистите	
10	Антофиллит	П	П	18,56	18,08	5,28	90 00	1/2=886,0			<i>Pnma</i>	—	Johansson, 1930
	Куммингтонит	П	П	9,59	18,26	5,34	110 00	877,6	8,4	0,94	<i>C2/m</i>	Ca >, чем в антофиллите	
11 а	Геденбергит	П	П	9,77	8,98	5,24	104 36	444,8	1,2	0,29		Mn нет; Fe <sup>2+</sup> в M1 и в M2	Вальтер и др., 1970
б		П	П	9,81	8,98	5,23	104 45	446,0					
12 а	Жадеит	П	М	9,42	8,56	5,22	107 36	400,4	22,2	5,26		NaAl [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Reacor, 1967
б	Фассаит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 16	422,6				Ca (MgFe <sub>0,5</sub> <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> AlTi <sub>0,5</sub> <sup>3+</sup> ) ×	Гинзбург, Рама-нова, 1973
13 а	»	П	М	9,794	8,906	5,319	105 54	446,3	8,2	1,84	<i>C2/c</i>	× [Si <sub>1,5</sub> Al <sub>0,5</sub> O <sub>6</sub> ]	Reacor, 1967
б	Он же, богат Ti, без Fe	П	М	9,725	8,828	5,306	105 55	438,1				Al <sub>0,17</sub> <sup>VI</sup> Ti <sub>0,08</sub> <sup>VI</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>0,22</sub> <sup>3+</sup> ×	
14 а	Диопсид	И	П	9,745	8,925	5,248	105 52	439,1	17,3	4,0		CaMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Reacor, 1967
б	Чермакит	И	П	9,615	8,661	5,272	106 07	421,8				CaAl [SiAlO <sub>6</sub> ]	
15 а	Фассаит без Fe	И	П	9,72	8,85	5,21	106 20	430,2	0,00	0,00		Mg <sub>0,16</sub> <sup>VIII</sup> ; Al <sub>0,26</sub> <sup>VI</sup> ; Al <sub>0,26</sub> <sup>IV</sup>	König, 1961
б	Фассаит	И	П	9,72	8,85	5,21	106 20	430,2				Mg <sub>0,25</sub> <sup>VIII</sup> Al <sub>0,20</sub> <sup>VI</sup> Fe <sub>0,24</sub> <sup>3+VI</sup> ×	
16	»	П	?	9,716	8,865	5,268	105 57	436,2	0,5	0,11		× Al <sub>0,44</sub> <sup>IV</sup>	Rao, Rao, 1970
		П	?	9,731	8,872	5,274	105 55	436,7				Al <sub>0,26</sub> <sup>VI</sup> Fe <sub>0,04</sub> <sup>2+</sup> (скарн)	
17	Жадеит	П	М	9,418	8,562	5,219	107 36	401,2±0,15	0,5	0,12		Al <sub>0,18</sub> <sup>VI</sup> Fe <sub>0,16</sub> <sup>2+</sup> (пироксенит)	Prewitt, Burnham, 1966
		И	М	9,418	8,563	5,211	107 36	400,7±0,6				(Mg, Fe) <sub>0,02</sub> <sup>VI</sup> Ca <sub>0,02</sub> <sup>VIII</sup>	
18	Пижснит	П	П	9,740	8,982	5,266	109 24	434,6	1,2	0,28	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Чистый NaAl [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Гинзбург и др., 1964
		П	П	9,715	8,925	5,245	107 35	433,4				Са: Mg: Fe' = 9: 53: 38 (эффузив)	

Таблица 2 (окончание)

№ пп	Минерал	П, И	М, П	$a_0$	$b_0$	$c_0, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
19	Пижонит	П	П	9,712	8,959	5,251	108° 33'	433,1	4,1	0,95	$P2_1/c$	Ca:Mg:Fe' = 7:45:48 (ксенолит) Ca:Mg:Fe' = 8:64:28 (эффузив) Ca:Mg:Fe' = 9:39:52 (эффузив) Ca:Mg:Fe' = 10:34:57 (эффузив)	Kuno, Hess, 1953 Morimoto et al., 1960 Morimoto, Sblven, 1970
20	»	П	М	9,692	8,917	5,239	108 33	429,1	1,8	0,41	$C2/c$	Ca <sup>2+</sup> :R <sup>3+</sup> [Si <sup>1+</sup> , <sub>5</sub> Al <sup>0,5</sup> × ×O <sub>6</sub> ]	Гинзбург, Разманова, 1973
21	Фассаит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 16	422,6	1,5	0,32	$P2/n$	Na <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> R <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> × ×[Si <sub>1</sub> O <sub>4</sub> ]	Matsumoto, Wap- но, 1970
	Омфациит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 54	421,1					

Примечания: 1. Подбирались пары, у которых параметры определялись сразу или одинаковым способом. 2. Значения букв в третьей и четвертой графах слева, а также в третьей справа см. в прим. 2, 3 и 7 к табл. 1; 1/2V, Å<sup>3</sup> там же, прим. 4.

2) неодинаковое различие в размерах ионных радиусов взаимозамещаемых катионов:

$$\Delta r_i, \text{Å}$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Mg} \sim 0,06$$

$$\text{Mg} > \text{Al} \sim 0,20$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Al} \sim 0,24$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \sim 0,16$$

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Ti}^{3+} \sim 0,06$$

$$\text{Si} > \text{Al} \sim 0,18$$

$$\text{Ca} > \text{Na} \sim 0,07$$

$$\text{Ca} > \text{Mg} \sim 0,28$$

$$\text{Ca} > \text{Fe}^{2+} \sim 0,23$$

Отсюда понятно, что полное замещение в Y Fe<sup>2+</sup> на Mg, имеющих  $\Delta r_i$  0,06 Å, дает меньший эффект уменьшения объема, чем замещение в Y 0,15 Mg на Al, у которых  $\Delta r_i$  0,20 Å и в Z 0,15 Si на Al с  $\Delta r_i$  0,18 Å. У первых  $\Delta V = 3,0\text{--}3,4\%$  (0, 1, 2, табл. 2), у вторых — 4,0% (7, табл. 2). Лишь при замещении в X и в Y всего Fe<sup>2+</sup> на Mg,  $\Delta V = 4,2\text{--}5,3\%$ , т. е. оно больше, чем во втором случае (3, 4, 5, табл. 2).

Рассмотрим далее различия объема ячейки крайних представителей моноклинных пироксенов, изоморфизм у которых более или менее ограничен, т. е. имеется разрыв смесимости разной величины (табл. 3).

Как видим, различия в объеме ячейки при изоморфизме с несмесимостью гораздо большие, чем при структурных превращениях второго рода, реже близки им (см. табл. 2).

Интересно, что у пироксенов и амфиболов «чистый» (истинный) изоморфизм, как следует из сравнения крайних по составу членов, обуславливает некоторые слабые отклонения в структуре (искажение тетраэдров и искривление их цепочек, см. рис. 1; то же других полиэдров и их цепочек). Но данные изменения формы качественно иные: в рамках одной пространственной группы симметрии не

Изменения объема ячейки у пироксенов разного состава\*

Состав катионной части типовой формулы		Пироксен	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	Примечание
$X=\text{Na}; Y$ разный:	Al	Жадеит	401		У всех одна и та же пространственная группа симметрии
	$\text{Cr}^{3+}$	Космохлор	421	20	
	$\text{Fe}^{3+}$	Эгирин	428	7	
	Al	Жадеит	401	27	
$X=\text{Ca}; Y$ разный:	Mg	Диопсид	439	16	
	Mn	Йохансенит	455 <sub>ср</sub>		
	$\text{Fe}^{2+}$	Геденбергит	450 <sub>ср</sub>	5	
$X$ и $Y$ разные:	Ca Mg	Диопсид	439		
	$\text{NaFe}^{3+}$	Эгирин	428	11	
	$\text{CaFe}^{2+}$	Геденбергит	450	22	
$X$ и $Y$ разные:	Ca Mg	Диопсид	439		
	Na Al	Жадеит	401	38	
	Ca $\text{Fe}^{3+}$	Геденбергит	450	49	
$Y=\text{Al}, X$ разный:	Li	Сподумен	389		Разные пространственные группы симметрии
	Na	Жадеит	401	12	
$Y=\text{Mg}; X$ разный:	Mg	Клиноэнстатит	417		
	Ca	Диопсид	439	22	
$Y=\text{Fe}^{2+}; X$ разный:	$\text{Fe}^{2+}$	Клиноферросилит	438		
	Ca	Геденбергит	450	12	

\* Источники см. в табл. 2 и др.

приводят к такой существенной перестройке элементов кристаллической ячейки, как при структурных превращениях первого рода, т. е. при полиморфии. Это важно для характеристики структурных превращений второго рода, относимых к изоморфным, у которых, как и при настоящем изоморфизме, изменения размеров решетки тоже могут сопровождаться весьма малыми отклонениями в ее форме.

### Изменения объема ячейки пироксенов при совместно проявленных изоморфных замещениях и структурных превращениях

§ 1. Примерами изменения объема элементарной ячейки пироксенов в результате изоморфных замещений и структурных превращений первого рода являются следующие.

1. При смене сингоний и большом интервале несмесимости с заменой в крайних членах в  $X$  всего Mg на Ca у энстатита и диопсида  $\Delta V \approx 5,1\%$ ; всего  $\text{Fe}^{2+}$  на Ca у ферросилита и геденбергита  $\Delta V \approx 3,4\%$  (5а, 0а и 5б, 0б, табл. 2).

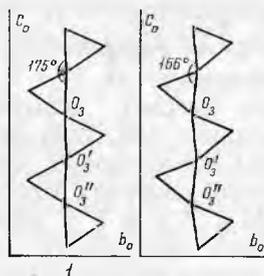
2. При смене сингоний и близком составе, но повышенном содержании Ca, замещающего Mg, объем ячейки увеличивается на 0,9% у куммингтонита (10, табл. 2). У пижонита с повышенным против гиперстена количеством Ca  $V$  тоже больше примерно на 1% (в табл. 2 нет).

3. При смене пространственных групп в рамках той же сингонии в крайних членах, разделенных разрывом смесимости, с заменой: в  $X$  всего Ca на Li и в  $Y$  всего Mg на Al в паре диопсид — сподумен  $\Delta V = 11,5\%$  ( $439,6 - 388,8 = 50,8 \text{Å}^3$ ); в  $X$  всего Mg на Ca и всего  $\text{Fe}^{2+}$  на Ca в паре клиноэнстатит — диопсид  $\Delta V = 5,9$  и в паре клиноферросилит — геденбергит  $\Delta V = 4,1\%$  (см. табл. 2).

4. Без смены пространственной группы, но разным распределении  $Fe^{2+}$  в X (M2) и в Y (M1) и разным содержанием Mn, объем ячейки геденбергита отличается на 0,29% (11, табл. 2), в основном за счет размера и количества Mn.

Таким образом, наибольшие изменения объема ячейки устанавливаются у пироксенов с резко различными по размерам и количеству катионами, при смене сингоний или только пространственных групп моноклинной сингонии. Точно фиксируемые разновидности структурных превращений первого рода очень мало сказываются на изменении объема ячейки, вызванном в основном изоморфными замещениями.

Рис. 1. Вытянутая Si — O цепочка жадеита (1) и стянутая Al — Si — O цепочка обычного фассаита (2). Цепочка необычного фассаита Якутии, по-видимому, промежуточная



II. Сочетание изоморфных замещений и структурных превращений второго рода обнаруживается в случаях, когда изменения объема ячейки явно не согласуются с изменением состава и нет признаков структурных превращений первого рода. Соответственно увеличению или уменьшению объема ячейки, т. е. направленности структурных превращений второго рода, они усиливают или ослабляют эффект изменения объема ячейки из-за изоморфизма. Геологические и петрологические предположения позволяют допускать разные условия температуры (увеличивающей объем ячейки) и давления (уменьшающего его) при процессах образования и преобразования пироксенов (и амфиболов) и тем самым укрепляют предположения о действии структурных превращений второго рода.

Сравним жадеит с двумя фассаитами практически одинакового состава, но с различными объемами ячеек из-за разнонаправленных структурных превращений второго рода (12а, 12б, 13а, см. табл. 2). У жадеита октаэдры (Y) заселены одним Al, а у фассаитов в них преобладают катионы больших размеров, поэтому объем ячейки последних больше, но не столько вследствие различия состава, сколько за счет структурных превращений второго рода у фассаитов (подробнее об этой паре фассаитов см. в разделе о структурных превращениях). Разница в объеме ячейки жадеита и фассаита, испытывавшего гидростатическое давление, 5,26%, а жадеита и фассаита, подвергшегося сжатию, 10,5%.

Сопоставим с земными фассаитами специфический (без  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Mn) существенно алюминиевый и титановый фассаит метеорита Алленде (12б, 13а, 13б, табл. 2). Плагноклаз этого метеорита не несет признаков ударного сжатия, значит, и пироксен его не испытал. Как и в предыдущем примере, разница в объеме ячейки метеоритного (13б, табл. 2) и двух земных (12б, 13а, табл. 2) фассаитов связана больше со структурными превращениями последних, а не с их иным составом. При этом объем ячейки фассаита Алленде больше, чем сжатого фассаита на 3,52%, но меньше, чем расширенного, на 1,84%.

Расположим синтетические пироксены в порядке увеличения количества Al в Z и в Y (через неравные интервалы): диоксид, без Al (14а, табл. 2), минимально алюминиевый фассаит (7а, табл. 2), фассаит, в котором содержание Al ниже максимального и в Z и в Y на 0,1 (7б, табл. 2), и чермакит, имеющий 1,0 Al в Z и столько же в Y (14б, табл. 2). От одного пироксена

к другому, как видно на графике (рис. 2), неравномерно уменьшаются параметры  $a$  и  $b_0$ , но возрастают, а затем убывают  $c_0$  и  $\beta$ . Соответственно  $\Delta V$ ,  $\text{\AA}^3$  увеличивается в интервале диопсида (от 0,00 до 0,24 Al в Z и в Y), затем круто падает в интервале фассаита (от 0,25 до 0,40 Al в обеих позициях) и полого понижается до чермакита (с 2,0 Al поровну в Z и в Y). Параметры и объемы ячеек не являются здесь простой (прямой или обратной) функцией постепенного изменения состава. Наклон линий, их соединяющих, нарушается дважды: на границе диопсида и фассаита, а также на границе максимально глиноземистого фассаита и чермакита, обнаруживая резкую качественную реакцию кристаллической структуры. В ряду диопсида ячейка разуплотняется ( $V$  увеличивается на  $11,3 \text{\AA}^3$ ), в ряду фассаита она уплотняется ( $V$  уменьшается на  $18,2 \text{\AA}^3$ ) и еще уплотняется у чермакита ( $V$  уменьшается на  $11,4 \text{\AA}^3$ ).

Природный фассаит, испытывавший гидростатическое давление (126, табл. 2), и чермакит (146, табл. 2) сильно различаются по составу, но имеют равные объемы элементарных ячеек. Причины этого разные: сжатие при структурных превращениях второго рода у фассаита и почти вдвое большее количество Al в Z и в Y у чермакита. У фассаита сокращение объема ячейки достигло предельного для известково-глиноземистых пироксенов. Давление (в случае фассаита) действует подобно вхождению катиона меньшего размера (в случае чермакита). То и другое вызывает уплотнение кристаллической решетки.

Наибольший эффект уменьшения объема силикатов, в частности пироксенов и амфиболов, по В. С. Соболеву и Н. В. Соболеву (Добрецов и др., 1970), вызывается повышением координационного числа катионов, чему благоприятствуют понижение температуры, повышение давления и понижение концентрации сильных оснований. В пироксенах это переход Al из четверной координации в шестерную (из Z в Y), Mg и  $\text{Fe}^{2+}$  из шестерной координации в восьмерную (из Y в X).

Здесь налицо сочетание изоморфных замещений и структурных превращений второго рода, при которых меньший катион входит в большую позицию, обеспечивая уменьшение объема ячейки.

Вместе с тем, по данным Н. В. Соболева с соавторами (1971), высокое давление (свыше 30 кбар) области верхней мантии обуславливает вхождение крупного катиона K ( $r_i \text{ K} = 1,32 \text{\AA}$ ;  $r_i \text{ Ca} = 1,02 \text{\AA}$ ) в структуру моноклинного пироксена (очевидно, в X) и, по данным других авторов, в структуру моноклинного амфибола — рихтерита (тоже на место Ca). Здесь больший катион внедряется в меньшую, чем его ионный радиус, позицию, не нарушая структуру минерала.

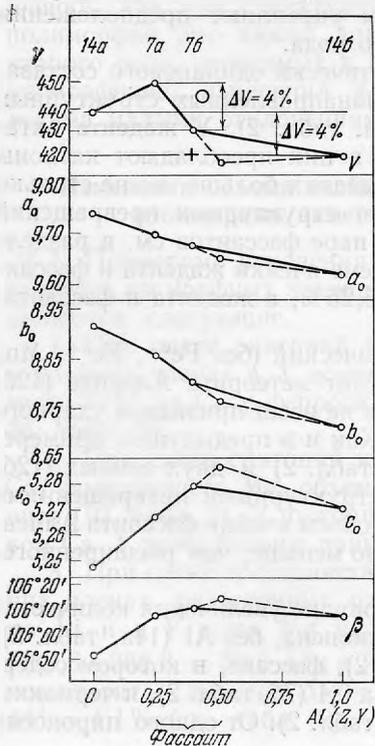


Рис. 2. Неравномерность изменения параметров ячейки при увеличении содержания Al в каждой из двух позиций: в Z и в Y у синтетических известково-глиноземистых пироксенов (14a, 7a, 7b, 14b, см. табл. 2).

Пунктир — интерполяция до 0,5 Al в Z и в Y у фассаитов; крестик — V фассаита Якутии; кружок — V фассаита Квебека; у обоих Al как среднearифметическое Al в Z и в Y (см. 12 в табл. 1)

Как видим, кристаллическая структура пироксенов (и амфиболов) без изменения формы в природных условиях выдерживает значительные напряжения: растяжение и сжатие, вызванные сочетанием изоморфизма, давления и нагревания, т. е. комбинацией изоморфных замещений и структурных превращений второго рода.

Рассмотрим еще несколько примеров, где изоморфизм, по-видимому, сопровождается структурными превращениями второго рода. Два искусственных фассаита (алюминиевых авгита, по König, 1960) при разном содержании Mg в X, Al и Fe<sup>3+</sup> в Y, Al в Z показали тождественные параметры ячейки (15а, 15б, табл. 2). У фассаитов 15а и 7а (табл. 2), отличающихся всего на 0,16 Mg, но синтезированных при разных условиях  $\Delta V$  20,2 Å<sup>3</sup>, или 4,0%. Здесь явна роль структурных превращений второго рода. У двух фассаитов 15б и 7б (см. табл. 2) присутствие Fe<sup>3+</sup> и Mg во втором почти сводит на нет разницу в условиях опыта и  $\Delta V$  2,0 Å<sup>3</sup>, или 0,4%.

Из двух фассаитов (16, табл. 2) тот, у кого Al > на 0,08, а Fe<sup>3+</sup> < на 0,12, имеет на 0,12% меньший объем ячейки; к тому же он происходит из скарнов, температура образования которых ниже, чем пироксенитов. Искусственный жадеит по сравнению с природным (17, табл. 2) имеет меньший на 0,11% объем ячейки; он лишен примеси более крупных катионов и получен при давлении, превышающем природное.

Каждая из трех пар пижонитов наряду с большим (19, табл. 2) или меньшим (18, 20, табл. 2) различием состава характеризуется разным режимом температуры и давления: поверхностным и глубинным (18а, 18б, табл. 2) или неодинаковым поверхностным (19, 20, табл. 2). Разница в составе ощутима: с увеличением количества Fe и Ca объем ячейки увеличивается на 0,95—0,41%. Нельзя, однако, исключить возможность отжига пижонита из ксенолита и расширение вследствие этого его ячейки; пижонит из интрузива мог подвергнуться гидростатическому сдавливанию, отчего ячейка его могла сжаться.

Примером наложения на изоморфизм двух родов структурных превращений: первого (другая пространственная группа) и второго (сжатая ячейка) является пара фассаит — омфацит (21, табл. 2). Состав этих пироксенов сильно различен, к тому же они разделены широким интервалом несмесимости, но значения их линейных параметров совпадают и только угол  $\beta$  различается на 38'. Объем ячейки меньше у омфацита всего на 0,32%, хотя по сравнению с другими фассаитами (16, табл. 2) мог бы быть меньшим на 3,5%.

Обусловленные структурными превращениями второго рода несоответствия между изоморфизмом и объемом ячейки ( $V$ ) пироксенов представлены на рис. 3 (использованы данные табл. 1—3 и другие источники). Разный объем ячейки при очень близком составе у разных образцов сподумена, эгирина, жадеита и геденбергита. Наибольшие изменения объема ячейки, без закономерной связи с содержанием железа, у геденбергита приходится на интервал в 12 Å<sup>3</sup>. Между диопсидом с наибольшим  $V$  и геденбергитом с наименьшим  $V$  интервал всего 3Å<sup>3</sup>, хотя разница в содержании FeO у них 22 вес. %. У синтетических диопсида и геденбергита  $V$  отличаются на 10,8 Å<sup>3</sup>. У пижонитов  $V$  тоже не полностью зависит от содержания Fe' (взято из отношения Ca : Mg : Fe'), а отжиг мог привести к более сильному увеличению  $V$ , чем из-за вдвое большего количества Fe'.

При резко различном составе один из фассаитов, один из омфацитов, а также чермакит и космохлор обнаруживают почти одинаковый объем ячейки; у чистых эгиринов и железистых омфацитов тоже  $V$  очень близок. У фассаита изменения  $V$  наибольшие и равны 28 Å<sup>3</sup>; повышение их железистости не обязательно приводит к увеличению  $V$ ; более или менее железистые могут иметь равные  $V$ . Наименьший  $V$  у среднежелезистого фассаита, испытывавшего давление, а наибольший  $V$  у безжелезистого, с вдвое большим,

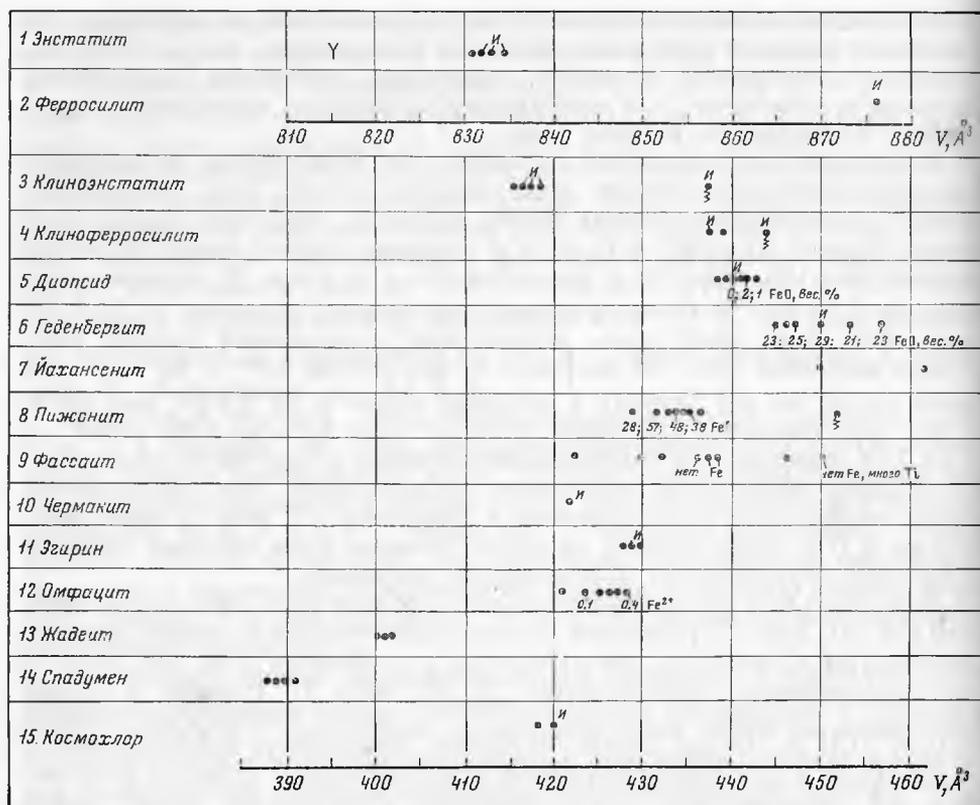


Рис. 3. Объем элементарной ячейки ромбических и моноклинных пироксенов разного состава (крайних членов)

1 — MgMg [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 2 — Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>2+</sup>+ [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 3 — MgMg [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 4 — Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>2+</sup> [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 5 — CaMg [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 6 — CaFe<sup>2+</sup>+ [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 7 — CaMn<sup>2+</sup>+ [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 8 — (Fe<sup>2+</sup>, Ca) (Mg, Fe<sup>2+</sup>) [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 9 — Ca (Mg, Fe<sup>2+</sup><sub>0,5</sub>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sub>0,5</sub>) [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 10 — CaAl [Si, AlO<sub>6</sub>]; 11 — NaFe<sup>3+</sup> [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 12 — (Na, Ca) (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al) [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 13 — NaAl [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 14 — LiAl [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 15 — NaCr<sup>3+</sup> [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Буква И над точками означает искусственный, остальные природные. Энстатит с малым V из-за ударного сжатия, пижонит с большим V из-за отжига (обозначены как на рис. 4)

чем у предыдущего, содержанием Ti (очевидно, претерпевшего еще и отжиг при полете метеоритов в атмосфере Земли). У омфациита  $\Delta V$  в четыре раза меньше, чем у фассаита, и равно  $7 \text{ \AA}^3$ , но у него происходит смена симметрии (пространственных групп). В случае разных сингоний при том же составе  $1/2 V$  энстатита практически равно  $V$  клиноэнстатита, а  $1/2 V$  ферросилита почти равно  $V$  клиноферросилита. По возрастанию величины объема ячейки (см. рис. 3) пироксены располагаются в следующий ряд: сподумен, жадеит, клиноэнстатит, космохлор, чермакит (искусственный), омфациит, эгирин, пижонит, фассаит, клиноферросилит, диопсид, геденбергит, йохансенит, затем энстатит и ферросилит.

В целом элементарная ячейка кристаллической структуры природных моноклинных пироксенов в результате изоморфных замещений испытывает значительные объемные растяжения, достигающие у йохансенита  $461,3 \text{ \AA}^3$ , и сжатия у жадеита (той же пространственной группы) до  $400,4 \text{ \AA}^3$ , а у сподумена (другой пространственной группы) до  $388,8 \text{ \AA}^3$ . В ряду ромбических пироксенов сжатым является энстатит (его  $V = 834,4 \text{ \AA}^3$ ), а растянутым ферросилит (его  $V = 876,6 \text{ \AA}^3$ ). Соответственно известные крайние значения объема ячеек моноклинных пироксенов разнятся на  $60,9-72,5 \text{ \AA}^3$ ,

или на 13,2—15,8%, а ромбических — на 42,2 Å<sup>3</sup>, или на 4,81%, т. е. на 8—11% меньше, чем у моноклинных. К тому же  $\Delta r_i = 15\%$  является, по Гольдшмидту, максимальным, при котором еще возможен изоморфизм, что и наблюдается у моноклинных пироксенов.

Очевидно,  $\Delta V = 13—16\%$  — это тот возможный предел сжатия и расширения кристаллической решетки любых моноклинных пироксенов, который теоретически вообще может быть достигнут при структурных превращениях второго рода. Но они в значительной степени обратимы и снимаются при разгрузке и охлаждении, так что остаточные явления отражают лишь небольшую долю изменения объема. У каждого изоморфного ряда моноклинных пироксенов предел  $\Delta V$  (Å<sup>3</sup> или %) соответственно меньше общего, а остаточные сжатие и расширение и того менее. Вот почему на фоне изоморфных замещений структурные превращения второго рода проявлены всего лишь как отклонения (см. рис. 3).

### Три аспекта структурного типоморфизма пироксенов

При допустимых ошибках измерений и расчетов изменения объема ячейки пироксенов (амфиболов и других силикатов) могут быть следствием структурных превращений первого и второго родов, а также изоморфизма по отдельности и совместно. Это вносит коррективы во взаимозависимость «катион — параметр ячейки», которая при массовых сопоставлениях показала большой разброс точек у пироксенов (Гинзбург, Сидоренко, 1964) и у амфиболов (Гинзбург и др., 1961), а при статистическом анализе не дала четкой корреляции у некоторых пироксенов (Добрецов и др., 1971) и у ромбических амфиболов (Костюк, 1970).

В целом изменчивость объема ячейки большая или меньшая той, которая допускается, исходя из конкретных изоморфных замещений определенного пироксена, служит безусловным признаком структурных превращений второго рода (при наличии структурных превращений первого рода и без них). Неодинаковые давление и температура образования и преобразования сходных по составу пироксенов, например, серии авгит — ферроавгит из эффузивов района Кантель (Франция) и из дифференциатов интрузии Скергаард (Гренландия) определили разные параметры их ячеек, в частности  $b_0$ , в связи с чем наклон кривых на графике у двух серий пироксенов получился разным (Lefevre, 1969). Следовательно, те же по составу, но генетически неоднотипные пироксены могут иметь разный объем ячейки, т. е. характеризоваться разной степенью структурных превращений второго рода.

Изменения объема ячейки ( $\Delta V$ , %) пироксенов (амфиболов и некоторых синтетических продуктов), обусловленные структурными превращениями первого и второго родов, изоморфизмом, а также общим их действием, показаны на рис. 4, который составлен по данным табл. 1 и 2. Как видно из рис. 4, колебания  $\Delta V$  от трех факторов, взятых в отдельности и совместно, имеют общий разрос от 0,0 до 5,3%, но отличаются преимущественным распределением в определенных интервалах. Так, структурные превращения первого рода — с изменением формы (смена сингоний, симметрии, упорядоченности и др.) — дают  $\Delta V$  в основном 0,04—0,90%, редко до 1,2%, а при нагревании — до 1,36 и 3,33%. Структурные превращения второго рода — без изменения формы — дают  $\Delta V$  1,0—2,4%, падающий до 0,0, а иногда возрастающий до 5,3%.

Изоморфные замещения, судя по крайним членам непрерывных рядов, имеют  $\Delta V$  1,8—5,4%, который редко опускается до 0,8—0,0% у моноклинных пироксенов, а у ромбических составляет 4,8—5,0%. Между крайними

\* На рис. 4 не показаны.



## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Обсуждены изменения объема элементарной ячейки ( $\Delta V$ , %) пироксенов от чисто структурных превращений первого и второго родов (с постоянным составом) и от чисто изоморфных замещений (с тем же типом структуры), а также совместные их проявления.

2. При структурных превращениях первого рода — с явными преобразованиями формы решеток (смена сингоний, симметрии, упорядоченности и др.) —  $\Delta V = 0,2-0,5-0,9\%$ , редко от 0,04 до 3,3%.

3. При структурных превращениях второго рода, происходящих при высоких температуре и давлении (гидростатическом и ударно-взрывном), когда изменяются только размеры ячейки,  $\Delta V = 0,5$  (редко), 1,0—2,4—5,3%.

4. При изоморфных замещениях за счет различия параметров конечных членов отдельных рядов  $\Delta V = 2,0-5,4-9,0\%$ , а в целом у разных клинопироксенов  $\Delta V$  колеблется от 0,8 до 13—16%.

5. Каждый из трех факторов, действующих на величину объема ячейки пироксенов, выступает как особое проявление структурного типоморфизма этих минералов.

## Литература

- Александров К. С., Рыжова Т. В., Беликов Б. П. Упругие свойства пироксенов. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 5.
- Альтшуллер Л. В., Бражник М. И., Герман В. Н., Миркин Л. И. Взрывная деформация монокристаллов. — Физика твердого тела, 1967, 9, вып. 11.
- Афанасьев Г. Д., Гусева А. И., Плошко В. В., Сидоренко Г. А. Омфациит из метасоматитов передового хребта Кавказа. — Докл. АН СССР, 1969, 189, № 3.
- Бацанов С. С. Физико-химический эффект действия взрыва на вещество. — Изв. АН СССР, неорган. матер., 1970, 6, № 4.
- Бацанов С. С., Мороз Э. М. Рентгенометрическое изучение остаточных напряжений в кристаллах, подвергнутых ударному сжатию. — Физика и химия обработки материалов, М., 1972, № 6.
- Вальтер А. А., Горогоцкая Л. И., Зверев Н. Д., Романов В. П. О двух типах распределения железа в структуре пироксенов, близких к геденбергиту. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 3.
- Гинзбург И. В. Оптические свойства амфиболов и пироксенов — показатели особенностей их кристаллического строения. — Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения. Госгеолтехиздат, 1963.
- Гинзбург И. В. Гольмквистит и его структурная разновидность — клиногольмквистит. — Новые данные о минералах СССР, вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Гинзбург И. В., Белова Е. Н. О гастингите с малым углом оптических осей. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3.
- Гинзбург И. В., Краковский Ю. С. Пижонит из микроделеритов сибирских траппов. — Новые данные о минералах СССР, вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Гинзбург И. В., Малеев Е. Ф., Сидоренко Г. А., Телешова Р. Л. О новой находке пижонита в СССР. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 6.
- Гинзбург И. В., Разманова Э. П. Результаты рентгеновского исследования бурого фассаита Якутии. — Новые данные о минералах СССР, вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. Некоторые особенности кристаллохимии пироксенов, выявленные при их диагностике по дебаграммам. — Минералы СССР, 1964, вып. 15.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов. — Труды. Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. А., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. Изд-во «Наука», 1971.
- Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Фации метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Евзикова Н. З. О структурных плотностях минералов. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 3.
- Елисеев Э. Н. Новые данные о кристаллической структуре оливина. — Кристаллография, 1958, вып. 3.
- Земан И. Кристаллохимия. Изд-во «Мир», 1969, стр. 118.

- Ковалев Г. А., Соколова Е. П., Комков А. И. Эталонные рентгеновские константы некоторых ромбических и моноклинных пироксенов. — Материалы ВСЕГЕИ, серия мин., 1959, 26.
- Косой А. Л., Шемякин В. М. К вопросу об определении химического состава ромбических пироксенов. — Докл. АН СССР, 1971, 201, № 6.
- Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. Новосибирск, Изд-во «Наука», 1970.
- Лебедев В. И. О причине широкого распространения октаэдрической укладки одно- и двухвалентных элементов в соединении с элементами VII и VI групп. — Докл. АН СССР, 1969, 188, № 3.
- Литвин А. А., Никитина Л. П. Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. — Конституция и свойства минералов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1971, № 5.
- Литвинович А. Н. Физико-химические параметры элементов и их значение в геохимии. Алма-Ата, изд-во АН Каз. ССР, 1972.
- Семенов И. В. Влияние химического состава пироксенов на параметры их элементарной ячейки в зависимости от энергетической характеристики элементов. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 6.
- Сливко М. М. О сущности понятия «изоморфизм» и изоморфных замещений химических элементов. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 4.
- Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н. Особенности содержания элементов-примесей в минералах ксенолитов из кимберлитовых трубок как критерий их глубинности. — Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов. Изд-во ВИНТИ, 1971.
- Урусов В. С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. — В сб. «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». Изд-во «Наука», 1971.
- Шендерова А. Г., Соколова Е. П. Эгирин-диопсид Среднего Приднестровья. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, № 12.
- Black P. M. P-2 omphacite, intermediate in composition between jadeite and hedenbergite, from metamorphosed acid volcanics, Bouehnder. New Caledonia. — Amer. Min., 1970, 55, № 3—4.
- Byström A. Röntgenuntersuchung des System MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>. — Bericht. Deutsch. Keram. Gesellsch., 1943, 24, H. 2.
- Bown M. G. Re-investigation of clino-ferrosilite from Lake Naivasha, Kenya. — Miner. Mag., 1965, 34, Tilley vol.
- Bown M. G. A new amphibole polymorph in intergrowth with tremolite: clino-anthophyllite? Amer. Min., 1966, 51, № 1—2.
- Brown G. M. The effect of iron substitution of the unit cell demensions of the common clinopyroxenes. — Amer. Min., 1960, 45, № 1—2.
- Burnham C. W. The crystal structure of the ferrosilite (FeSiO<sub>3</sub>) polymorphs. — Pap., proc. the 5th General Meet. IMA, Cambridge, England, 1966, Min. Soc. London, 1968.
- Clark J. R., Papike J. J. Crystal-chemical characterization of omphacites. — Amer. Min., 1968, 53, № 5—6.
- Clark R. S. Jr., Jarosewich E., Mason B., Nelen J., Gómez M., Hyde T. R. The Allende Mexico Meteorite shower. — Smithsonian contributions Earth Sci., 1970, № 5.
- Ernst W. G. Polymorphism in alkali amphiboles. — Amer. Min., 1963, 48, № 3—4.
- Ghose S., Weidner J. R. Transformation of grunerite to clinoferrosilite at 775° C and 500 bar argon pressure. — Collect. Abstr., IMA — LAGOD, Tokyo, 1970, p. 175.
- Johansson K. Vergleichende Untersuchungen an Anthophyllit, Grammatit und Cummingtonit. — Z. Krist., 1930, 73, H. 1.
- Finger L. W. Refinement of the crystal structure of an anthophyllite. — Carnegie Inst. Washington, Yearbook, 1968—1969, 1970.
- König G. Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. — Beitr. Miner. Petrogr., 1960, 7, № 6.
- Kuno H., Hess H. H. Unit cell dimensions of clinoenstatite and pigeonite in relation to other common clinopyroxenes. — Amer. J. Sci., 1953, 251, № 10.
- Lindermann W. Zur Darstellung und Kristallstrukturbestimmung des Klinoenstatites. — Geol. Blätter. Nordst. Bauern., 1956, 6, H. 3.
- Lefèvre C. Remarques sur la valeur du parametre b de la maille clinopyroxenes. — Bull. Soc. Franç. Min., Crist., 1969, 92, № 1.
- Nolan J. Physical properties of synthetic and natural pyroxenes in the system diopside — hedenbergite — acmite. — Pap., proc. 5th General Meet. IMA. Cambridge, England, 1966. Min. Soc. London, 1968.
- Matsumoto T., Banno S. A natural pyroxene with the space group C<sub>2h</sub><sup>4</sup> — P2/n. — Proc. Japan. Acad., 1970, 46, № 2.
- Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T. The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite. — Z. Krist., 1960, 114, H. 1—2.
- Morimoto N., Güven N. Refinement of the crystal structure of pigeonite. — Amer. Min., 1970, 55, № 7—8.

- Morimoto N., Kato K. The crystal structure of orthoenstatite. — Z. Krist., 1969, 129, H. 1—4.
- Rao A. T., Rao M. B. Fassaita from a calc-silicate skarn vein near Gondivalasa, Orissa, India. — Amer. Min., 1970, 55, № 5—6.
- Okamura F. P., Sadanaga R. The crystal structure of proto-enstatite. — Collect. Abstr., IMA — IAGOD, Tokyo, 1970, p. 173.
- Peacor D. R. Refinement of the crystal structure of a pyroxene of formula  $M_{II} M_{I} (Si_{1.5} \times Al_{0.5})O_6$ . — Amer. Min., 1967, 52, № 1—2.
- Pollack S. S., Ruble W. D. X-ray identification of ordered and disordered ortho-enstatite. — Amer. Min., 1964, 49, № 7—8.
- Prewitt C. T., Burnham C. W. The crystal structure of jadeite,  $NaAlSi_2O_6$ . — Amer. Min., 1966, 51, № 7.
- Prewitt C. T., Papike J. J. Cummingtonite: a reversible, nonquenchable transition from  $P2_1/m$  to  $C2/m$  symmetry. — Earth, Planet. Sci., 1970, Let. 8.
- Sadanaga R., Okamura F. P. On the high-clino phase of enstatite. — Min. J., 1971, 6, № 5.
- Sakata Y. Unit cell dimensions of synthetic aluminium diopsides. — Japan. J. Geol., Geogr., 1957, 28, № 4.
- Smith J. V. The crystal structure of proto-enstatite,  $Mg SiO_3$ . — Acta Cryst., 1959, v. 12, № 6.
- Spencer L. Y. Donnies numeriques de cristallographie et de mineralogie, v. 5. Paris, 1926.
- Stephenson D. A., Sclar C. B., Smith J. V. Unit cell volumes of synthetic orthoenstatite and low clinoenstatite. — Min. Mag., 1966, 35, № 274.
- Warner J. X-ray crystallography of omphacite. — Amer. Min., 1964, 49, № 9—10.
- Wenk H. R. Submicroscopical twinning in lunar and experimentally deformed pyroxenes. — Contribs. Min., Petrol., 1970, 26, № 4.