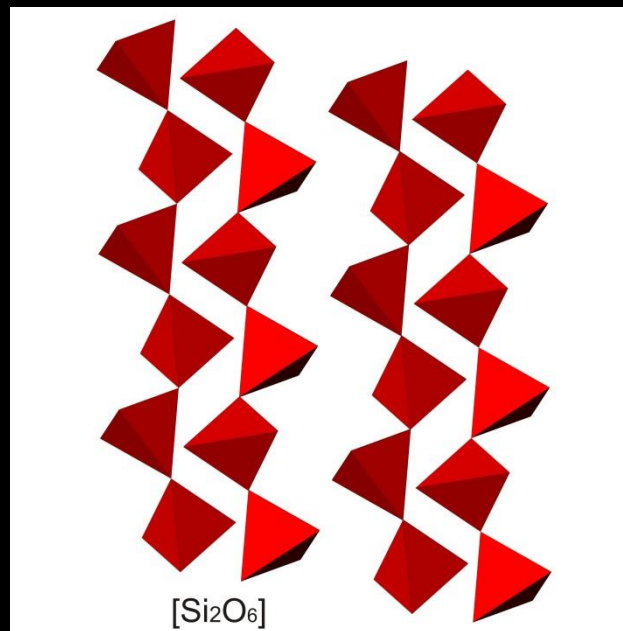


# Кристаллохимия породообразующих минералов

## Лекция 7. Цепочечные силикаты. Пироксены





# Пироксены

## Pyro - огонь, Xenos – чуждый

- Пироксены являются исключительно распространенными – породообразующими минералами. Пироксены встречаются почти во всех типах земных пород, преимущественно в магматических. Они составляют примерно 4 % массы континентальной земной коры.
- метаморфические породы: в эпидот-амфиболитовой фации.
- с увеличением температуры они устойчивы вплоть до полного плавления пород, с увеличением давления меняется состав пироксенов. Полностью исчезают на глубинах больше 200 км.
- средний состав земной коры близок к составу авгитового пироксена.



Rob Lavinsky  
5.8 x 3.5 x 2.2 cm

Сподумен



72mm x 21mm x 11mm

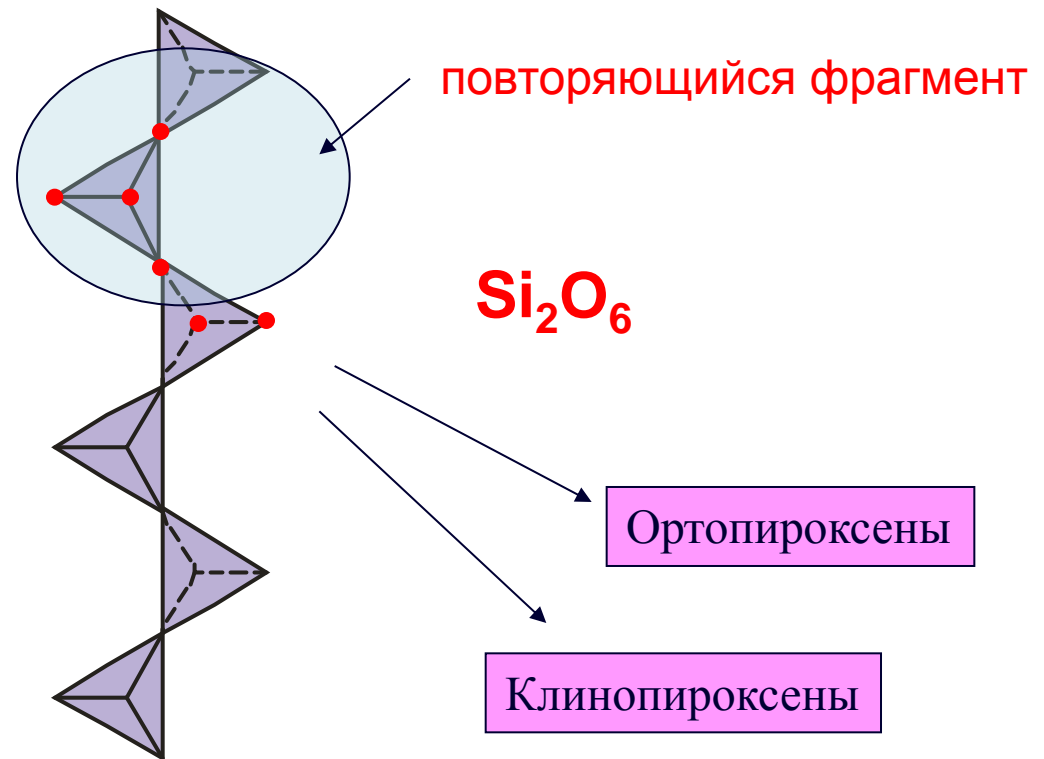
© Oleg Lopatkin



# Пироксены

Главным мотивом структуры пироксенов являются цепочки SiO<sub>4</sub> тетраэдров, вытянутые по оси *c*. В пироксенах тетраэдры в цепочках поочередно направлены в разные стороны. В структуре имеется две неэквивалентные катионные позиции — M1 и M2.

The general chemical formula (formula unit) for all pyroxenes is M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, where M<sub>2</sub> refers to cations in a generally distorted octahedral coordination. M<sub>1</sub> to cations in a regular octahedral coordination, and T to tetrahedrally coordinated cations.





# Пироксены

*American Mineralogist, Volume 73, pages 1123–1133, 1988*

## **Nomenclature of pyroxenes**

Subcommittee on Pyroxenes

Commission on New Minerals and Mineral Names

International Mineralogical Association

**N. MORIMOTO**, Chairman

Department of Geology and Mineralogy, Kyoto University, Kyoto 606, Japan

Subcommittee Members

**J. FABRIES** (France), **A. K. FERGUSON** (Australia) **I. V. GINZBURG** (USSR), **M. ROSS** (U.S.A.),  
**F. A. SEIFERT** (Germany), **J. ZUSSMAN** (U.K.)

Nonvoting Members

**K. AOKI** (Japan), **G. GOTTARDI** (Italy)



# Пироксены

Ideal site occupancy of cations between the T, M1, and M2 sites of pyroxenes.

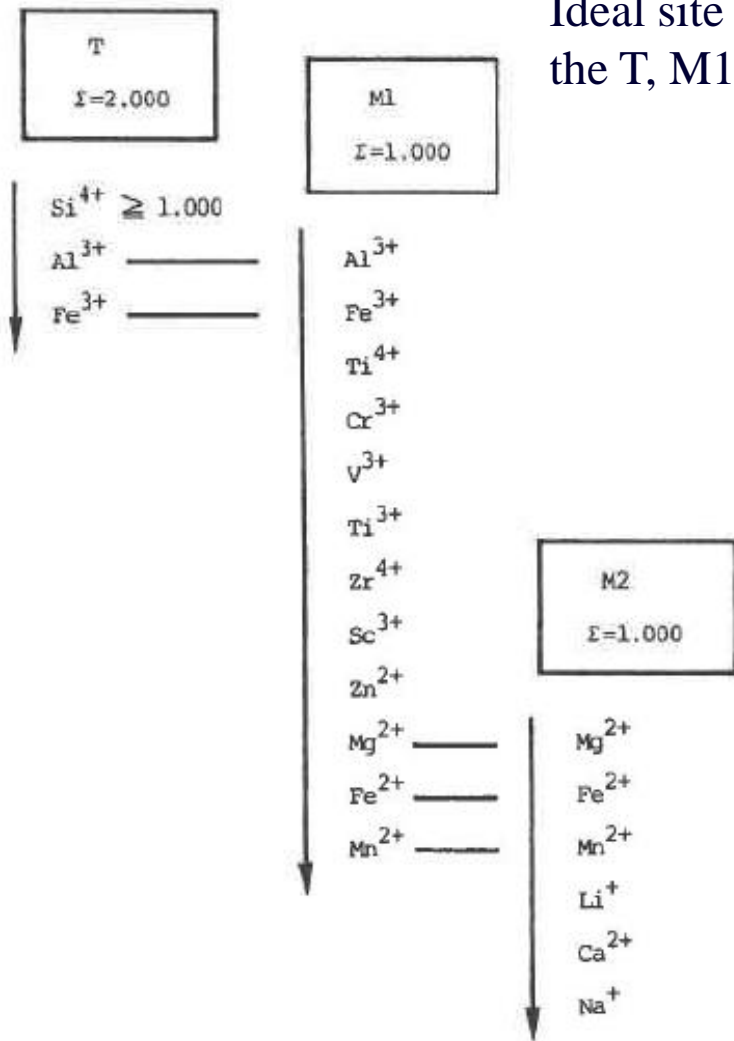


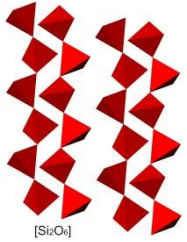
TABLE 1. Four coupled substitutions\* of pyroxenes in the standard chemical formula R<sup>2+</sup>R<sup>2+</sup>R<sub>2</sub><sup>4+</sup>O<sub>6</sub>

	Substitution site			Examples
	M2	M1	T	
Standard occupancy	R <sup>2+</sup>	R <sup>2+</sup>	2R <sup>4+</sup>	
Substitution 1	(R <sup>+</sup> )	(R <sup>3+</sup> )	2R <sup>4+</sup>	Na-Al Na-Fe <sup>3+</sup> Na-Cr <sup>3+</sup> Na-Sc <sup>3+</sup>
Substitution 2	(R <sup>+</sup> )	R <sub>0.5</sub> <sup>2+</sup> (R <sub>0.5</sub> <sup>4+</sup> )	2R <sup>4+</sup>	Na-(Ti <sup>4+</sup> /2)
Substitution 3	R <sup>2+</sup>	(R <sup>3+</sup> )	(R <sup>3+</sup> )R <sup>4+</sup>	Al-Al Fe <sup>3+</sup> -Al Cr <sup>3+</sup> -Al
Substitution 4	R <sup>2+</sup>	R <sub>0.5</sub> <sup>2+</sup> (R <sub>0.5</sub> <sup>4+</sup> )	(R <sup>3+</sup> )R <sup>4+</sup>	(Ti <sup>4+</sup> /2)-Al

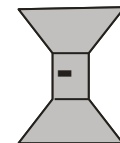
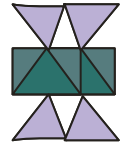
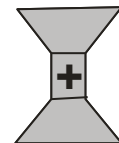
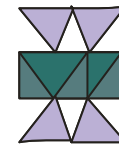
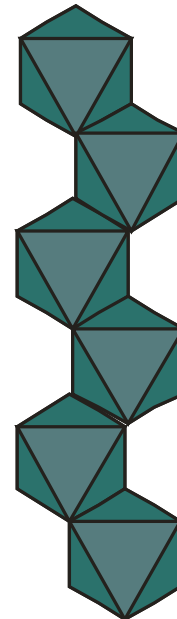
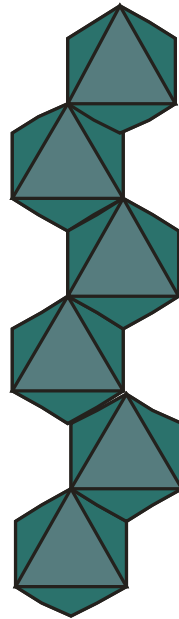
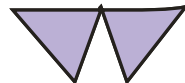
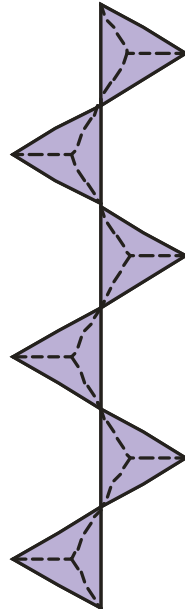
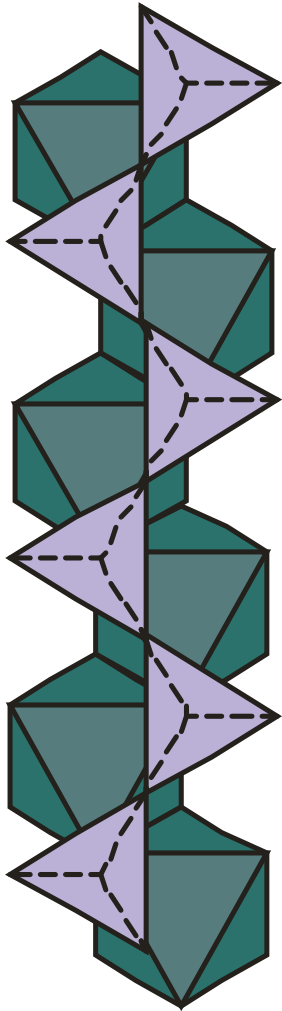


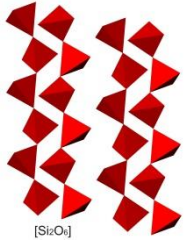
# Пироксены

Mineral names	Composition as end member	Main composition as solid solution	Space group
A. Mg-Fe pyroxenes			
1. <b>enstatite (En)</b>	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	}	
2. <b>ferrosilite (Fs)</b>	$\text{Fe}_2^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$		
3. clinoenstatite			
4. clinoferrosilite			
5. pigeonite			
		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>Pbca</i>
		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>P2_1/c</i>
		$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>P2_1/c</i>
B. Mn-Mg pyroxenes			
6. donpeacorite		$(\text{Mn}, \text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$	<i>Pbca</i>
7. <b>kanoite (Ka)</b>	$\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$	$(\text{Mn}, \text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$	<i>P2_1/c</i>
C. Ca pyroxenes			
8. <b>diopside (Di)</b>	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	}	
9. <b>hedenbergite (Hd)</b>	$\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$		
10. augite			
11. <b>johannsenite (Jo)</b>	$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$		
12. <b>petedunnite (Pe)*</b>	$\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$		
13. <b>esseneite (Es)**</b>	$\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$		
		$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>C2/c</i>
		$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>C2/c</i>
			<i>C2/c</i>
			<i>C2/c</i>
			<i>C2/c</i>
D. Ca-Na pyroxenes			
14. omphacite		$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{R}^{2+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>C2/c, P2/n</i>
15. aegirine-augite		$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{R}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>C2/c</i>
E. Na pyroxenes			
16. <b>jadeite (Jd)</b>	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	}	
17. <b>aegirine (Ae)</b>	$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$		
18. <b>kosmochlor (Ko)</b>	$\text{NaCr}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$		
19. <b>jervisite (Je)†</b>	$\text{NaSc}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$		
		$\text{Na}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$	<i>C2/c</i>
			<i>C2/c</i>
			<i>C2/c</i>
F. Li pyroxene			
20. <b>spodumene (Sp)</b>	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$		<i>C2/c</i>



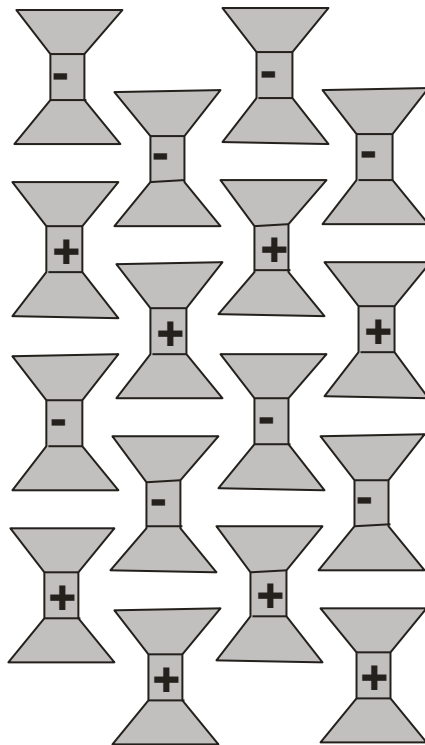
# Пироксены





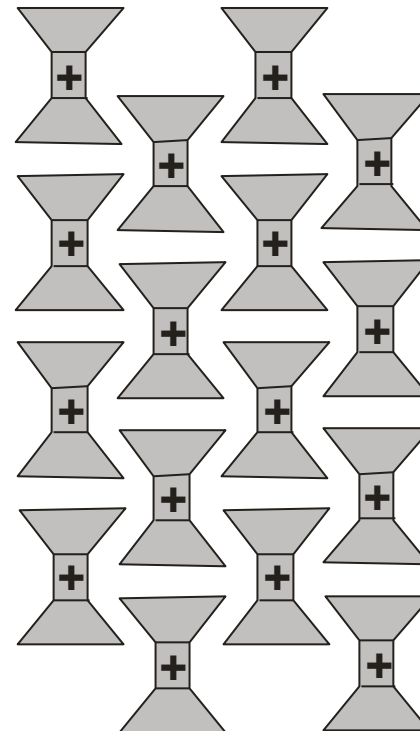
# Пироксены

**ромбические**



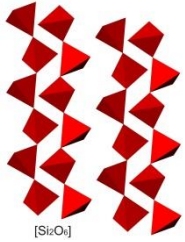
**ЭНСТАТИТ**  
**Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]**

**моноклинные**



**КЛИНОЭНСТАТИТ**  
**Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]**

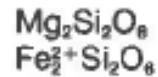




## Ca-Mg-Fe Пироксены

### A. Mg-Fe pyroxenes

1. **enstatite (En)**
2. **ferrosilite (Fs)**
3. clinoenstatite
4. clinoferrosilite
5. pigeonite



*Pbca*



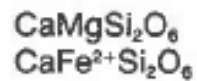
*P2<sub>1</sub>/c*



*P2<sub>1</sub>/c*

### C. Ca pyroxenes

8. **diopside (Di)**
9. **hedenbergite (Hd)**
10. augite



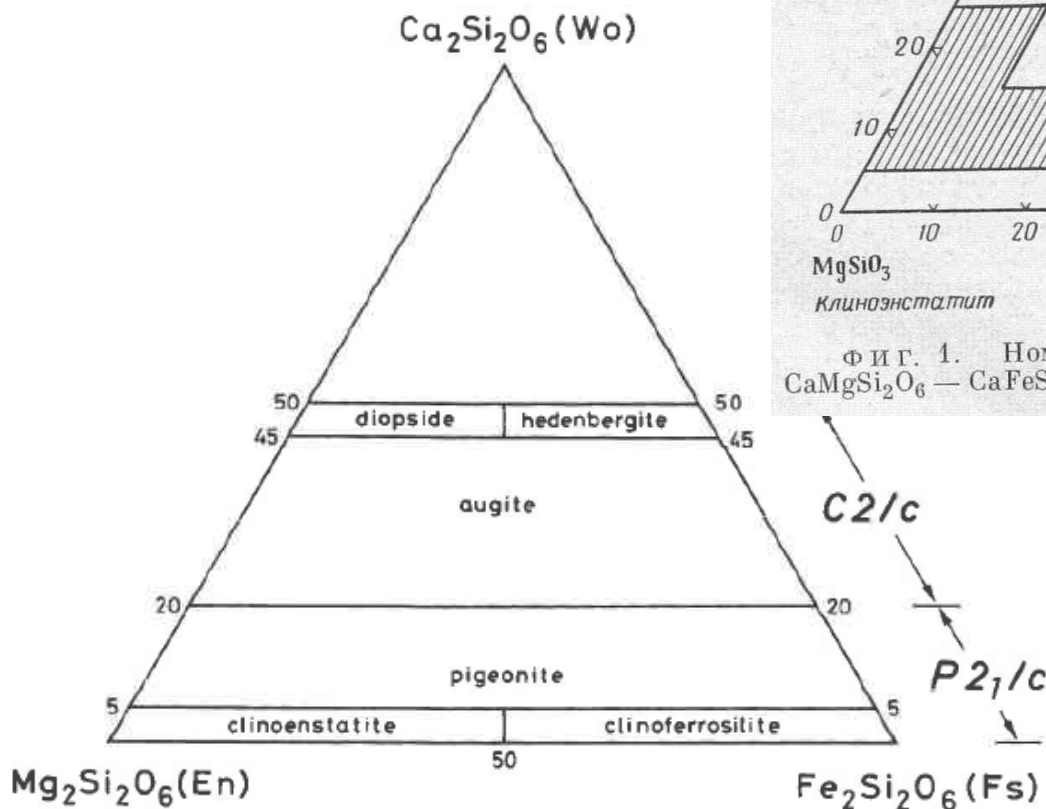
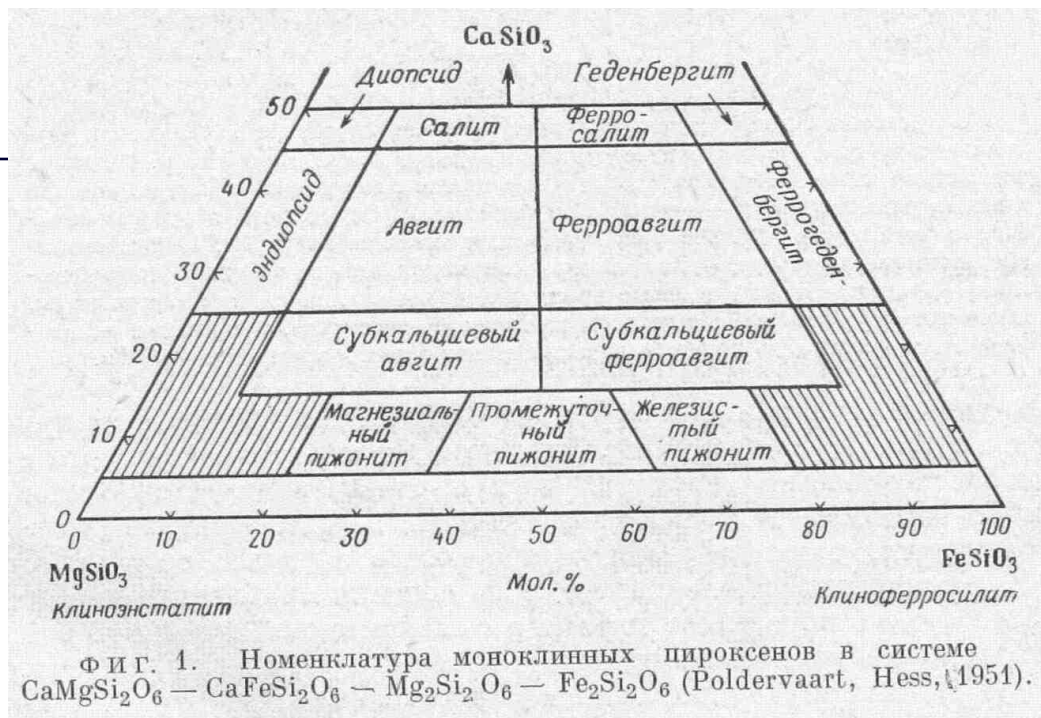
*C2/c*



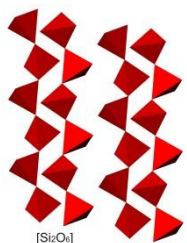
*C2/c*



# Ca-Mg-Fe Пироксены



Четырехфазная диаграмма  
моноклинных пироксенов  
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 -$   
 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$



# Ca-Mg-Fe Пироксены

Энстатит *Pbca*

«Протоэнстатит» *Pbcn* –  
высокотемпературный

диаграмма ромбических  
пироксенов

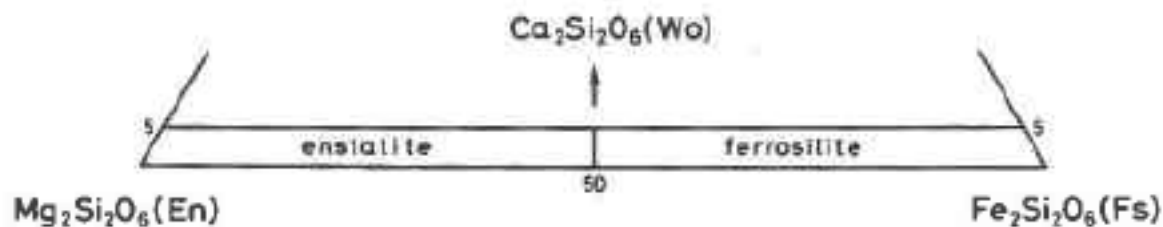
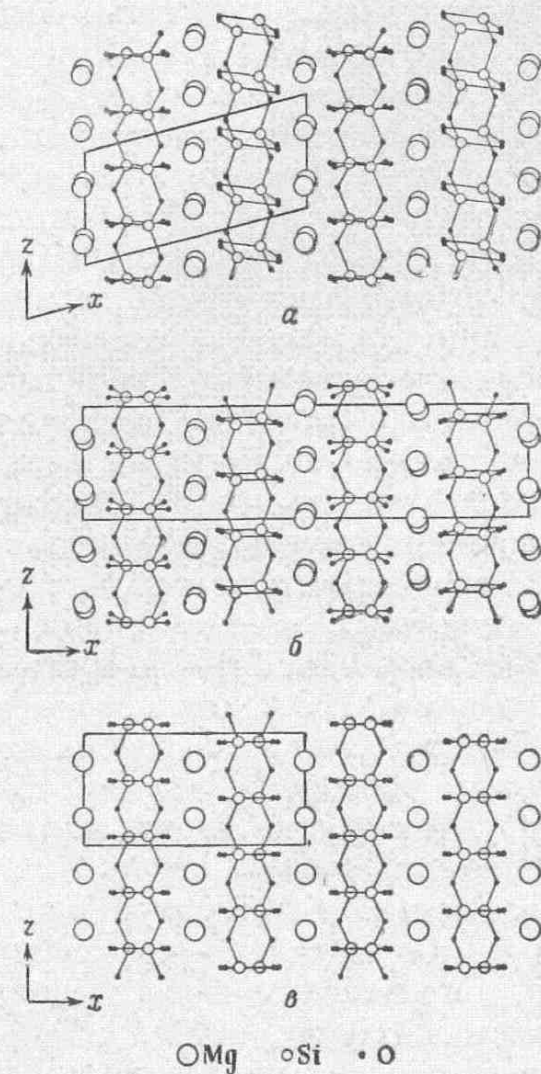
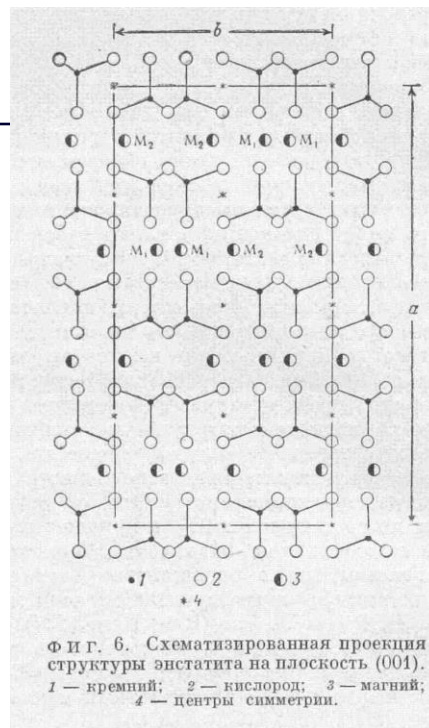


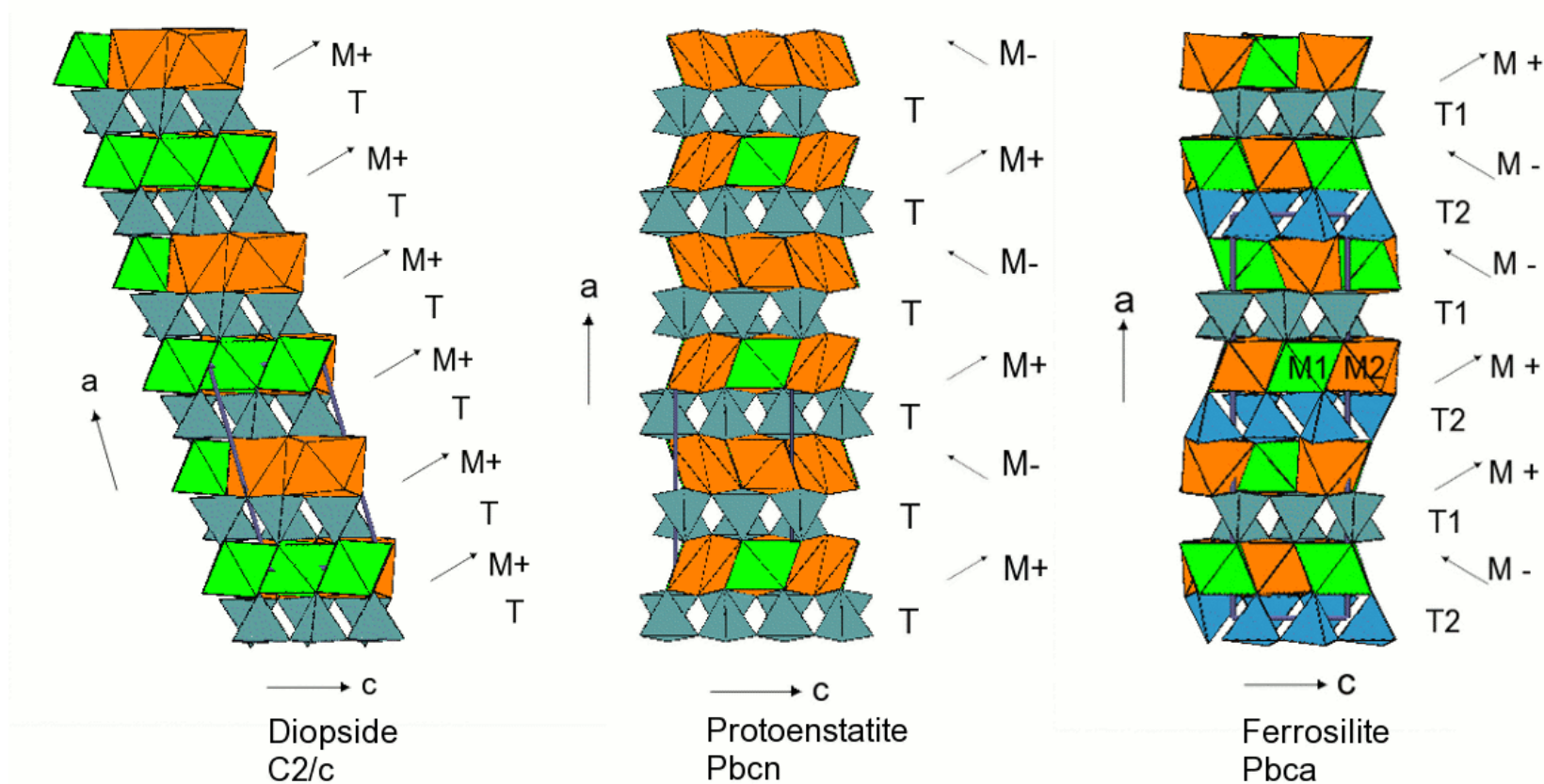
Fig. 5. Composition ranges of orthopyroxenes with accepted names.



Ф и г. 5. Структуры пироксенов.  
а — клиноэнстатит; б — энстатит;  
в — протоэнстатит. Проекция на плоскость (010); элементарные ячейки выделены согласно Моримото (Morigoto, 1959).



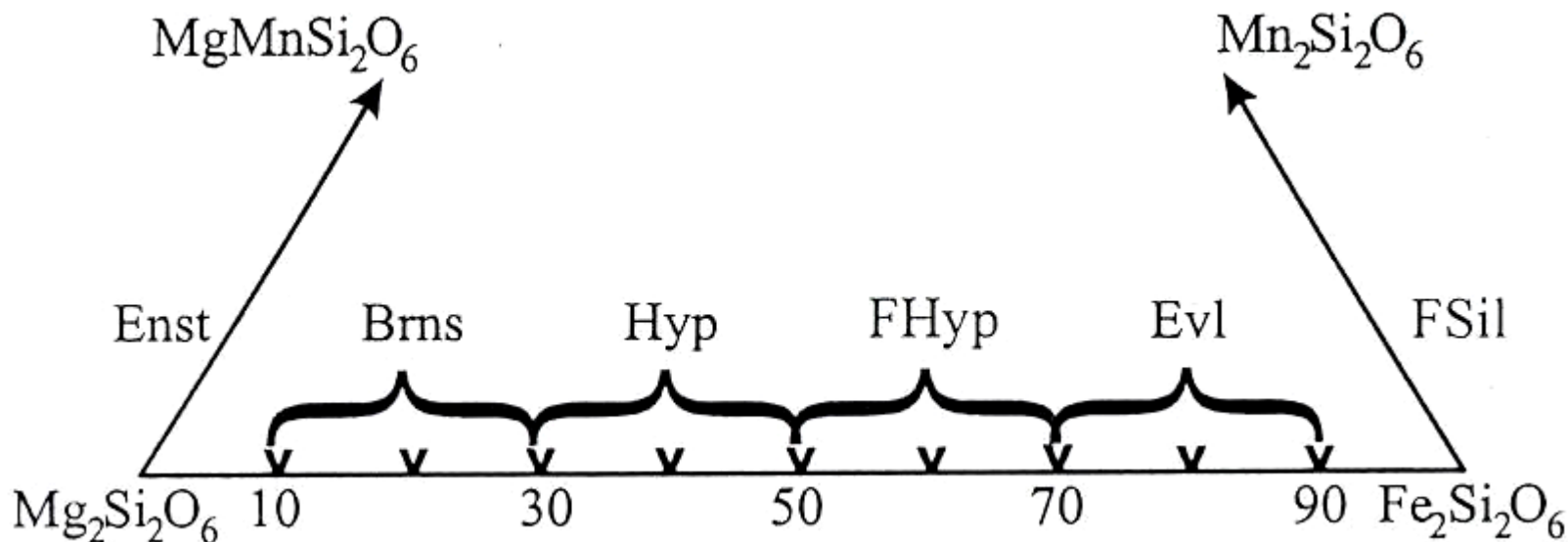
# Ca-Mg-Fe Пироксены







## Ca-Mg-Fe Пироксены



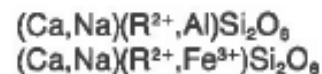
Смесимость фаз в системе Mg<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) – Fe<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) – Mn<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) в мольных долях, %. Enst – энстатит, Brns – бронзит, Hyp – гиперстен, FHyp – феррогиперстен, Evl – эвлит, FSil – ферросиллит

Ромбические пироксены типоморфные минералы гранулитовой фации. Ромбические пироксены также встречаются в разнообразных магматических породах. Состав ромбических пироксенов определяется как состав вмещающих пород, так и их принадлежностью к определённой генетической группе.

## Ca-Na и Na Пироксены

### D. Ca-Na pyroxenes

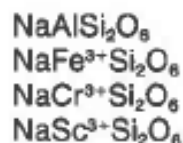
- 14. omphacite
- 15. aegirine-augite



*C2/c, P2/n*  
*C2/c*

### E. Na pyroxenes

- 16. jadeite (Jd)
- 17. aegirine (Ae)
- 18. kosmochlor (Ko)
- 19. jervisite (Je)<sup>†</sup>



}



*C2/c*  
*C2/c*  
*C2/c*

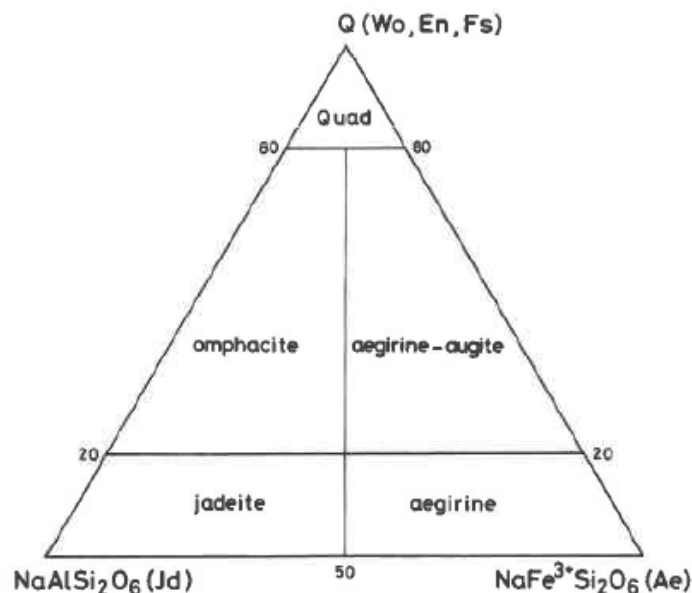
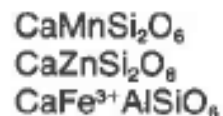


Fig. 6. Ca-Mg-Fe and Na pyroxenes with accepted names.  
Quad represents the Ca-Mg-Fe pyroxene area (see Fig. 4).

- 11. johannsenite (Jo)
- 12. petedunnite (Pe)<sup>\*</sup>
- 13. esseneite (Es)<sup>\*\*</sup>



*C2/c*  
*C2/c*  
*C2/c*

## Остальные Пироксены

### F. Li pyroxene

- 20. spodumene (Sp)



*C2/c*



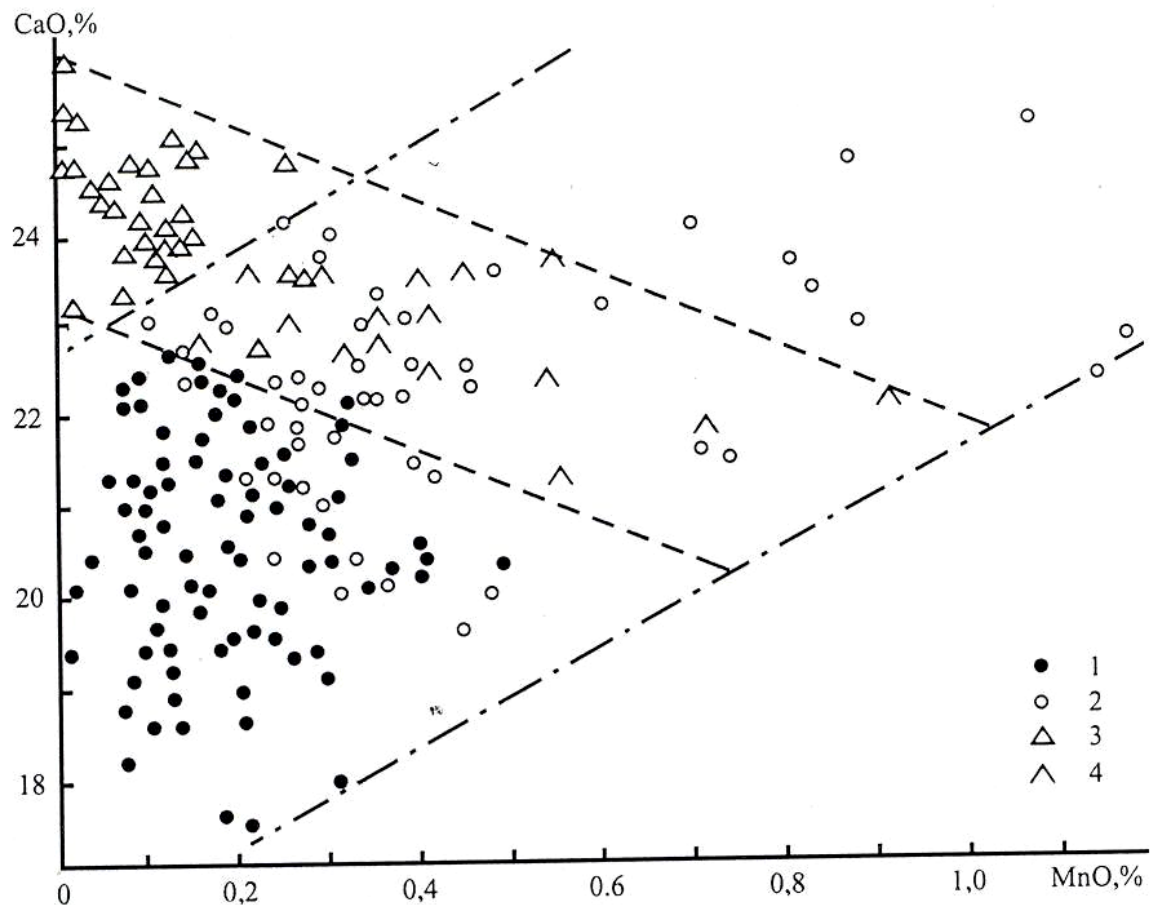
# Клинопироксены

В подавляющем большинстве случаев моноклинные пироксены метаморфических пород (кристаллических сланцев и гнейсов), а также скарнов и метасоматических жильных образований Mg-Ca состава представлены Ca пироксенами диопсид-геденбергитовой серии. В магматических породах, нередко также и в их метаморфических эквивалентах, клинопироксены представлены также диопсидами, салитами, но кроме того, авгитами (титан-авгитами, эгирин-авгитами), пижонитами, в щелочных породах разброс составов обычно велик - от диопсидов до омфацитов, где кальций заменяется на натрий, а магний на алюминий.

Состав клинопироксенов в определённых комплексах пород относительно устойчив, т.е. он определяется составом породы и P-T условиями их кристаллизации.



# Клинопироксены



Связь содержаний CaO и MnO в клинопироксенах метаморфических пород гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций, метасоматических флогопитовых жил (3) и магнезиальных скарнов (4) разных районов России (Крылова и др. 1991)





## Клинопироксены

Заселенность позиции

\* для заселенности омфацитов в  
позициях M1: Mg = Mg+Al

### A-3



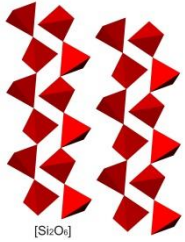
### 15-4



По пространственным группам выделяются: омфацит *C2/c* и омфацит *P2/n*.

Для пространственной группы *P2/n* все Si – O цепочки эквивалентны, в каждой из них два типа атомов Si. Упорядочение Mg и Al по позициям M(1) приводит к двум типам M(1). Ca и Na частично упорядочены по M(2)-позициям. Образование омфацита *P2/n* связывается с региональным метаморфизмом при низких температурах (200-300°) и давлениях (6-10 кбар), поскольку эти условия приводят к упорядочению распределения катионов с максимальным уменьшением объема.

образец	a, Å	b, Å	c, Å	Угол β	Пр. гр.
A-3	9.563(4)	8.758(4)	5.255(3)	107.01(2)	P2/n
15-4	9.768(4)	8.939(4)	5.256(2)	105.75(3)	C2/c



# Пироксены

## Пироксены

различия во взаимном расположении цепочек

### Моноклинные

большое разнообразие минеральных видов:

- взаимное смещение силикатных цепочек  
диопсид-геденбергит, пр. гр.  $C2/c$
- искажение цепочек  
сподумен, авгит, пр. гр.  $C2/c$
- смещение катионов – цепочки двух видов  
клиноэнстатит, пр. гр.  $P2_1/c$
- клиноэнстатит и клиноферросилит – метастабильные фазы

### Ромбические

энстатит  $MgSiO_3$  и ферросилит  $FeSiO_3$   
непрерывная серия твердых растворов  
 $Mg, Fe$  – меньше чем  $Ca$  по размеру:  
иное расположение цепочек в пространстве с образованием ромбической ячейки  
Пр. гр.  $Pbca$  - sdвойникованная группа  $P21/c$

# Пироксениды

## Relationships with the pyroxenoids

Pyroxenoids are closely related to pyroxenes in that they have a similar type of chemical composition and a structure that also consists of  $\text{SiO}_3$  single chains. However, the repeat of the chains, which is two  $\text{SiO}_4$  tetrahedra in the pyroxenes, is three or more  $\text{SiO}_4$  tetrahedra in the pyroxenoids. Although the tetrahedral sites in both the pyroxenes and the pyroxenoids are mostly occupied by Si ions, the large cations in the pyroxenoids are mostly Ca, Mn, and  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The classification and nomenclature of the pyroxenoids are beyond the scope of this report. However, the following two points may be noted. First, there is a polymorphic relationship with some pyroxenes such as ferrosilite, hedenbergite, and johannsenite. These show pyroxenoid structures at high temperatures or pressures. Second, the wollastonite chemical component ( $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) is used to express the composition of the Ca-Mg-Fe pyroxenes, though wollastonite belongs to the pyroxenoid structural group.

---

**Волластонит** –  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$   
триклинный, минерал  
метаморфизованных  
известняков

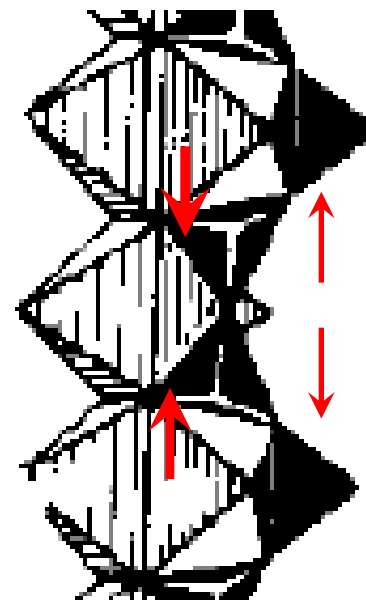
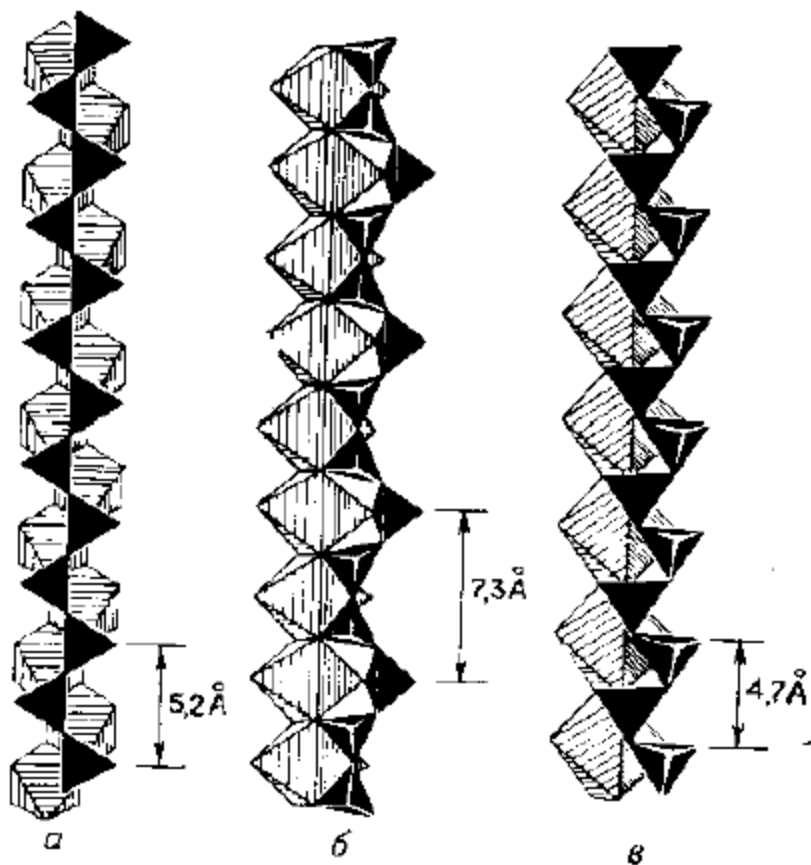
**Пектолит** –  
 $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$

**Бустамит** –  $\text{Ca}_3\text{Mn}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$

**Родонит** –  $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$

# Цепочечные силикаты

## Гибкость силикатных анионов

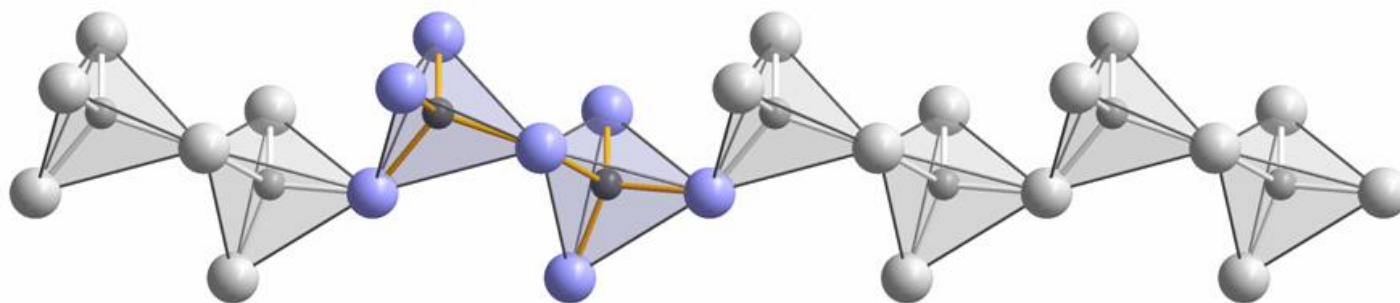


Диортогруппа «сжимается», чтобы быть соразмерной ребру Са-октаэдра, что приводит к вставке дополнительного тетраэдра

# Цепочечные силикаты

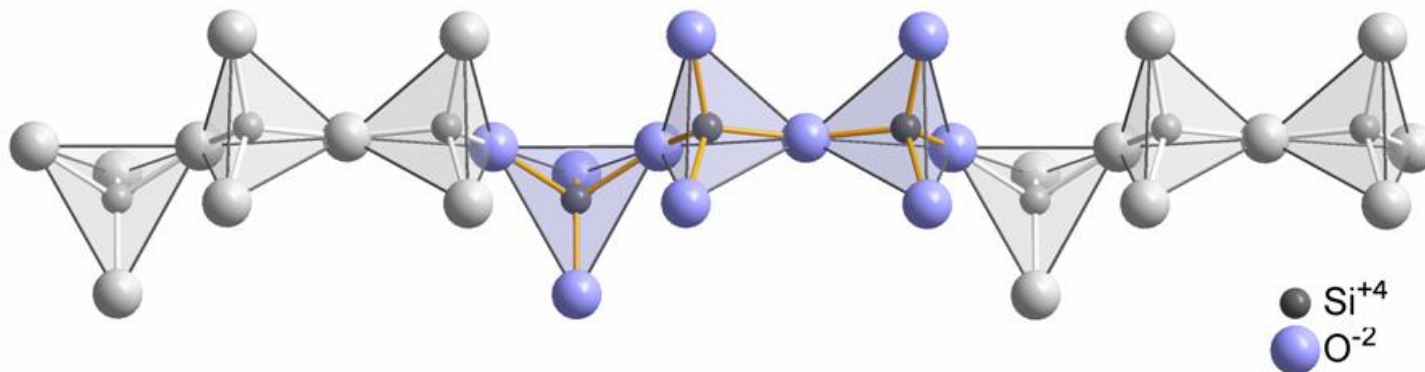
→ [001]

Pyroxene (Enstatit)

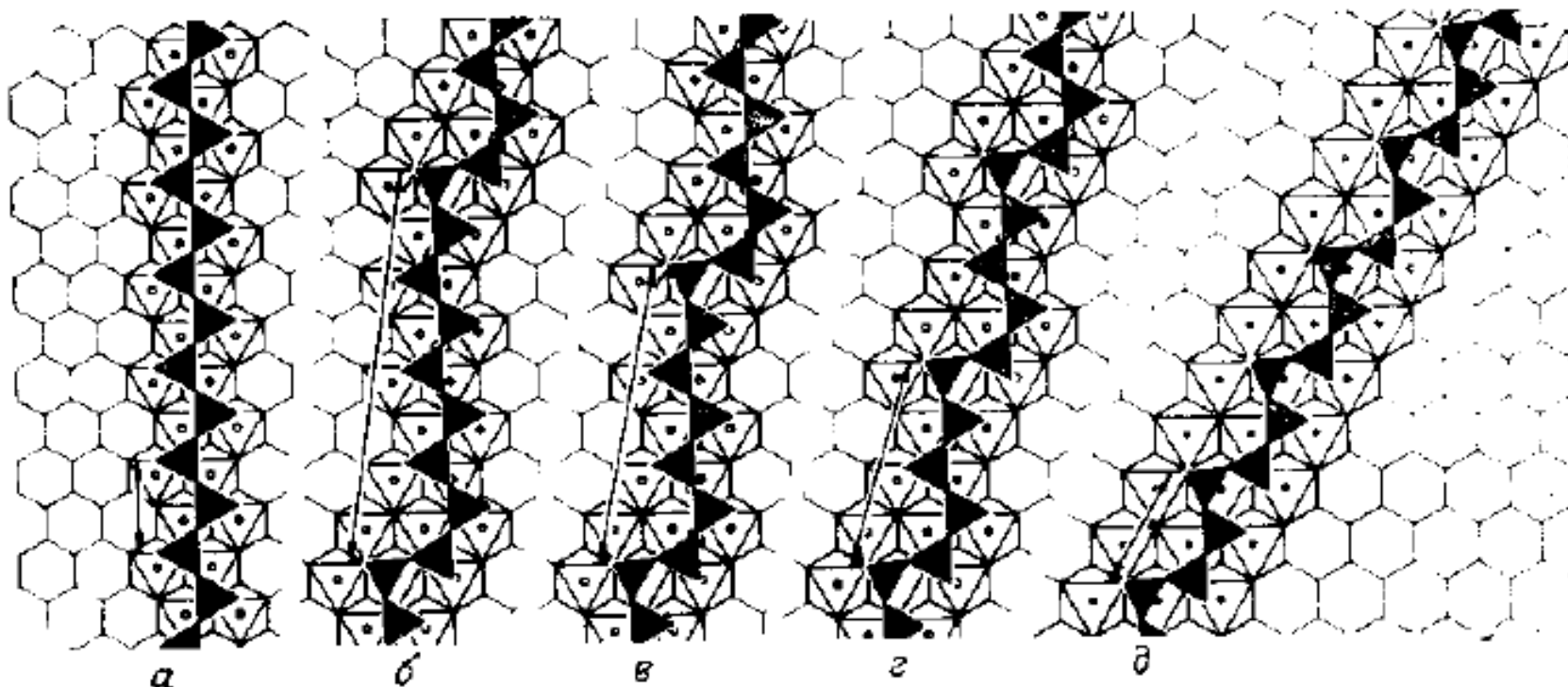


→ [010]

Wollastonit



## Цепочечные силикаты



энстатит  
 $\text{MgSiO}_3$

ферросилит  
 $\text{FeSiO}_3$

пирокс-  
мангит  
 $\text{MnSiO}_3$

$\text{MnSiO}_3$

волластонит  $\text{CaSiO}_3$

0.72

0.78

0.83

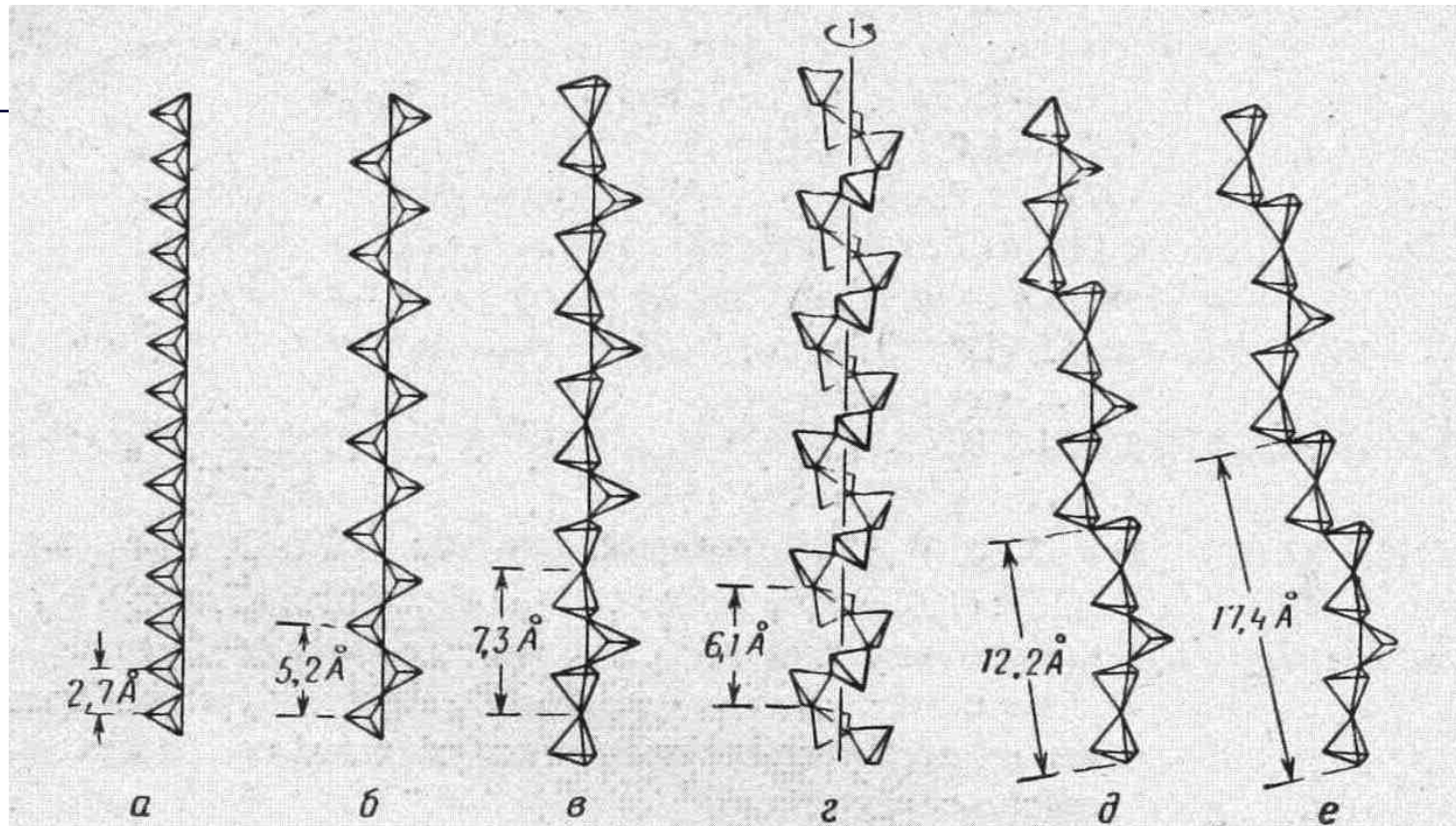
0.83

1.00

Силикатные анионы обладают достаточной гибкостью, чтобы приспособливаться к размеру дополнительного катиона (главным образом, это влияет на периодичность комплекса)



## Цепочечные силикаты



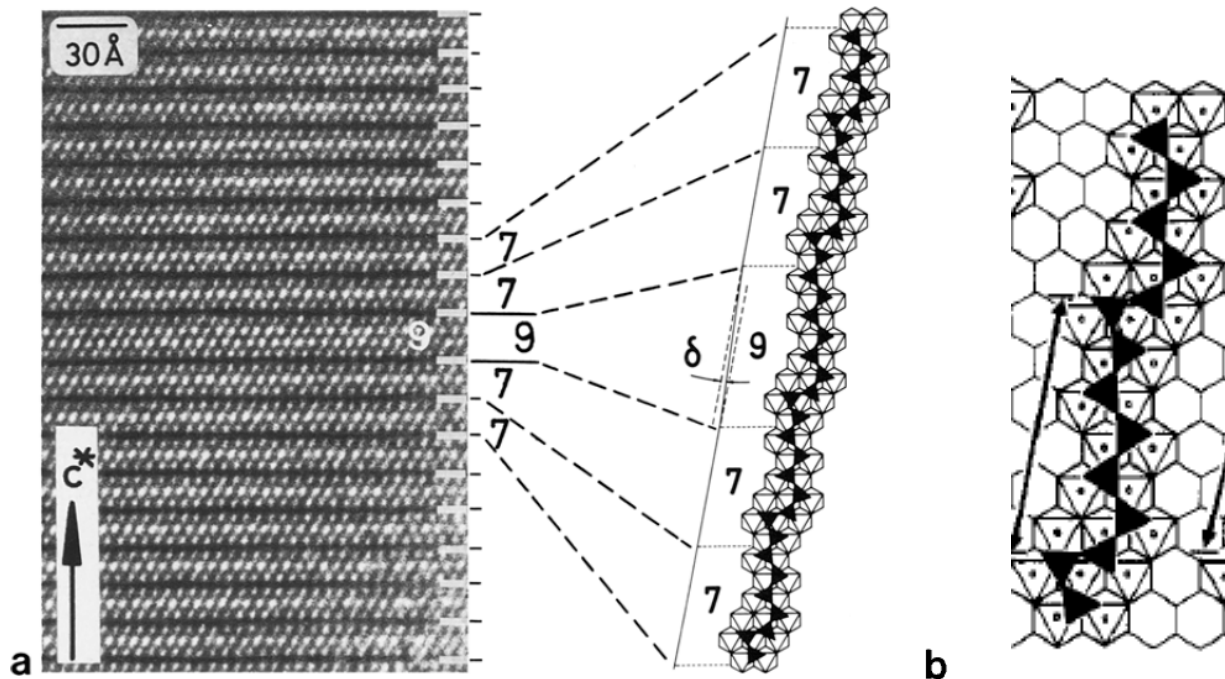
Ф и г. 51. Схема различных вариантов структуры бесконечных цепочек из соединенных друг с другом тетраэдров SiO<sub>4</sub> состава (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, параллельных оси *y*, различающихся числом тетраэдров на период повторяемости.

Периоды повторяемости: *a* — 1 тетраэдр; *б* — 2 тетраэдра (пироксен); *в* — 3 тетраэдра (волластонит); *г* — 4 тетраэдра; *д* — 5 тетраэдров (родонит); *е* — 7 тетраэдров (пироксмангит) (Liebau, 1959).

# Цепочечные силикаты

**Силикатные анионы отличаются повышенной гибкостью и приспосабливаются к размеру дополнительного катиона, причем может происходить образование новых типов комплексов.**

**Гибкость силикатных анионов – сбой периодичности**



**Fig. 3a and b.** Chain periodicity fault in pyroxmangite ( $p=7$ ). **a** Lattice image of one neuner fault unit disturbing the ordered sequence of siebener chains, taken with the electron beam parallel to [110]. **b** Schematic structure of one wrong neuner chain unit within a siebener chain



