

ИЗОМОРФИЗМ В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРОКСЕНАХ

А.Ф.Ширинова, М.И.Чирагов, К.Г.Рагимов, Р.Г.Аскеров

*Бакинский Государственный Университет
AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23
afashf@rambler.ru*

Исследование структур одних из основных породообразующих минералов – пироксенов и их разновидностей позволило обосновать природу их структурно-типomorphic форм. Уточнена классификация пироксенов по металлическим катионам, расположенным в позиции M2. На основе стабильного химического состава пироксенов и их синтетических аналогов изучено взаимодействие компонентов в двойных и тройных системах и определена природа изо- и гетеровалентных изоморфных замещений. Установлено, что в процессе изоморфных замещений изменение концентрации компонентов направлено на обеспечение электронейтральности структуры. Впервые по химическим составам структурно-типomorphic форм пироксенов обоснованы кристаллохимические особенности смешанных структур.

В последние годы при моделировании процессов минералообразования, прогнозирования и направленном синтезе новых минералов существенное значение имеет изучение структурно-типomorphic форм определенных групп минералов. Впервые структурно-типomorphic формы минералов группы меллилита, кальциевых-редкоземельных силикатов, эпидота, везувiana и турмалина были подробно изучены в работах (Чирагов, 2002; Ширинова и др., 2015; Shirinova, Chiragov, 2015).

Подобное комплексное кристаллохимическое исследование структур не проведено для наиболее распространенных породообразующих минералов – пироксенов. Однако в работе (Чухров, 1981) на основе проведенных исследований даются их основные геолого-минералогические характеристики. С усовершенствованием методов рентгеноструктурного анализа появилась возможность более точного определения кристаллических структур пироксенов и их синтетических аналогов. Целью настоящей работы является обобщение результатов собственных и литературных исследований, выяснение природы изоморфной смесимости крупных и мелких металлических катионов в структурах пироксенов. Это необходимо для решения многих вопросов кристаллохимии, минералогии, геохимии, петрологии и химии неорганических систем.

Известно, что в структурах пироксенов металлические катионы располагаются в двух различных кристаллографических позициях – M1 и M2. В позиции M1 октаэдры металлических катионов образуют колонки, которые, дву-

сторонне связываясь с тетраэдрическими цепочками Si_2O_6 , создают структурный блок с составом $[(\text{M}1)_2\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ и периодом $c \approx 5,25\text{Å}$. В результате конденсации двух структурных блоков формируются структуры моноклинных, а четырех – ромбических пироксенов. Образуется смешанный каркас, в пустотах которого атомы, расположенные в позиции M2, координируются от шести до восьми мостиковыми кислородами в моноклинных и шестью кислородами в ромбических пироксенах (Shirinova, Chiragov, 2015; Ширинова, Чирагов, 2011). Пироксены характеризуются общей формулой $\text{M}2 \text{M}1|\text{T}_2\text{O}_6$, где $\text{M}1=\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Zn}\dots$, $\text{M}2=\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}\dots$, $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$.

При уточнении классификации пироксенов (Чухров, 1981) были учтены концентрации катионов, расположенных в позиции M2, и выделены разновидности. Для моноклинных пироксенов: щелочноземельные – кальциевые; щелочноземельные – щелочные, т.е. кальций-натриевые; щелочные – натриевые и литиевые; кальций-железистые – магнезиальные. Для ромбических пироксенов характерны только магножелезистые разновидности.

В лабораторных условиях изучены неорганические системы, где начальными и конечными компонентами являются минералы и их синтетические аналоги со структурными типами пироксенов. Установлено, что металлические катионы, расположенные в позициях M1 и M2, в широком масштабе образуют твердые растворы (Nestola et al., 2008; Tribaudino et al., 2008). Для каждой структурно-типomorphic формы, учитывая позиции катионов, определены составные

части минерального вида (в % соотношениях) и обозначены латинскими буквами.

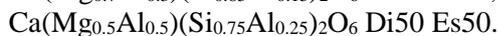
В щелочноземельных, или кальциевых пироксенах, в позиции М2 располагаются только атомы кальция, а металлические катионы, расположенные в позиции М1, образуют твердые растворы с общей формулой $\text{Ca}(\text{M1}_n\text{M1}_{1-n})\text{Si}_2\text{O}_6$.

В системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид) – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденбергит) (Zhang et al., 1997) при замещении атомов магния железом образуются твердые растворы с составом $\text{Ca}(\text{Mg}_n\text{Fe}_{1-n})\text{Si}_2\text{O}_6$, область существования фаз: $1 \geq n \geq 0$. С увеличением концентрации железа увеличивается геденбергитовая составляющая (Raudsepp, 1990; Redhammer, 1998).

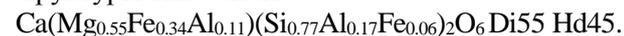
В системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$, при взаимодействии компонентов магний замещается никелем и образуются три фазы, где $n = 0,78; 0,55; 0,26$ (Raudsepp et al., 1990). Но состав конечной фазы $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ (Nestola et al., 2006; 2005) показывает, что атомы магния и никеля, вероятно, в широком масштабе образуют твердые растворы.

В системе $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденбергит) – $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ (петедуннит) (Heuer et al., 2005) взаимодействие компонентов при температуре 825–1200°C и 0,5–2,5 ГПа приводит к замещению $\text{Fe} \rightarrow \text{Zn}$ и образованию твердого раствора, в котором концентрация кальция составляет 1,02–0,98, и соответственно содержание железа или цинка незначительно уменьшается или увеличивается.

В позиции М1 гетеровалентное замещение Mg^{2+} на Al^{3+} сопровождается замещением $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в тетраэдрической позиции, в результате образуются следующие фазы (Tribaudino, 1996):



В М1 и тетраэдрической позициях три компонента в различных концентрациях, взаимозамещаясь (Masato et al., 1997), образуют структуры типа авгита:



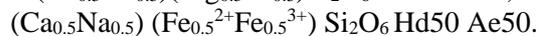
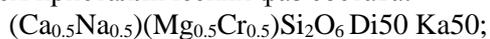
В структурном типе геденбергита в позиции М1 атомы железа в различных концентрациях замещаются атомами марганца и цинка – $(\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.32})$; $(\text{Fe}_{0.79}\text{Zn}_{0.21})$ (Heuer et al., 2005) и $(\text{Fe}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mn}_{0.16})$ (Yi et al., 2015). Синтетическая фаза $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ (Behruzi, 1986) изоструктурна структуре диопсида, т.е. Mg^{2+} замещается Cu^{2+} .

В структурах типа диопсида в позиции М1 при замещении атомов $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ образуются твердые растворы. А если в позиции М1 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ гетеровалентно замещаются, тогда в тетраэдрической позиции с замещением атомов $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ твердые растворы не образуются (Masato et al., 1997).

Таким образом, если в позиции М2 располагается только атом кальция, а в позиции М1 происходит замещение магния железом или никелем, то образуются твердые растворы. В позиции М1 замещение магния алюминием и железа цинком приводит к образованию ограниченных твердых растворов.

В щелочноземельных и щелочных (кальций и натриевых) пироксенах в позиции М2 атом кальция гетеровалентно замещается атомом натрия и четко выделяется изоморфное замещение двух типов. В первом концентрации кальция и натрия равны, а во втором атомы кальция и натрия в широких пределах образуют твердые растворы. В позиции М1 и иногда в тетраэдрической позиции катионы статистически разупорядочены.

В системе $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ (петедуннит) (Satto et al., 1997) – $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ (джервисит) (Hawthorne, Crundy, 1973), в позиции М2 атомы присутствуют в равных концентрациях ($\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$), а в позиции М1 катионы цинка и скандия образуют твердые растворы с общей формулой $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Sc}_n\text{Zn}_{1-n})\text{Si}_2\text{O}_6$ (Ohashi et al., 1996), область существования фаз – $0,75 \geq n \geq 0,10$. В позиции М2 при концентрации $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ металлические катионы гетеровалентно замещаются $(\text{Mg}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})$ (Tribaudino et al., 2005) и $(\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+})$ (Redhammer et al., 2000) с образованием кристаллических фаз состава:



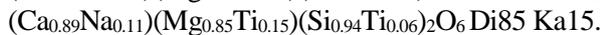
Таким образом, при равных концентрациях щелочноземельных и щелочных катионов происходит гетеровалентное изоморфное замещение типа $\text{Na}^+\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Zn}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mg}^{2+}\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$.

Впервые нами (Ширинова, Чирагов, 2012) в трахиандезито-базальтовой формации Газакского прогиба (Азербайджан) установлено, что в позициях М2 и М1 при замещении в одинаковых концентрациях атомов кальция натрием и магния железом образуется структура типа диопсида с составом

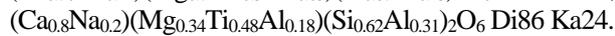
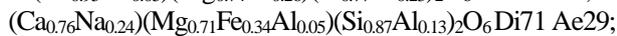
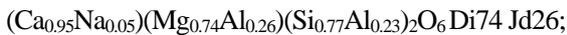


В тетраэдрической ($\text{Si}_{0.94}\text{Al}_{0.06}$) и М2 позициях ($\text{Ca}_{0.94}\text{Na}_{0.06}$) замещение катионов в одинаковых концентрациях сопровождается в положении М1 замещением ($\text{Mg}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}$); ($\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) и ($\text{Mg}_{0.83}\text{Co}_{0.17}$).

При повышенных концентрациях атомов кальция и магния в позициях М2 и М1 соответственно в позиции М2 Ca замещается Na, а в позиции М1 Mg^{2+} замещается Ti^{3+} , также в ряде фаз в тетраэдрической позиции замещение $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (Dowty, Clark, 1973) приводит к образованию структуры типа диопсида (Nazzareni et al., 2004):



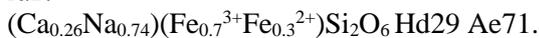
Нами изучены (Исмаилзаде и др., 2013) структурные разновидности авгита из среднеэоценового щелочно-базальтового комплекса Талыша (Азербайджан). Установлено, что при высоких концентрациях кальция и магния они замещаются натрием и алюминием соответственно. При этом происходит гетеровалентное замещение типа $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ и образование структуры типа авгита:



В системе $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденбергит) – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит) (Nestola et al., 2007) взаимодействие компонентов приводит к гетеровалентному замещению типа $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Al}^{3+}$ и формированию смешанных структур с составом:



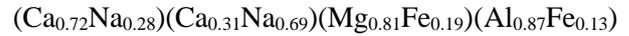
Смешанные структуры также образуются замещениями $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и имеют состав:



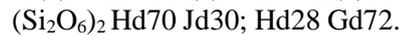
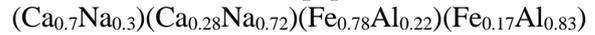
Интересное гетеровалентное изоморфное замещение наблюдается в структурных разновидностях омфациита (Сафонов и др., 2004; Curtis et al., 1975; Matsumoto et al., 1975), где с изменением симметрии ($\text{C}2/\text{c} \rightarrow \text{P}2/\text{n}$) число эквивалентных позиций катионов увеличивается. При этом в тетраэдрической позиции изоморфное замещение не наблюдается. При высокой температуре и давлении в трехкомпонентной системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид) – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденбергит) – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит) при различных концентрациях компонентов образуются структурно-типomorphic формы омфациита двух типов: магнезиально-алюминиевые и железисто-алюминиевые. В первой форме в позиции М1 в незначительном

количестве железо изоморфно замещают атомы магния и алюминия, а во второй форме магний отсутствует. Структурно-типomorphic формы имеют следующие химические составы:

Mg-Al форма



Fe-Al форма



Таким образом, в системе в зависимости от концентрации компонентов образуются смешанные структуры с диопсид-эгириновой и геденбергит-жадеитовой составляющей.

Следует отметить, что когда в позиции М2 атомы кальция и натрия находятся в одинаковых концентрациях, то Sc^{3+} и Zn^{2+} в позиции М1 образуют твердые растворы. А если атомы натрия и кальция в позиции М2 образуют твердые растворы, тогда в позиции М1 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ограничено взаимозамещаются.

В щелочных (натрий-литиевых) пироксенах в позиции М2 располагается только атом натрия. В системе $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (эгирин) – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит) (Posner et al., 2014) при замещении $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ при высоких концентрациях атомов железа формируется структурно-типomorphic форма с составом:



В системе $\text{NaInSi}_2\text{O}_6$ (Ohashi et al., 1990) – $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ (джервисит), атомы индия и скандия образуют твердые растворы с общим составом $\text{Na}(\text{In}_n\text{Sc}_{1-n})\text{Si}_2\text{O}_6$, где $1 \geq n \geq 0$, со структурным типом жадеита.

В системе $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ – $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ (Redhammer et al., 2004; 2005; Nestola et al., 2008) образуются фазы, где в позиции М1 располагается только атом галлия, а щелочные катионы в широких пределах образуют твердые растворы с составом $(\text{Li}_n\text{Na}_{1-n})\text{GaSi}_2\text{O}_6$, область существования фаз – $1 \geq n \geq 0$.

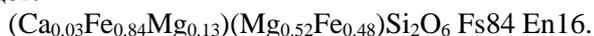
В позициях М1 и М2 при замещении в равных концентрациях $\text{Na}^+ \rightarrow \text{In}^{3+}$ образуется синтетическая фаза с составом $(\text{Na}_{0.5}\text{In}_{0.5})(\text{Na}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ (Hawthorne, Crundy, 1974).

Известны синтетические минералы, которые изоструктурны с эгирином и жадеитом, с составом NaVSi_2O_6 (Ohashi et al., 1994), LiVSi_2O_6 (Satto et al., 1997). Также существуют фазы, где в позициях М1 и М2 располагается атом натрия, а в тетраэдрической позиции происходит замещение $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ и образуется фаза со структурным типом диопсида с составом $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$ (Merimo et al., 1974).

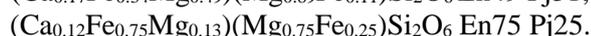
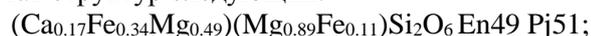
Согласно вышесказанному, если в позиции M2 располагается только атом натрия, тогда в позиции M1 атомы скандия и индия образуют твердые растворы. А если в позиции M1 располагается только атом галлия, тогда в позиции M2 атомы лития и натрия образуют твердые растворы.

Щелочноземельные, магниальные и железистые пироксены. В структурах синтетических геденбергитов в позиции M1 располагается только атом железа, а в позиции M2 при замещении кальция железом образуются ограниченные твердые растворы с общим составом $(Ca_nFe_{1-n})FeSi_2O_6$, где область существования фаз: $0,7 \geq n \geq 0,3$ (Nestola et al., 2007).

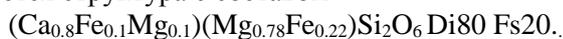
В структурно-типomorphicных формах пироксенов по концентрациям атомов кальция, расположенным в позиции M2, выделяются три разновидности: с очень низкой концентрацией (0,03-0,04); низкой (0,01-0,18) и высокой (0,74-0,80). В первом случае в позиции M1 атомы магния и железа находятся почти в равных концентрациях, а в позиции M2 содержание железа высокое. Соответственно состав минерала будет:



При низких концентрациях атомов кальция в M2 позиции концентрация атомов магния высокая, а в позиции M1 в концентрации атомов магния и железа наблюдаются отличия, т.е. состав структур следующий:



В позиции M2 высокая концентрация атомов кальция сопровождается повышением концентрации атомов магния в позиции M1. Образуется структура с составом

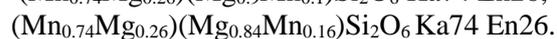


Также повышение концентрации атомов кальция в позиции M2 сопровождается повышением концентрации атомов алюминия в позиции M1 и замещением $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в тетраэдрической позиции, то есть состав структуры: $(Ca_{0,74}Fe_{0,26})(Al_{0,89}Fe_{0,08}Mg_{0,03})(Si_{0,75}Al_{0,25})_2O_6 \text{ Es74 Fs26.}$

В позиции M1 располагается только атом магния, при этом в позиции M2 повышается содержание магния. При таком замещении образуется высокотемпературная фаза (Nestola et al., 2004) с составом $(Ca_{0,15}Mg_{0,85})MgSi_2O_6 \text{ Di15 En85.}$

В структуре каноита $MnMgSi_2O_6$ (Arlt, Armbruster, 1997), в позиции M2 концентрация атомов марганца, а в позиции M1 атомов магния

– высокая. В позиции M2 одинаковые концентрации атомов марганца и магния сопровождаются в позиции M1 увеличением концентрации атомов магния и уменьшением концентрации атомов марганца (Arlt et al., 1998; Gordon et al., 1981), например, наблюдается следующий состав структуры:

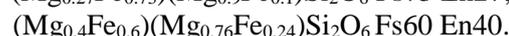


При подобном замещении симметрия структуры изменяется $C2/c \rightarrow P2_1/c$. Как видно из химических составов структурно-типomorphicных форм, для атомов марганца более выгодной является позиция M2.

Итак, если в позиции M1 располагается атом железа, то в позиции M2 атомы кальция и железа образуют твердые растворы. Если в позиции M2 происходит замещение $Ca \rightarrow Fe \rightarrow Mg$, то в позиции M1 атомы магния и железа образуют твердые растворы.

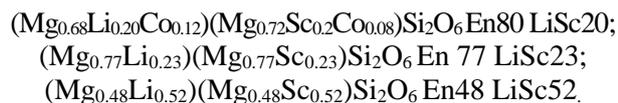
В ромбических магниально-железистых пироксенах структурно-типomorphicные формы характерны для структур типа энстатита (Carlson et al., 1998), где наблюдается изо- и гетеровалентное замещение. Впервые нами (Ширинова, Чирагов, 2011) в гипербазитах офиолитового комплекса Кяльбаджарского района (Азербайджан) установлены новые разновидности энстатита (из коллекции акад. А.Д.Исмаиладзе). В позиции M1 располагается только атом магния, в позиции M2 магний замещается железом: $(Mg_{0,8}Fe_{0,2})MgSi_2O_6$. Подобное замещение наблюдается и в структуре Cu- равновидности энстатита – $(Mg_{0,44}Cu_{0,56})MgSi_2O_6$ (Tachi et al., 1997).

В системе $Mg_2Si_2O_6$ (энстатит) – $Fe_2Si_2O_6$ (ферросилит) формируются фазы, в которых концентрации атомов железа в позиции M2, а атомов магния в позиции M1 высокие (Domeneghetti et al., 1996), т.е. структура имеет вид:

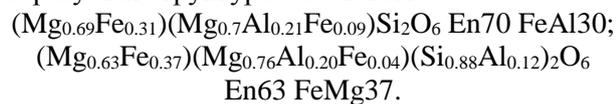


По концентрациям магния и железа можно предположить, что в указанной системе образуются твердые растворы.

В системе $Mg_2Si_2O_6$ – $LiScSi_2O_6$ установлено, что в катионной позиции наблюдается гетеровалентное изоморфное замещение типа $2Mg^{2+} \rightarrow Li^+Sc^{3+}$ (Yang et al., 2004). В позиции M2 магний замещается литием, а в позиции M1 магний в той же концентрации замещается скандием и образуются частичные твердые растворы:



Если в системе присутствует алюминий, то в зависимости от концентрации он распределяется в М1 и тетраэдрической позициях, т.е. образуется структура с составом:



Кристаллохимические особенности смешанных структур хорошо демонстрируются в структурах синтетических минералов (Tsukimura et al., 1990), где в позициях М1 и М2 атомы (Ni, Co и Zn) распределяются в разных концентрациях, т.е. в виде: $(Co_{0.39}Ni_{0.14}Zn_{0.47})(Co_{0.27}Ni_{0.53}Zn_{0.2})Si_2O_6$; состав смешанных структур – $(Co_{0.39}Ni_{0.14})Ni_{53}SiO_3$ и $Zn_{0.47}(Co_{0.27}Zn_{0.2})SiO_3$. Следует отметить, что при этом для всех типов изоморфного замещения металлических катионов соблюдается электронейтральность структуры.

Выявлено, что в структурах ромбических пироксенов изоморфное замещение наиболее распространено в структуре энстатита, где в позициях М1 и М2 атомы магния и железа образуют твердые растворы. Также в структурах пироксенов атомы магния и железа изоморфно замещаются в широких пределах атомами переходных элементов. Впервые в структурно-типomorphic формах пироксенов в зависимости от концентрации компонентов установлены смешанные структуры, и для них определены процентные количества минеральных составляющих.

Если сопоставить структурно-типomorphic формы моноклинных и ромбических пироксенов, можно установить, что в природе и в лабораторных условиях в моноклинных пироксенах в случае наличия металлических катионов в больших пределах происходит изо- и гетеровалентное изоморфное замещение. Вероятно, это связано с кристаллохимическим (структурным) и термодинамическим (Т, Р, концентрация) факторами. В структурах моноклинных пироксенов катионы, расположенные в позиции М2, координируются разными количествами мостиковых кислородов, у которых в тетраэдрической цепочке угол $Si-O-Si' = 136,63^\circ$, т.е. радикал Si-O – более прямолинейный. Это показывает, что пироксен высокотемпературный и является продуктом начальной кристаллизации магмы (Ширинова, Чирагов, 2012). В структуре

ромбических пироксенов цепочки Si_2O_6 расположены в двух различных эквивалентных позициях, где угол $Si_1-O_6-Si_1' = 127,49^\circ$; $Si_2-O_5-Si_2' = 133^\circ$ (Ширинова, Чирагов, 2011), т.е. радикал Si-O деформированный и пироксен относительно низкотемпературный.

Таким образом, выявленные кристаллохимические особенности структурно-типomorphic форм пироксенов могут быть использованы при диагностике разновидностей пироксенов, определении примесей, уточнении условий образования минералов, направленном синтезе веществ с заданными свойствами и в качестве геодинамических (палеотектонических) индикаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- ИСМАИЛЗАДЕ, А.Д., ШИРИНОВА, А.Ф., ЧИРАГОВ, М.И. и др. 2013. Кристаллическая структура разновидности авгита из среднеэоценового щелочно-базальтоидного комплекса Талыша (Азербайджан). *Доклады НАНА*. 1, 57-64.
- САФОНОВ, О.Г., ЛИТВИН, Ю.А., ПЕРЧУК, Л.Л. 2004. Синтез омфацитов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы $CaMgSi_2O_6 - NaAlSi_2O_6 - KAlSi_2O_6$. *Петрология*. Т.12, 1, 84-97.
- ЧИРАГОВ, М.И. 2002. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Чашыоглы. Баку. 360с.
- ЧУХРОВ, Ф.В. (под ред.). 1981. Минералы (справочник). Т. III, вып.2. Недра. Москва. 614с.
- ШИРИНОВА, А.Ф., ЧИРАГОВ, М.И. и др. 2011. Кристаллическая структура новой разновидности ортопироксена из гипербазитов офиолитового пояса Малого Кавказа (Азербайджан). *Изв. НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 2, 13-18.
- ШИРИНОВА, А.Ф., ЧИРАГОВ, М.И. и др. 2012. Уточнение кристаллической структуры диопсида из Казахского прогиба (Азербайджан). *Кристаллография*, 57, 4, 599-602.
- ŞİRİNOVA, A.F., ÇIRAQOV, M.İ. 2015. Turmalin tip kuruluşlarda izomorfizm. *BDU Xəbərləri*. 2, 103-107.
- ARLT, T., ANGEL, R.J., MILETICH, R., ARMBRUSTER, T., PETERS, T. 1998. High-pressure $P2_1/c-C2/c$ phase transitions in clinopyroxenes: Influence of cation size and electronic structure. *American Mineralogist*. 83, 1176-1181.
- ARLT, T., ARMBRUSTER, T. 1997. The temperature-dependent $P2_1/c-C2/c$ phase transition in the clinopyroxene kanoite $MnMg[Si_2O_6]$; a single-crystal X-ray and optical study. *Eur. J. Mineral.* 9, 953-964.
- BEHRUZI, M., BREUER, K.-H., EYSEL, W. 1986. Copper (II) silicates and germanates with chain structures $Ca-CuGe_2O_6$, a strongly deformed pyroxene. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 176, 3-4, 205-217.
- CARLSON, W.D., SWINNEA, J.S., MISER, D.E. 1998. Stability of orthoenstatite at high temperature and low pressure. *Amer. Mineral.* 73, 1255-1263.
- CURTIS, L., GITTINS, J., KOCMAN, V., RUCKLIDGE, J.C., HAWTHORNE, F.C., FERGUSON, R.B. 1975. Two crystal structure refinements of a $P2/n$ titanian ferro-omphacite. *The Canadian Mineralogist*. 13, 62-67.

- DOMENEGHETTI, M.C., TAZZOLI, I.V., TIZIANA, B.B., MOLIN, G.M. 1996. Orthopyroxene from the Serra de Mage meteorite: A structure-refinement procedure for a Pbc phase coexisting with a C2/c exsolved phase. *American Mineralogist*. 81, 842-846.
- DOWTY, E., CLARK, J.R. 1973. Crystal structure refinement and optical properties of a Ti^{3+} fassaite from the Allende meteorite. *American Mineralogist*. 58, 230-242.
- GORDON, W.A., DONALD, R., PEACOR, P.E., BROWN, E.J. et al. 1981. Exsolution relationships in a clinopyroxene of average composition $Ca_{0.43}Mn_{0.69}Mg_{0.82}Si_2O_6$: X-ray diffraction and analytical electron microscopy. *American Mineralogist*. 66, 127-141.
- HAWTHORNE, F.C., CRUNDY, H.D. 1973. Refinement of the Crystal structure of $NaScSi_2O_6$. *Acta Cryst.* 29, 2615-2616.
- HAWTHORNE, F.C., CRUNDY, H.D. 1974. Refinement of the Crystal structure of $NaZnSi_2O_6$. *Acta Cryst.* 30, 1882-1884.
- HEUER, M., HUBER, A.L., BROMILEY, G.D. et al. 2005. Characterization of synthetic hedenbergite ($CaFeSi_2O_6$) – petedunnite ($CaZnSi_2O_6$) solid solution series by X-ray single crystal diffraction. *Phys Chem Minerals*. 32, 552-563.
- MASATO, O., FUMIYUKI, M., HARUO, S., MASATOSHI, U., NOBUO, I. 1997. Site confirmation of Fe^{3+} in a synthetic ferrian aluminian diopside with an application of X-ray anomalous dispersion. *Mineralogical Journal*. 19, 4, 165-172.
- MATSUMOTO, T., TOKONAMI, M., MORIMOTO, N. 1975. The crystal structure of omphacite. *American Mineralogist*. 60, 634-641.
- MERIMO, F., ISOTE, M. et al. 1974. A-form of sodium Meta-vanadate. *Acta Cryst.* 30, 1628-1630.
- NAZZARENI, S., MOLIN, G., SKOGBY, H., NEGRO, A. 2004. Crystal chemistry of Ti^{3+} - Ti^{4+} -bearing synthetic diopsides. *Eur J. Mineral.* 16, 443-449.
- NESTOLA, F., TRIBAUDINO, M., BALLARAN, T.B. 2004. High pressure behavior, transformation and crystal structure of synthetic iron-free pigeonite. *American Mineralogist*. 89, 189-196.
- NESTOLA, F. et al. 2008. The high-pressure $C_{2/c}$ – $P_{21/c}$ phase transition along the $LiAlSi_2O_6$ – $LiGaSi_2O_6$ solid solution. *Physics and Chemistry of Minerals*. 35, 477-484.
- NESTOLA, F., TRIBAUDINO, M., BALLARAN, T.B., LIEBSKE, C., BRUNO, M. 2007. The crystal structure of pyroxenes along the jadeite-hedenbergite and jadeite-aegirine joins. *American Mineralogist*. 92, 1492-1501.
- NESTOLA, F., BALLAREN, T.B. et al. 2006. High pressure behavior along the jadeite $NaAlSi_2O_6$ – aegirine $NaFeSi_2O_6$ solid solution up to 10 GPa. *Phys. Chemistr. of Miner.* 33(6), 417-425.
- NESTOLA, F., BALLAREN, T.B., TRIBAUDINO, M., OHASHI, H. 2005. Compressional behavior of $CaNiSi_2O_6$ clinopyroxene: bulk modulus systematic and cation type in clinopyroxenes. *Phys. Chemistr. of Miner.* 32 (3), 222-227.
- OHASHI, H., OSAWA, T., SATO, A. 1990. Structures of $Na(In,Sc)Si_2O_6$ clinopyroxenes formed at 6 GPa pressure. *Acta Cryst.* 46, 742-747.
- OHASHI, H., OSAWA, T., SATO, A. 1994. $NaVSi_2O_6$. *Acta Crystallography*. C-50, 1652-1655
- OHASHI, H., OSAWA, T., SATO, A., TSUKIMURA, K. 1996. Crystal structures of $(Na,Ca)(Sc,Zn)Si_2O_6$ clinopyroxenes formed at 6GPa pressure. *J.Min.Petr.Econ.Geol.* 91, 21-27.
- POSNER, E.S., DERA, P., DOWNS, R.T., LAZARZ, J.D., IRMEN, P. 2014. High-pressure single-crystal x-ray diffraction study of jadeite and kosmochlor. *Physics Chem. Miner.* 41, 695-707.
- RAUDSEPP, M., HAWTHORNE, F.G., TURNOCK, A.C. 1990. Evolution of the Rietveld method for the characterization of fine-grained products of mineral synthesis the diopside-hedenbergite. *Jour. Canad. Mineral.* 28, 93-109.
- RAUDSEPP, M., HAWTHORNE, F.G., TURNOCK, A.C. 1990. Crystal chemistry of synthetic pyroxenes on the join $CaNiSi_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ (diopside); a Rietveld structure refinement study. *American Mineralogist*. 75, 1274-1281.
- REDHAMMER, G.J. 1998. Moessbauer spectroscopy and Rietveld refinement on synthetic ferri-Tschermak's molecule $CaFe$ (super 3(Fe (super 3+) Si) O_6 substituted diopside. *Eur. J. Mineral.* 10, 439-452.
- REDHAMMER, G.J., AMTHAUER, G., LOTTERMOSER, W., TREUTMANN, W. 2000. Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite $CaFe^{2+}Si_2O_6$ – aegirine $NaFe^{3+}Si_2O_6$ solid-solution series. *Eur. J. Mineral.* 12, 105-120.
- REDHAMMER, G.J., ROTH, G. 2004. Structural variation and crystal chemistry of $LiMe^{3+}$ clinopyroxenes, $M^{3+}=Al, Ga, Cr, V, Sc$ and In . *Z.Kristal.* 219, 278-294.
- REDHAMMER, G.J., ROTH, G. 2005. A comparison of the clinopyroxene compounds $CaZnSi_2O_6$ and $CaZnGe_2O_6$. *Acta Cryst.* C-61, 20-22.
- SATTO, S., MILLET, P., GALY, J. 1997. Lithium Vanadium Meta-silicate, $LiVSi_2O_6$. *Acta Crystallography*. C-53, 1727-1728.
- SHIRINOVA, A.F., CHIRAGOV, M.I. 2015. Izomorphism in the structures of vesuvianite and minerals epidote group. Materials of the X International research and practice conference. Munich. Germany. 1, 257-260.
- TACHI, T., HORIUCHI, H., NAGASAWA, H. 1997. Structure of Cu-bearing orthopyroxene, $Mg(Cu_{0.56}Mg_{0.44})Si_2O_6$ and behavior of Cu^{2+} in the orthopyroxene structure. *Phys. Chem. Minerals*. 24, 463-476.
- TRIBAUDINO, M. 1996. High-temperature crystal chemistry of $C_{2/c}$ clinopyroxenes along the join $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_6$. *Euro. J. Mineral.* 8, 273-279.
- TRIBAUDINO, M. et al. 2008. Thermal expansion along the $NaAlSi_2O_6$ – $CaFe_2Si_2O_6$ solid solutions. *Physics and Chemistry of Minerals*. 35, 241-248.
- TRIBAUDINO, M., NESTOLA, F., OHASHI, H. 2005. High temperature single crystal investigation in a clinopyroxene of composition $(Na_{0.5}Ca_{0.5})(Cr_{0.5}Mg_{0.5})Si_2O_6$. *European Journal of Mineralogy*. 17, 2, 297-304.
- TSUKIMURA, K., SASAKI, S., OHASHI, H. 1990. Determination of ternary-system cation distribution in $(Co,Ni,Zn)SiO_3$ pyroxene employing two-wavelength anomalous dispersion with synchrotron radiation. *Acta Crystallography*. B-46, 493-497.
- YI, H., DERA, P., ZHURAVLEV, K. 2015. Single-crystal diffraction and Raman spectroscopy of hedenbergite up to 33 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*. 42, 7, 595-608.
- ZHANG, L., AHSBAHS, H., HAFNER, S.S., KUTOGLU, A. 1997. Single-crystal compression and crystal structure of clinopyroxene up to 10GPa. *American Mineralogist*. 82, 245-258.

Рецензент: к.х.н. А.М.Агаев