

Přehledný referát

PYROXÉNY

PAVEL FEJDI

Katedra geochemie a mineralogie PFUK, Gottwaldovo nám. 19, 814 50 Bratislava

ÚVOD

Pyroxény predstavujú najdôležitejšiu skupinu horninotvorných Ca—Mg—Fe silikátov. Vyskytujú sa ako stabilné minerálne fázy takmer vo všetkých magmatických i v mnohých regionálne a kontaktne metamorfovaných horninách. Pomenovanie tejto skupiny minerálov pochádza z roku 1799 od nestora francúzskej mineralógie a morfológickej kryštalografie abbého René-Just Haiüya a vzniklo spojením dvoch gréckych slov: pyr — oheň a xenos — cudzí.

V súčasnej dobe pod názvom pyroxény nefiguruje už len pomerne bohatá škála minerálov, ale i niektoré anorganické zlúčeniny (napr. NaInSi₂O₆, NaTi³⁺Si₂O₆, NaVO₃, LiVO₃, LiScSi₂O₆ a iné) s kryštalovou štruktúrou pyroxénového typu. Z tohoto dôvodu sa okruh pracovníkov, ktorí s látkami s uvedeným typom kryštalovej štruktúry prichádzajú do styku, rozšíril z mineralógov a petrografov i na pracovníkov v petrurgii, silikátovej technológii a anorganickej chémii. Považujeme preto za užitočné oboznámiť čitateľskú verejnosť s typickými vlastnosťami pyroxénov a so základnými rysmi pyroxénových kryštalových štruktúr a ich klasifikáciou.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE PRÍRODNÝCH PYROXÉNOV

Monoklinické pyroxény možno podľa [1] charakterizovať všeobecným vzorcom



kde W — Ca, Na

X — Mg, Fe²⁺, Mn, Ni, Li

Y — Al, Fe³⁺, Cr, Ti

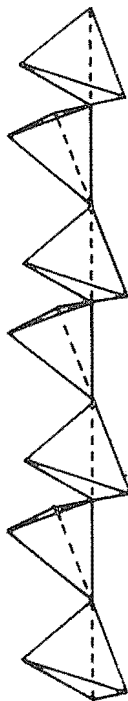
Z — Si, Al Ti

V súčasnosti sa najčastejšie používa (v súvislosti s poznaním pyroxénových kryštalových štruktúr) všeobecný vzorec typu M₂M₁T₂O₆, kde M₁ a M₂ sú kryštalograficky neekvivalentné pozície v koordinácii 6 (M₁); 6, alebo 8 (M₂), T sú tetraédricky koordinované katióny.

Prírodné monoklinické pyroxény predstavujú medzičleny izomorfných radov, ktoré budú spoločne s ich nomenklatúrou podrobnejšie diskutované v nasledujúcej kapitole. Rombické pyroxény sú tvorené jediným izomorfným radom ortoenstatit (MgSiO₃) — ortoferrosilit (FeSiO₃).

ZARADENIE PYROXÉNOV V MINERALOGICKÝCH SYSTÉMOCH,
ICH NOMENKLATÚRA

V moderných mineralogických systémoch založených predovšetkým na charakteristických rysoch kryštálových štruktúr tvoria pyroxény samostatnú skupinu v triede silikáty s nepretržitými reťazcami SiO_4 -tetraédrov v štruktúrach. Tieto, tzv. pyroxénové reťazce (obr. 1) sú usporiadané rovnobežne s kryštalografickou



Obr. 1. Pyroxénový reťazec.

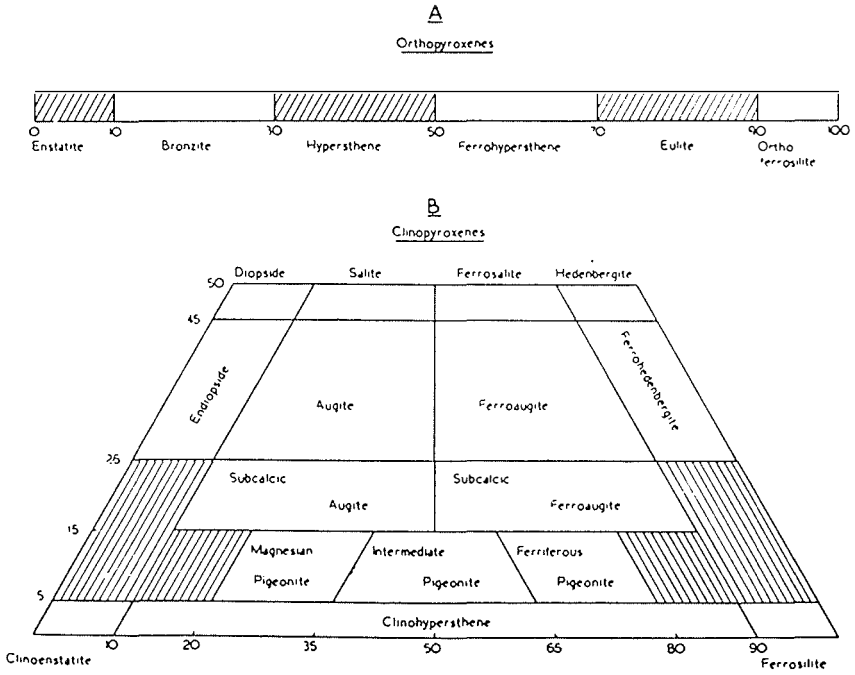
osou Z , pričom perióde identity zodpovedá dvojica tetraédrov s jej zodpovedajúcim aniónovým radikálom $[\text{T}_2\text{O}_6]^{4-}$. Prebytočné valencie sú v záujme zachovania elektro-neutrality štruktúry kompenzované pomerne širokou škálou katiónov Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} atď. Podľa zastúpenia uvedených katiónov boli vypracované klasifikačné schémy a nomenklatúry väčšiny prírodných pyroxénov [2], [3] (obr. 2, 3). K obrázku č. 2 pripomíname, že existenčná oblasť pyroxénov je ohraničená 50 mol. % CaSiO_3 zložky. Vzhľadom k tomu, že iónový polomer $V_{\text{III}}(\text{Ca}^{2+})$ je pomerne veľký ($1.12 \cdot 10^{-10}\text{m}$), za touto hranicou už vznikajú minerály s iným typom SiO_4 -reťazcov v štruktúrach — pyroxenoidy [4] (wollastonit, bustamit).

Prehľad najvýznamnejších prírodných pyroxénov je uvedený v tabuľke I.

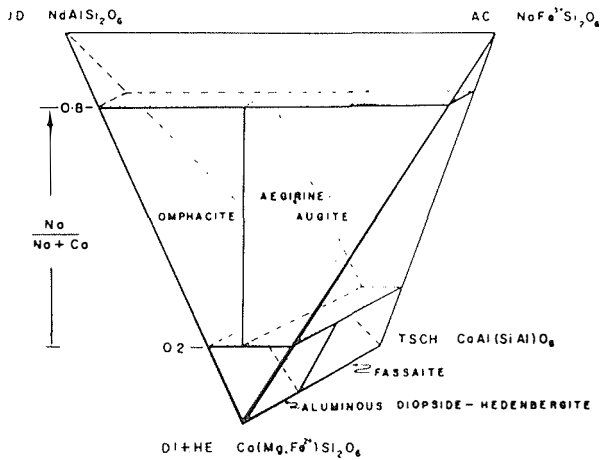
V uvedenej systematike nie sú pochopiteľne zahrnuté syntetické pyroxénové zlúčeniny a z prírodných pyroxénov tie, ktoré vzhľadom k svojmu chemickému zloženiu netvoria s ostatnými tuhé roztoky (spodumen, ureyit), alebo sa vyskytujú v špeciálnych minerálnych asociáciách (johannsenit).

*) Iónové polomery podľa [5].

Pyroxény



Obr. 2. Nomenklatura rombických (A) a monoklínických (B) pyroxénov podľa [1] a [2].



Obr. 3. Nomenklatura alkalických pyroxénov podľa [3].

Tabuľka I

Prehľad najdôležitejších prírodných pyroxénov

Názov	Chemické zloženie	Symetria štruktúry
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	C2/c
Hedenbergit	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	C2/c
Johannsenit	$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$	C2/c
Tschermakit	CaAlSiAlO_6	C2/c
Akmit	$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c
Jadeit	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	C2/c
Ureyit	$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	C2/c
Fassait	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$	C2/c
Augit	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) \text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c
Omfacit	$\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$	P2(?) , P2/n, C2/c
Spodumen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	C2
Pigeonit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \text{Si}_2\text{O}_6$	P2 ₁ /c
Klinoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	P2 ₁ /c
Klinoferrosilit	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	P2 ₁ /c
Ortoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Pbca
Ortoferrosilit	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Pbca

VÝSKYT PRÍRODNÝCH PYROXÉNOV

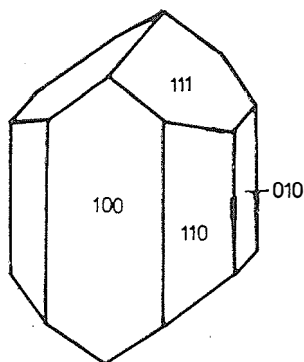
Členy izomorfného radu klinoenstatit — klinoferrosilit a ureyit sú zatiaľ známe len z meteoritov. Väčšina ostatných pyroxénov sú bežné horninotvorné minerály, vyskytujúce sa v celej škále vyvrelých hornín od ultrabázických až po žulu (+ ich výlevné ekvivalenty) a rozličných metamorfovaných horninách (pyroxenické rohovec, eklogity). Z tohoto rámca sa vymykajú dva pyroxény: Spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, vyskytujúci sa výlučne v pegmatitoch. Jadeit, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, viazaný na poklesovo metamorfované horniny (hornina tvorená v prevážnej miere jadeitom — jadeitit je známym drahokamom, v anglosaskej literatúre označovaným ako jade).

MORFOLÓGIA A OPTICKÉ VLASTNOSTI

Podrobne je táto problematika rozobraná v príručkách a učebniciach [6], [7], [8]. v stručnosti sa zmienime len o najdôležitejších vlastnostiach s ohľadom na mikroskopickú identifikáciu pyroxénov.

Kryštály všetkých monoklinických pyroxénov (najčastejšie vytvárajú idiomorfne ohraničené kryštály) patria do bodovej grupy 2/m (oddelenie prizmatické), rombické pyroxény kryštalizujú v bodovej grupe mmm (oddelenie rombický dipyramidálne). Typickým príkladom sú idiomorfne vyvinuté kryštály augitu (obrázok 4).

Pohodlne a jednoznačne možno všetky pyroxény identifikovať v polarizačnom mikroskope a zároveň ich odlíšiť od opticky veľmi podobných minerálov zo skupiny amfibolov v rezoch rovnobežných s (001) podľa — pre pyroxény typického — uhlu štiepných trhlín (okolo 90°); obrázok 5.



Obr. 4. Kryštál augitu.

SYNTECKÉ A REKRYŠTALIZOVANÉ PRÍRODNÉ PYROXÉNY

Väčšina syntetických pyroxénov bola pripravená pri štúdiu fázových rovnováh v rozličných systémoch. Ich chemické zloženie, symetriu štruktúr a odkaz na príslušnú literatúru udáva tabuľka II.

Tabuľka II

Prehľad anorganických zlúčenín s pyroxénovým typom štruktúry

Zlúčenina	Symetria štruktúry	Literárny odkaz
$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$	C2/c	[32]
$\text{NaSc}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[33]
$\text{NaIn}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[34]
$\text{NaTi}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[35]
$\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[19]
$\text{LiSc}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[36]
$\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	C2/c	[37]
$\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Pbca	[37]
$\text{NaFe}^{3+}\text{Ge}_2\text{O}_6$	C2/c	[38]
MnGeO_3	Pbca	[39]
CoGeO_3	C2/c	[40]
M^+VO_3	C2/c	[41]

$\text{M}^+ = \text{Li, Na, K, NH}_4, \text{Tl, Rb, Cs}$

Táto tabuľka neuvádza prehľad všetkých synteticky pripravených pyroxénov (chýbajú v nej analógy — diopsid, enstatit, atď.; resp. modifikované analógy — Al-enstatit, V^{3+} augit — prírodných pyroxénov). Nebývalý rozmach petrologických štúdií v uplynulom desaťročí značne rozšíril obzor experimentálnych prác v systémoch s pyroxénovými zlúčeninami, takže napríklad len v [9] z roku 1971 je v prehľade experimentálnych prác uvedených 97 odkazov na literatúru, týkajúcu sa syntézy pyroxénov.

V priemyselnej praxi majú najväčší význam rekryštalizované pyroxény z tavenín prírodných materiálov používaných ako suroviny pre petrugický priemysel. V tomto prípade sa jedná o analógy prírodných pyroxénov (ide o tzv. polyaugity), ktoré sa od nich mierne líšia chemickým zložením (v procese rekryštalizácie sa do nich viažu v zvýšenej miere niektoré kationy obsiahnuté v tavenine — Al^{3+} , Ti^{4+}) a kostrovitým vývojom kryštálov. Takéto pyroxénové kryštalinity tvoria hlavnú masu a sú zároveň nositeľom vynikajúcich vlastností (odermuvzdornosť, odolnosť voči kyselinám, mechanická pevnosť) výrobkov z taveného čadiča.

NEHOMOGENITY V PRÍRODNÝCH PYROXÉNOCH

Okrem izomorfných zámien v systémoch uvedených na obr. 2 a 3 existuje u pyroxénov i špeciálna izomorfná zámiena $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} . Táto je v dôsledku rozdielnych iónových polomerov uvedených kationov a zároveň rozdielnej koordinácie Ca (8), resp. Mg, Fe (6) v pyroxénových štruktúrach ohraničená na existenčné oblasti rádovo okolo 1000 °C. Pri nižších teplotách už nie je možná väzba relatívne veľkého kationu Ca^{2+} v štruktúrach rombičských pyroxénov a pigeonitov a dochádza k odmiešaniu $CaSiO_3$ zložky vo forme presne kryštalograficky orientovaných exsolučných lamiel (u rombičských pyroxénov, obr. 6), alebo k vytvoreniu domén s $P2_1/c$ (Mg, Fe zložka) a $C2/c$ symetriou (Ca zložka) u pigeonitov [10].

U rombičských pyroxénov sú známe dve možnosti usporiadania exsolučných lamiel [2]:

- a) paralelne s (100) — ortopyroxény bushveldského typu,
- b) paralelne s (001) — ortopyroxény stillwaterského typu.

Zatiaľ čo prvá skupina predstavuje typický rozpad tuhého roztoku, ortopyroxény stillwaterského typu sú teplotne dočistočne prepracovanými pigeonitmi (invertované pigeonity); orientácia (001) sa vzťahuje na reliktnú rovinu monoklinického pigeonitu.

Okrem uvedených príkladov existujú exsolučne fenomény i v iných pyroxénoch (augitové lamely v pigeonitoch a opačne), podmienkou však zostáva odlišnosť ich kryštálových štruktúr.

VÝZNAM PYROXÉNOV PRE PETROLÓGIU

V poslednom desaťročí sa výskumy podmienok vzniku vyvrelých a metamorfovaných hornín jednoznačne preorientovali na štúdium fázových rovnováh v systémoch simulujúcich prírodné minerálne asociácie. Tým sa z niekdajšej petrografie, zaoberajúcej sa predovšetkým opisom a klasifikáciou hornín bez možnosti bližšie interpretovať podmienky ich vzniku, stáva veľa exaktná, založená na experimentálnych výsledkoch. Vďaka širokej škále hornín, v ktorých sa pyroxény vyskytujú, stali sa jednou z fáz v najčastejšie študovaných systémoch, zaoberajúcich sa podmienkami vzniku hornín v zemskej kôre, vrchnom plášti a v poslednom desaťročí i mesačných hornín. Najpodrobnejšie sú zatiaľ rozpracované experimentálne systémy, simulujúce podmienky vzniku bazických hlbinných hornín. Dôvodom pre to je relatívna jednoduchosť ich minerálneho zloženia (4—5 minerálnych fáz); počet neznámych sa redukuje na dve — hydrostatický tlak a teplotu. Tlaky fluidných fáz (parciálny tlak kyslíka, H_2O , F, Cl atď.) sú v týchto „suchých“ systémoch zanedbateľné. Napriek zdanlivej jednoduchoosti je použiteľnosť publikovaných (napr. [11], [12], [13]) geobarometrov a geotermometrov, väčšinou založených na koexistencii pyroxén—iná minerálna fáza, alebo monoklinický pyroxén—rombičský

pyroxén zatiaľ značne obmedzené, v mnohých prípadoch nereálne. Je to dané tým, že všetky experimentálne systémy sú značne zjednodušené a pozostávajú takmer výlučne z okrajových členov izomorfných radov. Okrem toho sú výpočty termodynamických podmienok fázovej rovnováhy koexistujúcich minerálnych fáz založené na empirických, alebo poloempirických rovniciach.

Napriek uvedenému, aplikácia výsledkov experimentálnych prác podstatne zužuje možné oblasti stability minerálnych fáz v hornine a predstavuje zásadne nový prístup k riešeniu petrogenézy hornín.

KRYŠTÁLOVÉ ŠTRUKTÚRY PYROXÉNOV

Za posledných 15 rokov bolo vyriešených, alebo spresnených 80 kryštálových štruktúr, zahrnujúc v to pozemské, meteoritické, mesačné a syntetické pyroxény. Značné množstvo takto získaných údajov umožnilo systemizovať pyroxénové štruktúry a prinieslo i nové názory na polymorfizmus niektorých pyroxénov. Detailne sú hlavné znaky pyroxénových štruktúr diskutované v súbernej práci [14].

Podľa zásadných rozdielov v kryštálových štruktúrach možno pyroxény rozdeliť do dvoch hlavných skupín:

- a) monoklinické pyroxény,
- b) rombické pyroxény.

Podľa špecifických znakov v kryštálových štruktúrach možno v rámci uvedených skupín vyčleniť nasledovné štruktúrne typy:

Monoklinické pyroxény

- a) diopsidového typu (priestorová grupa $C2/c$)
- b) klinoenstatitového typu ($P2_1/c$)
- c) omfacitového typu ($P2$ (?))
- d) spodumenového typu ($C2$)

Rombické pyroxény

- a) enstatitového typu [$Pbca$]
- b) protoenstatitového typu ($Pbcn$)

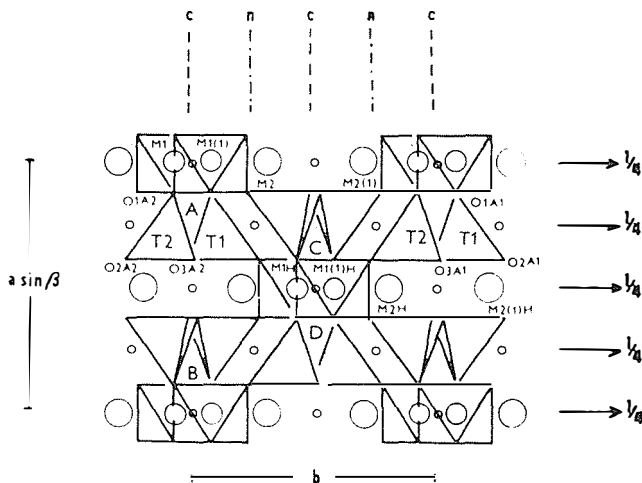
V súčasnej literatúre sa typy pyroxénových štruktúr označujú výlučne symetriou priestorovej grupy (napr. $C2/c$ pyroxény). Odstránila sa tak nejednoznačnosť uvedenej klasifikácie (omfacity majú priestorovú grupu $C2/c$, $P2$ (?) i $P2/n$) a zároveň sa stala zrozumiteľnejšou i pre pracovníkov nemineralogických vedných odborov.

Rozmanitosť kryštálových štruktúr monoklinických pyroxénov je podmienená rozdielnym obsadzovaním netetraédricky koordinovaných pozícií katiónmi s rôznymi iónovými polomermi i vzájomným usporiadaním tetraédricky koordinovaných katiónov. U rombických pyroxénov je situácia zjednodušená tým, že sa jedná o jediný izomorfný rad ortoenstatit—ortoferrosilit s priestorovou grupou $Pbca$ [15], a samostatne stojaci protoenstatit [16] (polymorfná modifikácia $MgSiO_3$, stabilná nad $1200^\circ C$) s priestorovou grupou $Pbcn$.

Monoklinické pyroxény

Spoločnou črtou kryštálových štruktúr všetkých monoklinických pyroxénov okrem už spomínaného typu refazcov sú 4 vzorcové jednotky $M_2MIT_2O_6$ v základnej bunke ($M1$ a $M2$ sú neekvivalentné katiónové pozície v koordinácii 6, alebo 8; T sú

tetraédricky koordinované pozície). Na obrázku 7 je schematické zobrazenie základnej bunky spolu s nomenklatúrou jednotlivých pozícií v nej podľa [17]. Nomenklatúra všetkých ekvivalentných pozícií je podrobnejšie uvedená v tabuľke III. Keďže, s ohľadom na symetriu, sú priestorové grupy ostatných monoklinických pyroxénov podgrupami C2/c grupy, vykonáme podrobnejšiu diskusiu C2/c pyroxénových štruktúr. U ostatných sa zmienime len o znakoch, ktorými sa od predošlých líšia.



Obr. 7. Schematické znázornenie C2/c pyroxénovej štruktúry v projekcii XY. Symetria je znázornená konvenčnými symbolmi, nomenklatúra ekvivalentných pozícií podľa [17].

Tabuľka III

Nomenklatúra a transformácie súradnic ekvivalentných pozícií M1 a M2 podľa [17]

Označenie pozície	Transformácia súradnic		
	x	y	z
M1, M2	0	y	1/4
M1(1), M2(1)	0	1 - y	3/4
M1H, M2H	1/2	1/2 + y	1/4
M1(1)H, M2(1)H	1/2	1/2 - y	3/4

C2/c pyroxény

K tomuto štruktúrnemu typu patria pyroxény, v ktorých sú kationové pozície M1 a M2 obsadzované kationmi o veľmi rozdielnych iónových polomeroch, pričom vždy $r_{M1} < r_{M2}$ [18], [19], [20], [21], [22].

V tomto type štruktúry ležia kationy M1 i M2 v špeciálnych pozíciách na dvojnásobných osiach, pozície všetkých ostatných sú všeobecné. Pozícia M1 je v oktaédrickej koordinácii, M2 je v koordinácii 8. V dôsledku symetrie štruktúry sú všetky

tetraédrické refazce kryštalograficky ekvivalentné ($A^{\pm} = B^{\pm} = C^{\pm} = D^{\pm}$)*). Asymetrickou jednotkou v refazci, ktorý je súmerný podľa c sklznej roviny, je jeden tetraéder. Koordinácia pozície M2 je z typickým znakom C2/c, P2 (?) a P2/n pyroxénov; v ostatných typoch je táto pozícia oktaédricky koordinovaná.

Limitným prípadom je v tejto skupine johannsenit $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$, pretože iónový polomer ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ ($0.67 \cdot 10^{-10}$ m) je hraničnou hodnotou pre pozíciu M1, kedy ešte zostáva zachovaný dominantný rys pyroxénových štruktúr — pyroxénový refazec, pričom už samotný johannsenit prechádza pri vyšších teplotách na pyroxenoid — bustamit.

P2₁/c pyroxény

V kryštálových štruktúrach P2₁/c pyroxénov [23], [24], [25] sú kationové pozície M1 a M2 obsadzované rovnakými, alebo rozmerovo veľmi blízkymi kationmi (Mg^{2+} , Fe^{2+}); jedná sa o členy izomorfného radu klinoenstatit—klinoferrosilit a pigeonity. V tomto štruktúrnom type je teda i pozícia M2 obsadzovaná menšími kationmi, v dôsledku čoho sa jej koordinácia znižuje voči predošlej skupine na 6. Keďže v pyroxénových štruktúrach je pomerne nízka deformovateľnosť „kostrov“ štruktúry tvorenej SiO_4 refazcami, kationy v pozíciách M1 a M2 sú vychýlené z pozícií na dvojnásobných osiach (ako je tomu u C2/c pyroxénov) do pozícií všeobecných. Asymetrickou jednotkou v tetraédrických refazcoch zostáva jeden tetraéder (zachováva sa teda symetria refazca c), ale v dôsledku celkového zníženia symetrie štruktúry existujú v základnej bunke dva druhy kryštalograficky neekvivalentných refazcov ($A^{\pm} = C^{\pm}$, $B^{\pm} = D^{\pm}$).

P2 (?) pyroxény

Jediným, i to problematickým zástupcom tejto skupiny sú niektoré omfacity [19], [3], [26] s ideálnym chemickým zložením $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$. Vráťme sa k obrázku 7. Zníženie symetrie štruktúry na P2 znamená totiž potlačenie c symetrie tetraédrických refazcov. Toto je možné len za predpokladu, že pri vyššie uvedenom chemickom zložení je pozícia M1 obsadzovaná Mg^{2+} , M1(1) Al^{3+} , M2 Ca^{2+} a M2(1) Na^+ . Vtedy nebudú koordináčne telesá okolo susedných pozícií M1, resp. M2 kationov ekvivalentné a c sklzná rovina, ktorá nimi u C2/c pyroxénov prechádza, prestáva existovať. Potom v tetraédrických refazcoch vystupuje ako asymetrická jednotka dvojica tetraédrov a v celej štruktúre sú dva druhy neekvivalentných refazcov ($A = B$, $C = D$).

Existencia tohoto štruktúrneho typu je problematická, principiálne ju však nemožno poprieť. V roku 1975 bola vyriešená kryštálová štruktúra P2/n omfacitu [27], ktorá sa od P2 štruktúry líši predovšetkým tým, že obsahuje ekvivalentné tetraédrické refazce s asymetrickou jednotkou dva tetraédre ($A = B = C = D$; to znamená ekvivalencia tetraédrov T1A = T1B = T2C = T2D). Citovaní autori podrobili reexaminácii i omfacity, pre ktoré bola stanovená P2 pyroxénová štruktúra. Podľa ich výsledkov bola P2 štruktúra určená nesprávne a pôvodne P2 omfacity sú v skutočnosti pyroxény so symetriou štruktúry P2/n.

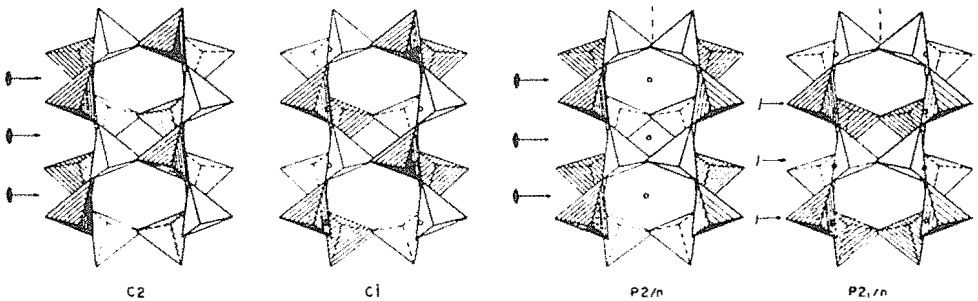
C2 pyroxény

Do tejto skupiny patria pyroxény s pozíciou M1 obsadzovanou enormne malým kationom (spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [28]). Malé rozmery kationu M1 majú za následok

*) T1 označený ako +, T2 ako −. Potom zápis A^{\pm} reprezentuje dvojicu ekvivalentných tetraédrov v refazci A.

deformáciu tetraédrických refazcov do takej miery, že prestávajú byť symetrické podľa c sklznej roviny. Asymetrickou jednotkou v týchto refazcoch je potom dvojica tetraédrov a všetky refazce sú v dôsledku centrácie ekvivalentné ($A = B = C = D$).

Ako vyplýva z predošlých kapitol, symetria kryštálových štruktúr monoklinických pyroxénov závisí v prvom rade na druhu, alebo usporiadaní katiónov, obsadzujúcich pozície M1 a M2. Pokiaľ sú i tetraédrické pozície obsadzované dvoma druhmi katiónov (Al^{3+} a Si^{4+}), potom v závislosti na predošlom i v závislosti na vzájomnom usporiadaní uvedených katiónov môžu vznikaf ďalšie, „desymetrizované“ pyroxénové štruktúry. Potom možno od základnej $C2/c$ pyroxénovej štruktúry teoreticky odvodiť nasledovných 15 typov pyroxénových štruktúr bez toho, aby sa narušili ich základné a charakteristické črty [29]: $P2_1/c$, $P2_1/n$, $P2/c$, $P2/n$, $C2$, Cc , $C1$, $2 \times P1$, $P2$, $P2_1$, Pc , Pn , $C1$ a $P1$ (existencia $P2$ pyroxénov je teda teoreticky odôvodnená). Spôsob „desymetrizácie“ možno ilustrovať na príklade tschermakitu $CaAlSiAlO_6$ [21] (obrázok 8), kde k znižovaniu symetrie dochádza len v dôsledku rozličného vzájomného usporiadania katiónov v tetraédrických refazcoch.



Obr. 8. „Desymetrizácia“ monoklinických pyroxénových štruktúr spôsobená rozličným usporiadaním Al a Si v tetraédrických refazcoch podľa [21]. Symetria je znázornená konvenčnými symbolmi; vyšrafované, resp. biele tetraédre sú ekvivalentné.

Rombické pyroxény

$Pbca$ rombické pyroxény majú kryštálové štruktúry podobné monoklinickým pyroxénom s priestorovou grupou $P2_1/c$, osobitné postavenie má tretia polymorfná modifikácia $MgSiO_3$ — protoenstatit, s priestorovou grupou $Pbcn$. Napriek odlišnej symetrii kryštálových štruktúr všetkých týchto modifikácií existuje medzi nimi úzka súvislosť:

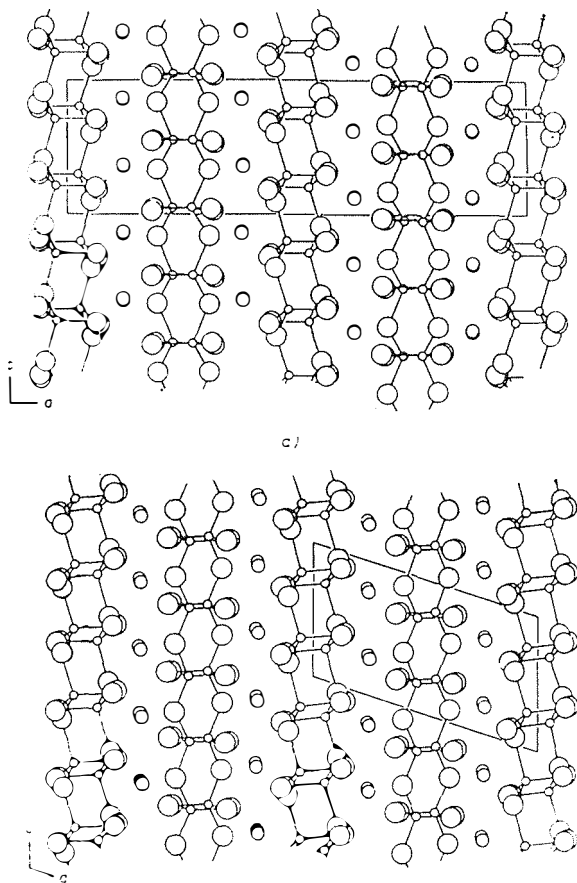
a) vo všetkých troch štruktúrach sú tetraédrické refazce súmerné podľa c sklznej roviny,

b) $Pbca$ štruktúry možno odvodiť od $P2_1/c$ pyroxénov zdvojením základnej bunky v smere kryštalografickej osi X pridaním b sklznej roviny [15] (obrázok 9),

c) súradnice atómov sú vo všetkých troch polymorfných modifikáciách napriek rozdielnej symetrii štruktúr veľmi blízke.

Zatiaľ čo monoklinické pyroxény diskutované v predošlom predstavovali usporiadané (t. j. trojzmerne periodické) štruktúry, blízky vzťah v základných črtách predovšetkým $Pbca$ a $P2_1/c$ pyroxénov môže mať za následok (pri zachovaní rovnakého chemického zloženia, na rozdiel od exolúčných fenoménov) vznik neusporiadaných štruktúr, obsahujúcich časti s $Pbca$ a $P2_1/c$ symetriou. Mechanizmus vzniku

týchto prechodných pyroxénov bol pozorovaný u syntetických enstatitov dodatočne zahriatych na teploty 1000 °C. Neusporiadanosť ich kryštálových štruktúr sa prejavuje difúznymi stopami na monokryštálových difrakčných záznamoch [30]; takéto pyroxény sa označujú ako D-enstatity.



Obr. 9. Vzťah medzi Pbc_a (a) a $P2_1/c$ (b) pyroxénovými štruktúrami podľa [15].

OD-interpretácia pyroxénových štruktúr

Fundamentálne novým prístupom k riešeniu problematiky klasifikácie pyroxénových štruktúr je interpretácia pyroxénových štruktúr na základe OD-teórie. Čiastočná idealizácia pyroxénových štruktúr a možnosť ich formálnej reprezentácie vrstvami (t. j. dvojzmerne periodickými jednotkami, ktoré sa nemusia kryť s jednotkami, určenými stereochemickými kritériami) dovoľuje vysvetliť polymorfizmus, „desymetrizáciu“, neusporiadanosť a dvojčatenie pyroxénov a zároveň vytvorí jednotnú klasifikáciu všetkých pyroxénových štruktúr [31]. Táto práca je

zatiaľ ojedinelá, ale je zrejmé, že uvedená ●D-interpretácia — i keď na prvý pohľad mimoriadne komplikovaná — je skutočne generalizovaným pohľadom na kryštálové štruktúry i tejto skupiny minerálov. Je pravdepodobné, že po preniknutí do povedomia kryštalografickej verejnosti sa jej dostane rovnakého uznania ako aplikácii tejto teórie u vrstevnatých silikátov.

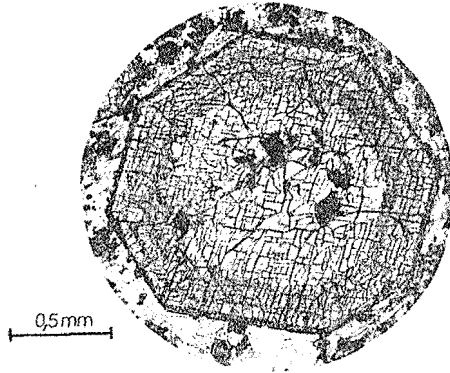
ZÁVER

Hlavné ťažisko prác, zaoberajúcich sa riešením kryštálových štruktúr predovšetkým prírodných pyroxénov, bolo podmienené rozvojom petrológie a peturgie. Ak uvážime, že prírodné pyroxény patria medzi najrozšírenejšie horninotvorné minerály, jedine na základe znalosti usporiadania stavebných častí v ich kryštálových štruktúrach možno vôbec interpretovať výsledky petrologických štúdií. Z hľadiska peturgie (predovšetkým u výrobkov z taveného čadiča, ktoré sú takmer monominerálne a sú tvorené práve pyroxénmi) tieto znalosti umožňujú vysvetliť niektoré mechanizmy rekrystalizácie východzieho horninového materiálu. Je tedy zrejmé, že základné znalosti o pyroxénových štruktúrach sú potrebné i pre odborníkov-nekryštalografov, ktorým bol tento súborný referát určený.

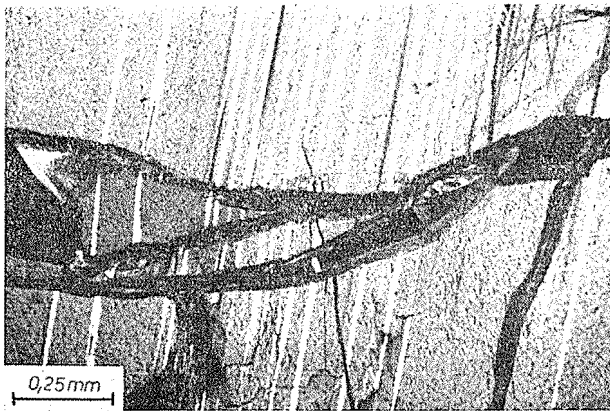
Literatúra

- [1] Poldervaart A., Hess H. H.: *J. Geol.* 59, 472 (1951).
- [2] Poldervaart A.: *Mineral. Mag.* 28, 164 (1947).
- [3] Clark J. R., Papike J. J.: *Amer. Mineral.* 53, 840 (1968).
- [4] Prewitt C. T., Peacor D. R.: *Amer. Mineral.* 48, 1527 (1964).
- [5] Shannon R. D., Prewitt C. T.: *Acta Cryst.* B25, 925 (1969).
- [6] Hejtman B., Konta J.: *Horninotvorné minerály*. Nakl. ČSAV, Praha 1959.
- [7] Winchel A. N., Winchel H.: *Elements of optical mineralogy*. Wiley, New York 1951.
- [8] Dudek A., Fedjuk F., Palivcová M.: *Petrografické tabuľky*. Nakl. ČSAV, Praha 1962.
- [9] Dobrecov N. L., Kočkin J. N., Krivenko A. P., Kutolin V. A.: *Porodoobrazujúšie pirokseny*. Nauka, Moskva 1971.
- [10] Morimoto N., Tokonami M.: *Amer. Mineral.* 54, 725 (1969).
- [11] MacGregor I. D.: *Amer. Mineral.* 59, 110 (1974).
- [12] Mérieur J.-C.: *Amer. Mineral.* 61, 603 (1976).
- [13] Presnall D. C.: *Amer. Mineral.* 61, 582 (1976).
- [14] Cameron M., Papike J. J.: *Amer. Mineral.* 66, 1 (1981).
- [15] Morimoto N., Koto K.: *Z. Kristallogr.* 129, 65 (1969).
- [16] Smith J. V.: *Acta Cryst.* 12, 515 (1959).
- [17] Burnham C. W., Clark J. R., Papike J. J., Prewitt C. T.: *Z. Kristallogr.* 125, 109 (1967).
- [18] Prewitt C. T., Burnham C. W.: *Amer. Mineral.* 51, 956 (1966).
- [19] Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J.: *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. No. 2*, 31 (1969).
- [20] Peacor D. R.: *Amer. Mineral.* 52, 31 (1967).
- [21] Okamura F. P., Ghose S., Ohashi H.: *Amer. Mineral.* 59, 549 (1974).
- [22] Freed R. L., Peacor D. R.: *Amer. Mineral.* 52, 709 (1967).
- [23] Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T.: *Z. Kristallogr.* 114, 120 (1960).
- [24] Burnham C. W.: *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 64, 202 (1965).
- [25] Clark J. R., Ross M., Appleman D. E.: *Amer. Mineral.* 56, 888 (1971).
- [26] Clark J. R., Papike J. J.: *Science* 154, 1003 (1966).
- [27] Matsumoto T., Tokonami M., Morimoto N.: *Amer. Mineral.* 60, 634 (1975).
- [28] Appleman D. E., Stewart D. B.: *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 101, 5 (1968).
- [29] Matsumoto T.: *Proc. IMA-IGOD Meet.* '70, IMA vol. 258 (1970).
- [30] Smith J. V.: *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. No. 2*, 3 (1969).
- [31] Sedlacek P., Zedler A., Reinecke K.: *Kristall und Technik* 14, 1055 (1979).
- [32] Ribbe P. H., Prunier A. R.: *Amer. Mineral.* 62, 710 (1977).
- [33] Hawthorne F. C., Grundy H. D.: *Acta Cryst.* B29, 2615 (1973).

- [34] Hawthorne F. C., Grundy H. D.: *Acta Cryst.* *B30*, 1882 (1974).
 - [35] Prewitt C. T., Shannon R. D., White W. B.: *Contrib. Mineral. Petrol.* *35*, 77 (1972).
 - [36] Hawthorne F. C., Grundy H. D.: *Canad. Mineral.* *15*, 50 (1977).
 - [37] Morimoto N., Nakajima Y., Syono Y., Akimoto S., Matsui Y.: *Acta Cryst.* *B31*, 1041 (1975).
 - [38] Solovjova L. P., Bakanin V. V.: *Kristallografija* *12*, 591 (1967).
 - [39] Faugh J. H., Townes W. D.: *Z. Kristallogr.* *130*, 139 (1969).
 - [40] Peacor D. R.: *Z. Kristallogr.* *126*, 299 (1968).
 - [41] Hawthorne F. C., Calvo C.: *J. Solid State Chem.* *22*, 157 (1977).
-



Obr. 5. Typická pyroxénová štiepatelnosť v reze kolmom na $[001]$.



Obr. 6. Exsolúčne lamely monoklinického pyroxénu (biely) v rombickom pyroxéne (pyroxén bushveldského typu).