

И. В. СЕМЕНОВ

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИРОКСЕНОВ
НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 8 V 1969)

Зависимость между параметрами элементарной ячейки и химическим составом моноклинных пироксенов изучалась в основном в поле диоксид — геденберит — ферросилит — клиноэнстатит (8-12). Изменение же параметров решетки рассматривалось только в зависимости от колебаний содержания Mg, Fe²⁺, Ca. При этом выбирались такие группы анализов пироксенов, в которых содержание одного из этих элементов оставалось довольно постоянным (Mg, Fe²⁺ или Ca), а значительно изменялось содержание двух оставшихся компонентов.

Принимая во внимание возможность широких взаимных замещений и непрерывных переходов между всеми минералами моноклинных пироксенов (кроме сподумена) (2), мы решили изучить силу и направление влияния каждого компонента химического состава на каждый параметр элементарной ячейки в моноклинных пироксенах любого состава. Решение этого вопроса стало возможным благодаря привлечению методов линейного корреляционного и регрессивного анализов. Особенно эффективным оказалось использование уравнений регрессии в стандартизованном масштабе.

Вычисление всех статистических параметров произведено на электронно-вычислительной машине Свердловского отделения Математического института АН СССР.

В качестве исходного фактического материала послужили 10 опубликованных силикатных химических анализов моноклинных пироксенов (6-8, 11, 12), в которых наряду с обычно определяемыми компонентами SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O приводились дополнительно содержание Cr₂O₃ и все параметры элементарной ячейки: *a*, *b*, *c*, β, *a* sin β, *v*. При этом одной из задач исследования было определить, все ли выявленные валовым химическим анализом элементы-примеси относятся к категории структурных (изоморфных).

Таблица 1*

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>a</i> sin β	<i>v</i>
SiO ₂	-0,623	+0,467	-0,004	-0,724	-0,671	-0,601
TiO ₂	-0,036	-0,193	+0,603	-0,204	-0,101	+0,038
Al ₂ O ₃	-0,685	-0,815	+0,308	-0,566	-0,645	-0,692
Fe ₂ O ₃	+0,017	-0,160	+0,549	+0,001	+0,015	+0,086
Cr ₂ O ₃	-0,478	-0,512	-0,489	-0,426	-0,468	-0,660
FeO	+0,904	+0,980	-0,188	+0,894	+0,911	+0,946
MnO	+0,869	+0,954	-0,128	+0,878	+0,883	+0,933
MgO	-0,945	-0,937	+0,254	-0,981	-0,970	-0,935
CaO	-0,348	-0,580	-0,126	-0,238	-0,312	-0,508
Na ₂ O	-0,331	-0,502	+0,151	-0,452	-0,388	-0,407
K ₂ O	+0,233	+0,131	-0,257	+0,083	+0,138	+0,109

* 95%-ная зона значимости при |*r*| ≥ 0,56; 99%-ная зона значимости при |*r*| ≥ 0,89.

Между всеми компонентами химического состава пироксенов и всеми параметрами элементарной ячейки были вычислены парные коэффициенты корреляции (табл. 1). Не рассматривая корреляционных связей между компонентами химического состава, мы останавливаемся здесь на разборе выявленных корреляционных зависимостей между компонентами химического состава и параметрами элементарной ячейки (табл. 1). Установлены следующие достоверные (с вероятностью 0,95) линейные корреляционные зависимости:

1. Прямая связь параметров a , b , β , $a \sin \beta$, v с содержанием FeO и MnO и обратная связь с содержанием SiO₂ (с вероятностью 0,85), Al₂O₃, MgO.

2. Прямая связь параметра c с содержанием TiO₂ и Fe₂O₃ и обратная — с содержанием CaO.

3. Обратная связь параметра v с содержанием Cr₂O₃.

Для учета влияния каждого компонента химического состава в отдельности и всех вместе на каждый параметр элементарной ячейки пироксенов были вычислены уравнения множественной прямолинейной регрессии в натуральном и стандартизованном масштабе. Уравнения регрессии в натуральном масштабе позволяют определять параметры элементарной ячейки. Точность определения является довольно высокой, так как множественный коэффициент корреляции любого из параметров решетки с использованными в уравнении регрессии компонентами равен единице*. Степень влияния изменения каждой переменной (компонента) на изменение функционального признака (параметра решетки) может быть оценена сравнением коэффициентов прямолинейной множественной регрессии в стандартизованном масштабе⁽³⁾. Чем выше абсолютная величина коэффициента при t в таких уравнениях, тем выше влияние соответствующей переменной на функцию. Уравнения имеют следующий вид:

I. Натуральный масштаб:

a (Å) = -0,00412. SiO₂ - 0,0835. TiO₂ - 0,0289. Al₂O₃ - 0,0178. Fe₂O₃ - 0,134. Cr₂O₃ + 0,00341. FeO - 0,0781. MnO + 0,00592. MgO + 0,0212. CaO + 0,0740. Na₂O - 0,338. K₂O + 9,644.

Стандартизованный масштаб:

$\left(\frac{a-\bar{a}}{S_a}\right) = 2,292. t_9 - 2,089. t_5 - 2,036. t_3 + 1,291. t_6 + 1,246. t_8 - 0,746. t_2 + 0,638. t_{10} - 0,562. t_7 - 0,474. t_4 - 0,292. t_{11} - 0,267. t_1.$

II. Натуральный масштаб:

b (Å) = -0,00851. SiO₂ + 0,0142. TiO₂ - 0,0111. Al₂O₃ + 0,0170. Fe₂O₃ + 0,0531. Cr₂O₃ - 0,00746. FeO + 0,179. MnO - 0,00910. MgO - 0,0108. CaO - 0,0680. Na₂O + 0,500. K₂O + 9,722.

Стандартизованный масштаб:

$\left(\frac{b-\bar{b}}{S_b}\right) = -1,705. t_6 - 1,156. t_8 + 0,777. t_7 - 0,704. t_9 + 0,499. t_5 - 0,473. t_3 - 0,354. t_{10} - 0,333. t_1 + 0,274. t_4 + 0,261. t_{11} + 0,0767. t_2.$

III. Натуральный масштаб:

c (Å) = -0,00810. SiO₂ - 0,0116. TiO₂ + 0,00950. Al₂O₃ - 0,0313. Fe₂O₃ - 0,0678. Cr₂O₃ - 0,00332. FeO + 0,00696. MnO - 0,00258. MgO - 0,00679. CaO + 0,0677. Na₂O + 0,110. K₂O + 5,886.

Стандартизованный масштаб:

$\left(\frac{c-\bar{c}}{S_c}\right) = -2,784. t_6 - 2,341. t_5 - 1,850. t_4 - 1,628. t_9 + 1,484. t_3 + 1,294. t_{10} - 1,204. t_8 - 1,165. t_1 - 0,231. t_2 + 0,211. t_{11} + 0,111. t_7.$

IV. Натуральный масштаб:

β (град.) = -0,0956. SiO₂ + 0,483. TiO₂ + 0,0470. Al₂O₃ + 0,201.

* Колебания параметров элементарной ячейки пироксенов здесь объясняются изменениями химического состава. Однако большое влияние оказывают и термодинамические условия их образования.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,956. \text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,0216. \text{FeO} + 1,700. \text{MnO} + 0,0158. \text{MgO} - 0,0288. \text{CaO} - 0,721. \text{Na}_2\text{O} + 6,167. \text{K}_2\text{O} + 77,613.$

Стандартизованный масштаб:

$$\left(\frac{\beta - \bar{\beta}}{S_{\beta}}\right) = 1,048. t_5 + 0,862. t_7 + 0,576. t_6 - 0,438. t_{10} - 0,436. t_1 + 0,377. t_4 + 0,375. t_{11} + 0,233. t_8 + 0,233. t_3 + 0,304. t_2 - 0,220. t_9.$$

V. Натуральный масштаб:

$$a \sin \beta \text{ (Å)} = -0,0158. \text{SiO}_2 - 0,00644. \text{TiO}_2 - 0,0187. \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0294. \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,0761. \text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,00217. \text{FeO} - 0,0580. \text{MnO} + 0,00273. \text{MgO} + 0,0119. \text{CaO} - 0,0150. \text{Na}_2\text{O} + 0,333. \text{K}_2\text{O} + 10,016.$$

Стандартизованный масштаб:

$$\frac{a \sin \beta - a \bar{\sin \beta}}{S_{a \sin \beta}} = -0,821. t_3 + 0,808. t_9 - 0,740. t_5 - 0,641. t_1 + 0,512. t_6 - 0,489. t_4 + 0,358. t_8 - 0,261. t_7 \pm 0,180. t_{11} - 0,0806. t_{10} - 0,0359. t_2.$$

VI. Натуральный масштаб:

$$v \text{ (Å}^3\text{)} = -1,597. \text{SiO}_2 - 3,708. \text{TiO}_2 - 1,052. \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,832. \text{Fe}_2\text{O}_3 - 9,446. \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,349. \text{FeO} + 7,668. \text{MnO} - 0,212. \text{MgO} + 0,0205. \text{CaO} + 6,020. \text{Na}_2\text{O} + 29,384. \text{K}_2\text{O} + 534,881.$$

Стандартизованный масштаб:

$$\left(\frac{v - \bar{v}}{S_v}\right) = -0,969. t_5 - 0,870. t_6 - 0,683. t_1 - 0,497. t_4 - 0,488. t_3 + 0,364. t_7 + 0,342. t_{10} - 0,294. t_8 - 0,218. t_2 + 0,167. t_{11} + 0,0146. t_9.$$

В уравнениях, записанных в стандартизованном масштабе,

$$t_1 = \frac{\text{SiO}_2 - \bar{\text{SiO}}_2}{S_{\text{SiO}_2}}; \quad t_2 = \frac{\text{TiO}_2 - \bar{\text{TiO}}_2}{S_{\text{TiO}_2}}; \quad t_3 = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 - \bar{\text{Al}}_2\text{O}_3}{S_{\text{Al}_2\text{O}_3}};$$

$$t_4 = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 - \bar{\text{Fe}}_2\text{O}_3}{S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}; \quad t_5 = \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 - \bar{\text{Cr}}_2\text{O}_3}{S_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}; \quad t_6 = \frac{\text{FeO} - \bar{\text{FeO}}}{S_{\text{FeO}}};$$

$$t_7 = \frac{\text{MnO} - \bar{\text{MnO}}}{S_{\text{MnO}}}; \quad t_8 = \frac{\text{MgO} - \bar{\text{MgO}}}{S_{\text{MgO}}}; \quad t_9 = \frac{\text{CaO} - \bar{\text{CaO}}}{S_{\text{CaO}}};$$

$$t_{10} = \frac{\text{Na}_2\text{O} - \bar{\text{Na}}_2\text{O}}{S_{\text{Na}_2\text{O}}}; \quad t_{11} = \frac{\text{K}_2\text{O} - \bar{\text{K}}_2\text{O}}{S_{\text{K}_2\text{O}}},$$

а химические элементы расположены слева направо в ряд, согласно убыванию их степени влияния на соответствующий параметр элементарной ячейки.

Как видно из уравнений регрессии в стандартизованном масштабе, все элементы-примеси, определяемые в пироксенах валовым химическим анализом, в различной степени влияют на различные параметры решетки, являясь, таким образом, в целом структурными примесями. Наиболее сильно зависит метрика решетки пироксенов от колебания содержания хрома.

Рассмотрим подробнее уравнение регрессии в стандартизованном масштабе, где функцией является v . Оно представляет наибольший интерес. Катионы по направленности влияния на объем элементарной ячейки подразделяются на две группы. Первая из них (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+}) уменьшает размеры ее, а вторая (Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) — увеличивает.

Это и понятно, так как катионы первой группы, обладая небольшими полными радиусами и большими потенциалами ионизации, довольно свободно размещаются в пустотах плотнейшей кислородной упаковки, способствуя ее сжатию, а катионы второй группы имеют размеры значительно большие, а потенциалы ионизации меньшие (табл. 2), что сразу сказывается на увеличении объема элементарной ячейки.

Оказалось, что в группах ионов одинаковой валентности сила влияния их на объем элементарной ячейки (без учета знака этого влияния) нахо-

дится в прямой зависимости от u_i и в обратной зависимости от R_a (табл. 2).

Для каждого иона, учитываемого в уравнении регрессии, вычислена величина

$$u_0 = \sum_1^n u_i / R_a n,$$

где u_0 — условная средняя величина энергии, которую нужно приложить к единице длины радиуса атома (к 1 Å) для отрыва от него любого электрона (первого или последнего), чтобы получить ион той валентности, в которой он присутствует в соединении; u_i — энергия, необходимая для отде-

Таблица 2

	Одновалентные ионы		Двухвалентные ионы				Трехвалентные ионы				Четырехвалентные ионы	
	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ti ³⁺	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺
Ионный радиус (Å) ⁽¹⁾	0,98	1,33	0,80	1,01	0,74	1,04	0,64	0,67	0,57	0,69	0,39	0,64
Атомный радиус (Å) ⁽²⁾	1,89	2,36	1,26	1,30	1,60	1,97	1,27	1,26	1,43	1,46	1,34	1,46
Потенциал ионизации												
$\sum_1^n u_i$ (эВ) ⁽³⁾	5,14	4,34	24,08	23,07	23,67	17,98	55,25	54,72	53,24	48,54	103,08	91,78
$u_0 = \sum_1^n u_i / R_a n$	1,72	1,84	9,59	8,87	6,30	4,57	14,51	14,48	12,41	11,08	19,22	10,57
Коэффициенты при t в уравнении V_1	+0,342	+0,167	-0,870	+0,364	-0,294	+0,015	-0,969	-0,497	-0,488	-0,218	-0,683	-0,218

ления электрона от нейтрального невозбужденного атома (u_1), от однозарядного (положительного) невозбужденного иона (u_2) и т.д. (потенциал ионизации в электрон-вольтах); R_a — атомный радиус элемента (в Å); n — валентность иона.

Установлено, что между степенью влияния катионов на объем элементарной ячейки пироксенов и величиной u_0 , вычисленной для соответствующих катионов, существует тесная корреляционная связь ($r = 0,66$; $r_{0,05} = 0,56$) ⁽⁴⁾.

Таким образом, коэффициенты при t в уравнении множественной линейной регрессии в стандартизованном масштабе, отражающие интенсивность влияния отдельных компонентов химического состава моноклинных пироксенов на объем элементарной ячейки, хорошо согласуются с положениями кристаллохимии. Их величина тем выше, чем больше энергии однозарядного положительного иона приходится на единицу длины его атомного радиуса.

Институт геологии и геохимии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
8 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, М., 1960. ² У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, 2, М., 1965. ³ Я. Н. Лукомский, Теория корреляции и ее применение к анализу производства, М., 1958. ⁴ А. К. Митропольский, Техника статистических вычислений, М., 1961. ⁵ Справочник химика, Изд. 2, 1, 1962. ⁶ G. M. Brown, Roy. Soc. London Phil. Trans., Ser. B, 240, 1 (1956). ⁷ G. M. Brown, Min. Mag., 31, 511 (1957). ⁸ G. M. Brown, Am. Mineralogist, 45, № 1—2 (1960). ⁹ H. Kuno, H. H. Hess, Am. J. Sci., 251, 741 (1953). ¹⁰ H. Kuno, Am. Mineralogist, 40, 70 (1955). ¹¹ J. F. Lewis, Am. Mineralogist, 52, 1—2, 42 (1967). ¹² K. Vismanathan, Am. Mineralogist, 51, № 3—4, 429 (1966).