

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОСТАВОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОД И СЛАГАЮЩИХ ЭТИ ПОРОДЫ МИНЕРАЛОВ НА ПЛОСКОЙ ТРЕУГОЛЬНОЙ ПРОЕКЦИИ

З.Ф. Голицына, С.В. Банушкина, Н.В. Сурков

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга 3, Россия*

Рассмотрена проблема сравнения кристаллических горных пород по составу между собой и с составом слагающих эти породы минералов. Предложен вариант изображения состава горных пород и составов слагающих эти породы минералов на плоскости в виде треугольника. В основу построения взят опыт изображения составов для фазовых диаграмм.

На основе анализа кристаллохимических особенностей клинопироксенов и гранатов показано, что для изображения составов этих и других минералов достаточно трех параметров. Для этого однотипные компоненты составов пород и минералов складываются в молекулярных пропорциях и наносятся на треугольник $DO - 1/2(R_2O_3) - XO_2$, где $DO = (MgO + CaO + FeO + MnO + NiO + \dots) + 1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3)$, $1/2(R_2O_3) = 1/2(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + \dots) - (1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3))$, $XO_2 = SiO_2 + TiO_2$.

При этом составы минералов представляют собой суммы слагающих их компонентов: $OI = Fo + Fa + Lar + Neph + \dots$, $Px = Di + En + Wol + Hed + Hup + Jd + Aeg + \dots$, $Ga = Pyr + Gross + Alm + Spe + Ski + Knr + Mj + \dots$, и т. д.

Предложена пошаговая методика расчетов. Дополнительным положительным моментом является возможность расчета содержания двух- и трехвалентного железа в анализах, полученных с помощью электронного микроанализатора, для гранатов и пироксенов.

Проведено сопоставление составов глубинных пород и минералов, показавшее хорошее соответствие между составами горных пород и полями составов, которые выделяются исходя из составов слагающих эти породы минералов.

Предложенная схема проекции позволяет визуально сравнивать составы пород с малым содержанием карбонатов и воды — от ультраосновных (типа дунитов) до кислых (типа гранитов).

Состав горных пород, состав минералов, фазовые диаграммы, клинопироксены, гранаты, молекулярные пропорции, формульные коэффициенты, составы фаз, треугольник составов.

COMPARISON OF THE COMPOSITIONS OF CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ROCKS AND THEIR MINERALS IN A PLANAR TRIANGULAR PROJECTION

Z.F. Golitsyna, S.V. Banushkina, and N.V. Surkov

The problem of comparison of the composition of crystalline rocks with the composition of the constituent minerals of these rocks is considered. It is proposed to present the composition of rocks and the compositions of the constituent minerals in the form of a triangle on the plane. The experience of presentation of compositions in phase diagrams was taken as a basis for the construction.

Analysis of the crystallochemical characteristics of clinopyroxenes and garnets has shown that three parameters are enough for depicting the compositions of these and other minerals. For this purpose, similar composition components of rocks and their minerals are summarized in molecular proportions and are plotted on the triangle

$DO - 1/2(R_2O_3) - XO_2$, where $DO = (MgO + CaO + FeO + MnO + NiO + \dots) + 1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3)$, $1/2(R_2O_3) = 1/2(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + \dots) - (1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3))$, and $XO_2 = SiO_2 + TiO_2$. The compositions of minerals are expressed as the sums of their components: $OI = Fo + Fa + Lar + Neph + \dots$, $Px = Di + En + Wol + Hed + Hup + Jd + Aeg + \dots$, $Ga = Pyr + Gross + Alm + Spe + Ski + Knr + Mj + \dots$, etc. A step-by-step calculation algorithm is proposed, which permits evaluation of the contents of bi- and trivalent iron during probe microanalyses of garnets and pyroxenes. Comparison of the compositions of deep-seated rocks and their minerals shows their good consistency. The proposed schematic projection permits a visual comparison of the compositions of rocks with low contents of carbonates and water, from ultrabasic (e.g., dunites) to acid (e.g., granites) ones.

Rock composition, mineral composition, phase diagram, clinopyroxene, garnet, molecular proportion, formula factor, phase composition, composition triangle

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно анализы пород и минералов приводятся в публикациях в виде массовых содержаний компонентов. В то же время сравнение составов пород и минералов можно производить исключительно в молекулярных пропорциях содержания этих компонентов. Методики этих пересчетов разработаны и подробно изложены А.Н. Заварицким [1944], а расчет формульных коэффициентов из данных по составу минералов подробно изложен в работе А.Г. Булаха [1967]. В настоящее время обсуждению этой проблематики не уделяют никакого внимания, поскольку считается, что две вышеуказанные работы содержат ее исчерпывающее описание.

Тем не менее проблема сопоставления составов минералов, пород и особенно составов пород и составов слагающих эту породу минералов остается актуальной до сих пор. Происходит это из-за стремления создать универсальную систему, для нее значимым признается такое количество параметров, которое невозможно изобразить графически в трехмерном пространстве, что лишает эти системы наглядности и возможности правильно анализировать результаты.

Кроме того, развитие методов анализа состава пород и минералов привело к массовому замещению анализов, которые были выполнены химическими методами, на косвенные методы анализа, такие как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и анализ состава минерала на электронном микроанализаторе. В силу методических особенностей анализы пород и минералов, выполненные этими методами, являются частичными анализами. Главной проблемой является то, что, согласно существующим методикам, не проводится анализа содержания элементов в соответствии с их валентным состоянием. Поэтому, составы пород, определенные методом РФА, не могут быть обработаны и сопоставлены между собой классическими корректными методами, а анализы большинства минералов, выполненные на электронном микроанализаторе, не могут быть пересчитаны на формульные коэффициенты. Эти анализы нельзя использовать для расчетов по физико-химическому моделированию и в минералогической геотермобарометрии. Это ограничение тотально игнорируется в большинстве публикаций, посвященных указанным выше проблемам.

Для большинства анализов образцов горных пород и алюмосиликатных минералов возникшая проблема могла бы быть решена определением соотношения двух- и трехвалентного железа. Но на данный момент такие методики не применяются, хотя теоретически осуществимы.

В некоторых работах предлагается способ оценки содержания трехвалентного катиона железа из идеальной формулы минерала [Finger, 1972; Papike et al., 1974; Lindsley, 1983; Droop, 1987; Nenova, 1997; Brandelik, 2009]. Эти работы отличаются порядком вычислительных операций, но сам расчет производится по одному и тому же алгоритму — определяется количество катионов, сумма их валентностей, по отличию суммы валентностей катионов и идеальной формулы (сумма валентностей кислорода) вычисляется количество трех- и двухвалентного железа. Очевидно, при таком алгоритме суммарная ошибка определения всех катионов входит в величины, используемые при вычислении количеств двух- и трехвалентного железа.

Таким образом, можно утверждать, что метод расчета содержания двух- и трехвалентного железа в анализах минералов, полученных с помощью электронного микрозонда, основанный на идеальной формуле минерала, является весьма дискуссионным. Хотя в тех случаях, когда нет других возможностей, такая оценка может быть и допустима с обязательными оговорками по методике пересчета и публикацией исходного анализа.

Как показывает опыт работы с синтетическими веществами, приготовленными из реактивов квалификации ОСЧ, реально осуществимый анализ этих веществ на электронном микроанализаторе никогда не равен 100 %. Для двух третей точек сумма анализа составляет 97—98 %. Обычно такие анализы отбрасываются, при этом ссылаются на сложную структуру образца, тонкие прорастания фаз, мелкий размер зерен и т. д., и не публикуются. В принципе, такой прием оправдан. Однако эти данные показывают, что реальная точность конкретного анализа намного ниже приборной точности, и далеко не всегда анализ, выполненный на электронном микроанализаторе, имеющий сумму, максимально приближенную к 100 %, является самым точным. То, что этот фактор не осознается, следует из того, что пример электронно-зондового анализа в работах [Droop, 1987; Brandelik, 2009] для природного клинопироксена имеет сумму анализа, большую 100 % (исходный — 100.02 %, пересчитанный — 100.36 %). Очевидно, что в составе природного минерала все присутствующие элементы не могут быть проанализированы. Хотя бы из этих соображений сумма эталонного анализа должна быть всегда менее 100 %.

В этом отношении интересны аналитические возможности, предоставляемые методом спектрального энергодисперсионного микроанализа. Аппаратная точность последнего намного хуже, чем кристаллических детекторов, однако прогресс в конструкции этих детекторов позволяет получать с их помощью вполне удовлетворительное качество анализа. Основной особенностью анализа состава материалов с помощью энергодисперсионного микроанализа является меньшая зависимость атомных (молекулярных) соотношений содержания разных элементов от качества поверхности анализируемого

образца. Поэтому для геотермобарометрических определений, термодинамических расчетов и кристаллохимических исследований, в которых важны молекулярные пропорции компонентов, анализы состава минералов, полученные методом энергодисперсионного микроанализа, предпочтительней, чем анализы, выполненные на электронном микросонде.

Помимо расчета содержания трехвалентного железа из идеальной формулы минерала, можно предложить еще другие способы оценки содержания трехвалентного железа в составах для таких минералов, как клинопироксены и гранаты, не столь сильно связанные по сравнению с идеальной формулой минералов. Эти способы можно разработать, если учесть структурные особенности клинопироксенов и гранатов [Брегг, Кларингбулл, 1967], а также изобразить составы фаз на диаграммах.

В самом простейшем приближении структура пироксенов содержит спаренные цепочки кремнекислородных тетраэдров, между которыми находятся позиции с шестерной и восьмерной координацией, занятые обычно двухвалентными катионами. Трехвалентные катионы (алюминия) входят в позиции с четверной координацией вместо кремния и синхронно в позицию с шестерной координацией. Одновалентные катионы типа натрия занимают позиции с восьмерной координацией.

Формула пироксенов $M_1M_2TTO_6$, где позиция M_1 , более или менее правильный октаэдр с координационным числом 6, занимается двух- и трехвалентными катионами Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и т. д., позиция M_2 с координационным числом 8 занимается более крупными катионами типа Ca^{2+} , Na^+ , а также Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и т. д., позиция Т представляет собой цепочки тетраэдров, в которых катионы имеют координационное число 4, и занята катионами Si^{4+} , Al^{3+} . Замещение катионов во всех структурных позициях имеет сложный характер, а структура пироксенов осложняется как искажением конфигурации кремнекислородных цепочек, так и явлением упорядочения.

Структура гранатов состоит из каркаса, сложенного кремнекислородными тетраэдрами, которые скрепляют октаэдрические позиции, занимаемые трехвалентными катионами (в основном алюминия, хрома, железа), между которыми расположены позиции с восьмерной координацией, занимаемые двухвалентными катионами.

Таким образом, структуры клинопироксенов и гранатов имеют по три структурных позиции, занимаемыми соответствующими катионами. Отсюда возникает возможность описать составы этих минералов с помощью трех независимых параметров и выполнить проекцию их составов на плоскость в виде треугольника.

Вначале рассмотрим треугольник составов для системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (рис. 1). Фазовые взаимоотношения в этой системе при давлениях от атмосферного до 40 кбар описаны в работе [Дорошев, Малиновский, 1974].

Составы фаз, выраженные в молекулярных процентах компонентов MgO , $1/2(Al_2O_3)$ и SiO_2 , имеют целочисленные отношения этих компонентов и соответствуют точкам, которым присущи следующие соотношения: энстатит — $2(MgO) + 2(SiO_2)$, форстерит — $2(MgO) + 1(SiO_2)$, пироп — $3(MgO) + 2(1/2(Al_2O_3)) + 3(SiO_2)$, шпинель — $1(MgO) + 2(1/2(Al_2O_3))$ и т. д.

Составы интересующих нас фаз (энстатита и пироба) находятся на диагонали треугольника составов — от вершины $1/2(Al_2O_3)$ и до точки энстатитового минала $1/2(Mg_2Si_2O_6)$. Твердые растворы глиноземистых ортопироксенов, расположенные в сечении $Mg_2Si_2O_6$ (энстатит) — $MgAl_2SiO_6$ (магний-чермакит), находятся на этой же диагонали. Каких-либо признаков отклонений от этой линии в твердых растворах ортопироксенов не обнаружено. Небольшие отклонения в сторону повышенных содержаний кремнезема наблюдаются в протоэнстатитах при атмосферном давлении в работе [Biggar, 1985]. Величины этого отклонения близки к возможной точности определения состава.

Твердые растворы мейджоритового компонента ($Mg_3MgSiSi_3O_{12}$) в пиробе являются растворами энстатитового минала $1/2(Mg_2Si_2O_6)$, в гранате пиропового состава ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$). При вхождении четырехвалентного катиона кремния в структурную

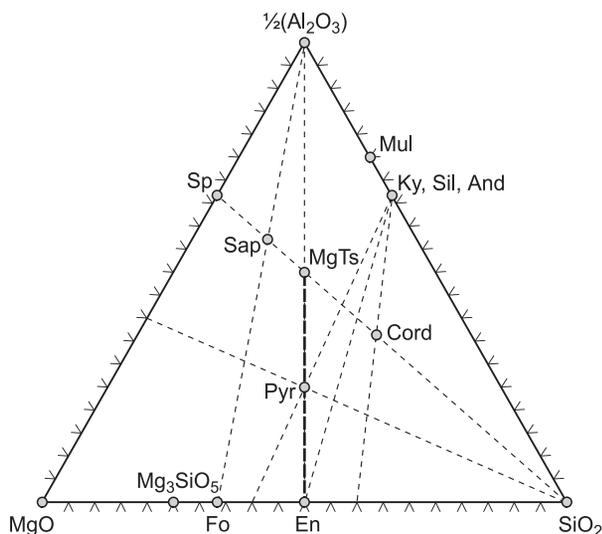
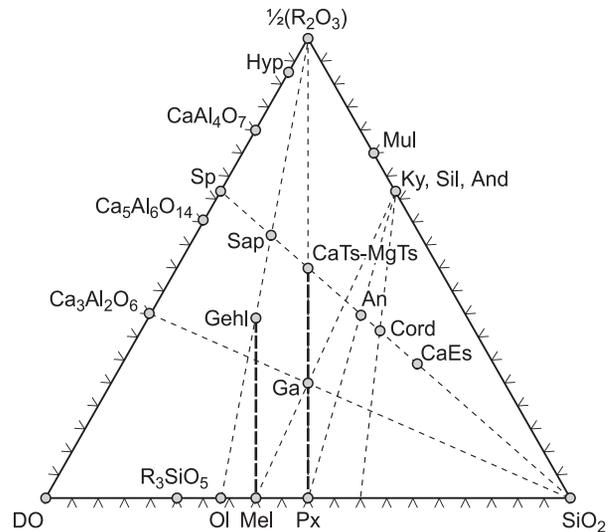


Рис. 1. Триангуляция составов фаз в системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (мол. %).

Ку — кианит, Sil — силлиманит, And — андалузит, Mul — муллит, Sap — сапфирин, Cord — кордиерит, Pyrop — пироп, Sp — шпинель, MgTs — магний-чермакит ($MgAl_2SiO_6$), Fo — форстерит, En — энстатит ($Mg_2Si_2O_6$).

Рис. 2. Проекция составов фаз на треугольник (DO)— $1/2(R_2O_3)$ — (SiO_2) .

DO = $(MgO + CaO + FeO + MnO + NiO + \dots)$, $1/2(R_2O_3) = 1/2(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + \dots)$, Ol = Fo + Fa + Lar + ..., Px = Di + En + Wol + Hed + Hyp + ..., Ga = Pyg + Gross + Alm + Spe + Koch + Kng + Mj + ... Ol — оливин, Fa — фаялит, Lar — ларнит, Px — пироксен, Di — диопсид, Hed — геденбергит, Hyp — гиперстен ($Fe_2Si_2O_6$), Ga — гранаты, Gross — гроссуляр, Alm — альмандин, Koch — кохарит, Kng — кноррингит, Mj — мэйджорит ($Mg_4Si_4O_{12}$), Gib — гиббонит, Mel — меллиты, Gehl — геленит, CaTs — кальций-чермакит ($CaAl_2SiO_6$), CaEs — кальций-эсколаит или кальциевая молекула Эскола ($Ca_{0.5}AlSi_2O_6$), An — анорит, Spe — спессартин, Wol — волластонит, Gord — кордиерит. Остальные сокращения см. на рис. 1.



позицию с шестерной координацией вместо трехвалентного катиона алюминия требуется компенсация избыточного положительного заряда путем синхронного замещения трехвалентного катиона алюминия на двухвалентный катион магния. Катион магния, по-видимому, занимает аналогичную структурную позицию с шестерной координацией, что и соответствует миналу энстатита — $1/2(Mg_2Si_2O_6)$. Таким образом, мэйджоритовый компонент это не избыточный кремнезем в гранате, а минал энстатитового состава ($MgSiO_3$). Вхождение катионов вне возможных структурных позиций в кристаллическую решетку граната исключено. Эти твердые растворы строго отвечают диагонали энстатит $1/2(Mg_2Si_2O_6)$ — корунд $1/2(Al_2O_3)$ треугольника составов системы $MgO—1/2(Al_2O_3)—SiO_2$.

Особым свойством диагонали, соединяющей точку состава энстатита и корунда, является то, что все точки этой линии отвечают соотношению количества двухвалентных катионов к четырехвалентным как 1:1.

Если рассмотреть триангуляцию фаз в треугольниках составов других систем, таких как $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ [Сурков, Дорошев, 1998], $FeO—Al_2O_3—SiO_2$, $MnO—Al_2O_3—SiO_2$, то полная аналогия расположения фаз позволяет объединить эти треугольники составов в одну проекцию $R^{2+}O—1/2(Al_2O_3)—SiO_2$, где R^{2+} это все двухвалентные катионы, такие как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и т. д.

В точку Px (в дальнейшем точка составов пироксенов) проецируются миналы, в которых описываются составы пироксенов — $1/2(Mg_2Si_2O_6)$, $1/2(MgCaSi_2O_6)$, $1/2(Fe_2Si_2O_6)$, $1/2(Mn_2Si_2O_6)$, $1/2(Ni_2Si_2O_6)$, и т. д. На линии Px — $1/2(Al_2O_3)$ расположен состав кальций-чермакитового клинопироксена ($CaAl_2SiO_6$) (синтетический аналог фассаитового клинопироксена), точка состава которого в этой проекции совпадает с точкой состава минала — магний-чермакит ($MgAl_2SiO_6$).

В точку Ga (в дальнейшем точка состава гранатов) проецируются миналы, в которых описываются составы гранатов, таких как $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ и т. д.

Очевидно, что трехвалентные катионы (Fe^{3+} , Cr^{3+} и т. п.) логично совместить в одной точке — вершине треугольника составов с трехвалентным катионом алюминия в виде суммарного компонента ($1/2R_2^{3+}O_3$). В эту точку попадают проекции составов гематита и твердые растворы ряда корунд—эсколаит. Этим способом удастся построить проекцию составов минералов в виде треугольника DO — $1/2(R_2O_3)$ — SiO_2 (рис. 2).

В точку Ga попадают кнорингит ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$) и кохарит ($Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$) и т. п. В этой проекции на линии Px— $(1/2R_2^{3+}O_3)$ удастся отобразить твердые растворы пироксенов, содержащие минал ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}SiO_6$), его можно соотносить с миналом авгита.

Некоторые сложности возникают при необходимости поместить на эту проекцию составы минералов, содержащие одновалентные катионы, в основном катионы натрия.

Жадеитовый компонент ($NaAlSi_2O_6$) имеет такое же соотношение суммы катионов в кристаллографических позициях с четверной координацией к катионам в позициях с шестерной координацией, как и в других пироксенах (1:1). Поэтому этот минал можно спроецировать в точку Px, если в точку DO добавить компонент $1/2(Na_2O+Al_2O_3)$, который в молекулярных долях равен концентрации натриевого компонента (Na_2O). При этом из доли трехвалентных катионов следует вычесть соответствующее количество оксида алюминия, которое ушло на образование этого компонента, т. е. вычесть молекулярное содержание оксида натрия (Na_2O). Это правомерно еще и потому, что исходя из структурных особенностей пироксенов одновалентный катион натрия и трехвалентный катион алюминия в жадеите занимают те же структурные позиции, что и двухвалентные катионы. Одновалентный катион калия (K^+) следует считать аналогом катиону натрия, и их количество следует суммировать.

В этом случае натровый минерал мейджоритового граната можно записать как удвоенный минерал жадеита ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) или с учетом структурных позиций катионов как $(\text{Na}_2\text{Al})^{\text{XII}}(\text{AlSi})^{\text{VI}}(\text{Si})^{\text{IV}}_3\text{O}_{12}$. Этот состав также проецируется в точку Pх. При этом способе проецирования все составы возможных твердых растворов пироксенов и гранатов, в том числе и щелочного состава, находятся на линии Pх — $1/2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Следует отметить, что и в щелочном компоненте мейджоритового граната, записанном как удвоенный минерал энстатита, жадеита и т. д., только половина позиций с шестерной координацией занята катионами кремния, а вторая заполнена катионами алюминия. Щелочной компонент мейджоритового граната, в котором все позиции с шестерной координацией заняты катионами кремния, имеет формулу $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ [Gasparik, 1989, 1996; Дымшиц и др., 2010]. Состав этого минерала невозможно изобразить в рассматриваемой проекции, он находится в другой области составов. Следует отметить, что точка состава 50 мол. % пирропа и 50 мол. % натриевого мейджорита ($\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$) проецируется в точку Pх. В гранате этого состава только половина позиций с шестерной координацией занята катионами кремния. Таким образом, независимо от способа выбора компонентов для изображения состава граната при заполнении катионами кремния до половины кристаллографических позиций с шестерной координацией составы граната можно отразить в рассматриваемой проекции.

Для клинопироксенов вне линии Pх— $1/2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ остается только один известный теоретический минерал твердых растворов клинопироксенов — это кальциевая молекула Эскола ($\text{CaEsk}=\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$), существование которой при высоких давлениях следовало из данных [Ханухова и др., 1976].

Однако возможность устойчивости структуры клинопироксенов, в которой есть вакантные позиции, особенно при высоких давлениях, сразу вызвала большие сомнения. Дальнейшие экспериментальные исследования показали наличие в этой области составов дополнительной незакаливаемой фазы (α -диопсида) и значительного понижения температур плавления [Сурков и др., 2004, 2007]. По-видимому, закалочные фазы, образовавшиеся из этого расплава, были приняты за нестехиометричный клинопироксен [Ханухова и др., 1976]. В связи с этим, существование нестехиометричных твердых растворов клинопироксенов весьма сомнительно и минерал—кальций-эсколаитовая молекула не следует принимать во внимание.

Наибольшую сложность в расчет предлагаемой проекции вносит катион титана. Помимо того, что титан в алюмосиликатах обязательно имеет валентность, равную четырем [Ma Chi, Rossman, 2009], вхождение этого катиона в структуру алюмосиликатов носит сложный характер. Прямых методов определения, какую позицию в структуре занимает катион четырехвалентного титана, не разработано, поэтому о характере его вхождения в структуру всегда судят по косвенным признакам, в основном по составу твердых растворов.

С одной стороны, из-за своего размера катион четырехвалентного титана в структуре пироксена вроде бы не может занимать место кремния в кремнекислородных цепочках. Но при исследовании сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—CaMgTiSiO}_6$ [Sepp, Kunzmann, 2001] установлены твердые растворы клинопироксенов, содержащие до 7—8 мол. % титанистого компонента, что свидетельствует о значительных возможностях катиона четырехвалентного титана замещать катион кремния в тетраэдрической координации.

С другой стороны, в глиноземистых клинопироксенах вхождение катиона четырехвалентного титана связывают с существованием минерала $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ (титан-чермакит), в котором титан замещает двухвалентные катионы, а алюминий входит в тетраэдрические позиции на место кремния. Так, в сечении

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—CaTiAl}_2\text{O}_6$ твердые растворы клинопироксена содержат до 11 мас. % титанистого компонента [Yagi, Onuma, 1966].

Исследование твердых растворов гранатов [Huckenholz, 1969], в частности в сечении андрадит ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)—Ti-гранат ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), показывает их устойчивость до 50 мол. % титанового компо-

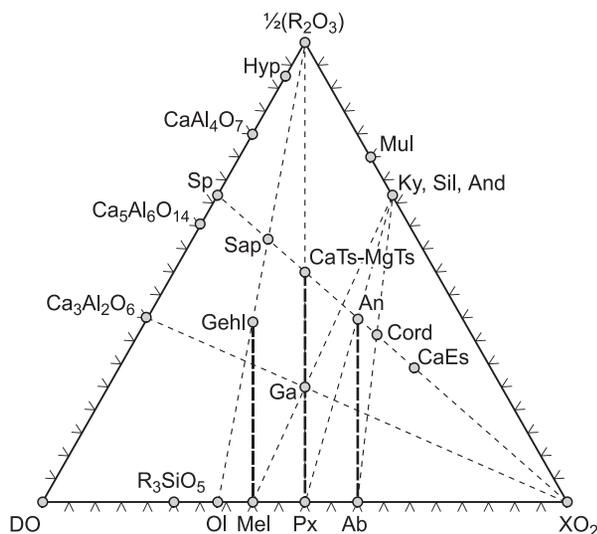


Рис. 3. Проекция составов фаз на треугольник (DO)— $1/2(\text{R}_2\text{O}_3)$ — (XO_2) .

DO = $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO} + \dots) + 1/4(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) + 1/4(\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$, $1/2(\text{R}_2\text{O}_3) = 1/2(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \dots) - (1/4(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) + 1/4(\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3))$, $\text{XO}_2 = \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, Ol = Fo + Fa + Lar + Neph + ..., Pх = Di + En + Wol + Ged + Gip + Jd + Aeg + ..., Ga = Pyr + Gross + Alm + Spe + Ski + Knr + Mj + ... Neph — нефелин, Jd — жадеит, Aeg — эгирин, Ab — альбит, Ski — скингит. Остальные сокращения см. на рис. 1, 2.

нента. Существование гранатов такого состава свидетельствует о замещении половины количества катионов кремния на катионы титана в четверной координации, или следует предполагать возможное вхождение катионов трехвалентного железа на место катионов кремния. Но строгое ограничение состава граната содержанием титанового компонента 50 мол. % свидетельствует в пользу того, что эти твердые растворы связаны с замещением катионов кремния на катионы титана, а не трехвалентного железа. По-видимому, кремнекислородные тетраэдры в структуре гранатов разделяются на две группы.

На основании вышеизложенного наиболее корректным будет суммирование содержания титана с содержанием кремнезема. При этом в точку P_x будет проецироваться минал, аналогичный составу перовскита (Ca₂Ti₂O₆), в котором соотношение двух- и четырехвалентных катионов 1:1. Следует отметить, что пироксеновый минал (CaTiAl₂O₆), соответствующий кальций-титановому чермакиту, в котором соотношение двух- и четырехвалентных катионов 1:1, будет находиться на линии (R₂³⁺O₃)—P_x.

Таким образом, в указанный вид проекции в виде треугольника DO—1/2(R₂O₃)—XO₂ (рис. 3) удается спроецировать главные компоненты состава не только пироксенов и гранатов, но и других породообразующих минералов — плагиоклазов, шпинели, корунда, оливина и т. д.

Очевидно, что эта проекция полезна не только для уточнения содержания трех- и двухвалентного железа в пироксенах и гранатах, но и может быть использована для анализа ассоциаций фаз в некоторых природных парагенезисах и сравнительного анализа главных типов кристаллических алюмосиликатных пород.

Опишем пошаговую процедуру расчета трех- и двухвалентного железа в составе орто- и клинопироксенов и гранатов; методику нанесения составов пород и минералов на проекцию треугольника DO—1/2(R₂O₃)—XO₂.

ПОРЯДОК РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В КЛИНОПИРОКСЕНАХ И ГРАНАТАХ ИСХОДЯ ИЗ АНАЛИЗОВ НА ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОЗОНДЕ

1. Расчет мольных количеств оксидов. Рассчитываем мольные количества каждого оксида делением содержания соответствующего оксида в анализе (мас. %) на его молекулярный вес. Если железистый компонент в исходном анализе представлен как оксид двухвалентного железа, то на данном этапе рассчитываем его так, как будто это только двухвалентное железо (реже, если оксид трехвалентного, то как трехвалентное).

Примечание к п. 1. Пересчет анализа на молекулярные проценты на данном этапе не требуется. Если пересчитать анализ на молекулярные проценты, то при вычислении весовых процентов «остаточного двухвалентного железа» и «избыточного двухвалентного железа» (см. далее) полученные массовые проценты необходимо откорректировать, перемножив на нормирующий коэффициент, который равен сумме исходного анализа, деленной на сто.

2. Расчет суммы четырехвалентных катионов. Суммируем мольные количества оксидов четырехвалентных катионов — кремния и титана. По условию расчета эта сумма должна равняться сумме мольных количеств двухвалентных катионов.

3. Расчет первичной суммы двухвалентных катионов. Первичную сумму двухвалентных катионов рассчитываем как сумму мольных количеств оксидов двухвалентных катионов, к ней прибавляем мольное количество сложного, специфического щелочного компонента (1/2(R₂O + Al₂O₃)), который в молекулярных долях равен 4(Na₂O + K₂O).

4. Расчет количества «избыточного двухвалентного железа». Вычисляем количество «избыточного двухвалентного железа» путем вычитания из суммы мольных количеств двухвалентных катионов суммы мольных количеств четырехвалентных катионов.

Примечание к п. 4. Термин «избыточное двухвалентное железо» употребляется по отношению к той величине мольного количества оксида двухвалентного железа, на которую сумма мольных количеств двухвалентных катионов превышает сумму мольных количеств четырехвалентных катионов. Из этой величины впоследствии вычисляется трехвалентное железо.

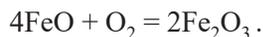
5. Расчет количества «остаточного двухвалентного железа». Определяли количество «остаточного двухвалентного железа» как величину, равную разнице между мольным количеством оксида двухвалентного железа, вычисленного непосредственно из результатов микрозондового анализа, и мольным количеством оксида «избыточного двухвалентного железа».

Примечание к п. 5. Термин «остаточное двухвалентное железо» употребляется для обозначения величины откорректированного мольного количества оксида двухвалентного железа и впоследствии приравнивается к количеству оксида двухвалентного железа в окончательном варианте анализа.

6. Расчет процентного массового содержания трехвалентного железа. Расчет массового количества трехвалентного железа производится исходя из вычисленной величины количества «избыточного двухвалентного железа». Необходимо пересчитать мольное количество оксида «избыточного

двухвалентного железа» в весовые единицы. Из полученного количества (массы) «избыточного двухвалентного железа» вычисляется масса трехвалентного железа, которая численно равна процентному содержанию трехвалентного железа в анализе.

Для этого надо решить простейшее химическое уравнение:



Если X — массовое количество оксида двухвалентного железа; Y — массовое количество оксида трехвалентного железа; Z — массовое количество кислорода; M_1 — молекулярный вес оксида двухвалентного железа; M_2 — молекулярный вес оксида трехвалентного железа; M_3 — молекулярный вес кислорода, тогда $4(X/M_1) + (Z/M_3) = 2(Y/M_2)$, откуда $Y = X(M_2/M_1)/2$.

Процентное содержание трехвалентного железа в анализе равно величине, вычисленной как массовое количество оксида трехвалентного железа (в граммах).

7. Расчет процентного массового содержания двухвалентного железа. Процентное массовое содержание двухвалентного железа вычисляем исходя из величины мольного количества «остаточного двухвалентного железа», умножив мольное количество этого компонента на молекулярный вес двухвалентного железа. Полученная масса двухвалентного железа (в граммах) численно соответствует процентному содержанию оксида двухвалентного железа в анализе.

8. Расчет новой суммы анализа. На последнем этапе расчета вычисляем новую сумму анализа, просуммировав все компоненты. Новая сумма анализа будет больше прежней на величину, соответствующую количеству кислорода, потребовавшегося на окисление «избыточного двухвалентного железа» до трехвалентного состояния.

Предлагаемая схема расчета может быть реализована в пределах возможностей формульных вычислений, имеющихся в электронных таблицах типа MS Excel, и не требует составления специальной программы на алгоритмических языках.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА СОГЛАСНО РАЗНЫМ АЛГОРИТМАМ

В табл. 1 представлен пример для сравнения результатов пересчета состава пироксена по разным методикам. Несмотря на различия в алгоритме вычисления, в пределах точности округления результаты совпадают. В данном случае совпадение результатов не свидетельствует в пользу какого-либо алгоритма.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ АНАЛИЗОВ НА ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Обычно анализы, выполненные на электронном микроанализаторе, считают высокоточными и возможную ошибку оценивают из аппаратной точности прибора. Однако необходимо иметь представления о реальной точности определения компонентов с помощью электронного микроанализатора. Такую оценку можно выполнить, используя синтетические стекла заданного состава. Приводимые ниже

Таблица 1. Состав пироксена, пересчитанный согласно различным методикам

Компонент	Исходный анализ [Droop, 1987]	Пересчитанный анализ [Droop, 1987]	Пересчет по программе CALCMIN [Brandelik, 2009]	Пересчет по нашему алгоритму
SiO ₂ , мас. %	56.21	56.21	56.21	56.21
TiO ₂	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	10.56	10.56	10.56	10.56
Fe ₂ O ₃	0	3.39	3.39	3.39
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0
MgO	7.33	7.33	7.33	7.33
CaO	12.13	12.13	12.13	12.13
FeO	6.1	3.05	3.05	3.05
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01
NiO	0	0	0	0
Na ₂ O	7.64	7.64	7.64	7.64
K ₂ O	0.04	0.04	0.04	0.04
Сумма	100.02	100.36	100.36	100.36

данные не имеют целью калибровку прибора, а направлены на проверку декларируемой надежности значений содержания компонентов в условиях работы с реальным образцом.

Для этой цели нами были синтезированы бесцветные прозрачные стекла трех составов в системе $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (табл. 2, рис. 4). Смеси соответствующей стехиометрии (массой по 5 г) были приготовлены из прокаленных оксидов марок ОСЧ и расплавлены в платиновом тигле при температурах 1500—1600 °С в воздушной атмосфере, закалку образца производили опусканием тигля в дистиллированную воду (исключая попадание воды в тигель), общее время закалки до комнатной температуры не превышает 1.5 с. В результате получены прозрачные, бесцветные стекла. Для максимальной гомогенизации состава эти стекла растерты в ступке из твердого сплава и повторно расплавлены. Следует заметить, что даже при однократном плавлении стекла не обнаруживают заметной неоднородности состава (если анализы проводятся подряд и в одну смену). Такая методика приготовления составов хорошо отработана и апробирована [Сурков, 1995; Сурков, Гартвич, 2000]. Точность набора состава смеси по этой методике проверена неоднократными синтезами разнообразных мономинеральных фаз заданного состава.

Из полученных образцов стекол изготовлены двусторонне полированные шлифы. Анализ состава стекол проводили на электронном микроанализаторе Camebax-Micro. В табл. 2 приведены анализы, имеющие сумму компонентов, максимально близкую к 100 %. Химический анализ этих стекол проведен по той же методике и тем же аналитиком, что и в монографии Н.В. Соболева [1974].

Таблица 2. Сравнение составов синтетических стекол

Компонент	Навеска		Химический анализ		ΔНА		Электронный микроанализатор		ΔНМ		ΔАМ	
	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %
$\text{Di}_{50}\text{CaTs}_{50}$ (S-63)												
SiO ₂	41.47	42.85	41.43	42.71	0.09	0.33	41.75	43.41	-0.67	-1.30	-0.80	-1.63
Al ₂ O ₃	23.46	14.28	23.58	14.33	-0.53	-0.29	23.32	14.29	0.57	-0.10	1.09	0.24
MgO	9.27	14.28	9.35	14.37	-0.84	-0.60	8.91	13.82	3.83	3.22	4.63	3.80
CaO	25.81	28.58	25.88	28.59	-0.28	-0.05	25.55	28.47	0.99	0.36	1.27	0.41
Сумма	100.0	100	100.24	100	—	—	99.54	100.0	—	—	—	—
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (S-56)												
SiO ₂	40.02	42.86	40.05	42.85	-0.08	0.01	40.61	43.64	-1.47	-1.80	-1.40	-1.84
Al ₂ O ₃	22.64	14.29	22.72	14.33	-0.37	-0.28	22.4	14.19	1.02	0.67	1.39	0.95
MgO	—	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
CaO	37.35	42.86	37.35	42.82	-0.00	0.09	36.62	42.17	1.96	1.61	1.97	1.53
Сумма	100.0	100	100.12	100	—	—	99.63	100	—	—	—	—
(А) $\text{Di}_{50}\text{En}_{30}\text{CaTs}_{20}$ (S-65)												
SiO ₂	50.98	47.31	50.88	47.35	0.20	-0.09	52.00	48.21	-2.01	-1.91	-2.21	-1.82
Al ₂ O ₃	9.61	5.26	9.62	5.28	-0.07	-0.36	9.65	5.272	-0.39	-0.30	-0.31	0.06
MgO	20.99	29.04	20.84	28.91	0.73	0.44	20.60	28.47	1.86	1.94	1.14	1.51
CaO	18.50	18.40	18.52	18.47	-0.08	-0.37	18.16	18.04	1.85	1.93	1.93	2.29
Сумма	100.1	100	99.86	100	—	—	100.4	100	—	—	—	—
(Б) $\text{Di}_{50}\text{En}_{30}\text{CaTs}_{20}$ (S-65)												
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	51.01	47.35	-0.06	-0.09	-0.26	-0
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	8.76	4.79	8.87	8.84	8.94	9.17
MgO	—	—	—	—	—	—	21.54	29.81	-2.60	-2.64	-3.36	-3.10
CaO	—	—	—	—	—	—	18.15	18.05	1.92	1.88	2.00	2.24
Сумма	—	—	—	—	—	—	99.46	100	—	—	—	—

Примечание: Химический анализ — аналитик И.К. Кузнецова [Соболев, 1974].

ΔНА — процентное соотношение величины «абсолютная разница между содержанием компонента в навеске и химическом анализе в мас. % или мол. % соответственно» к содержанию компонента в навеске.

ΔНМ — процентное соотношение величины «абсолютная разница между содержанием компонента в навеске и анализе на электронном микроанализаторе в мас. % или мол. % соответственно» к содержанию компонента в навеске.

ΔАМ — процентное соотношение величины «абсолютная разница между содержанием компонента в химическом анализе и анализе на электронном микроанализаторе в мас. % или мол. % соответственно» к содержанию компонента в химическом анализе.

А и Б — обр. S-65 проанализирован два раза в разные смены, пояснение см. на рис. 4.

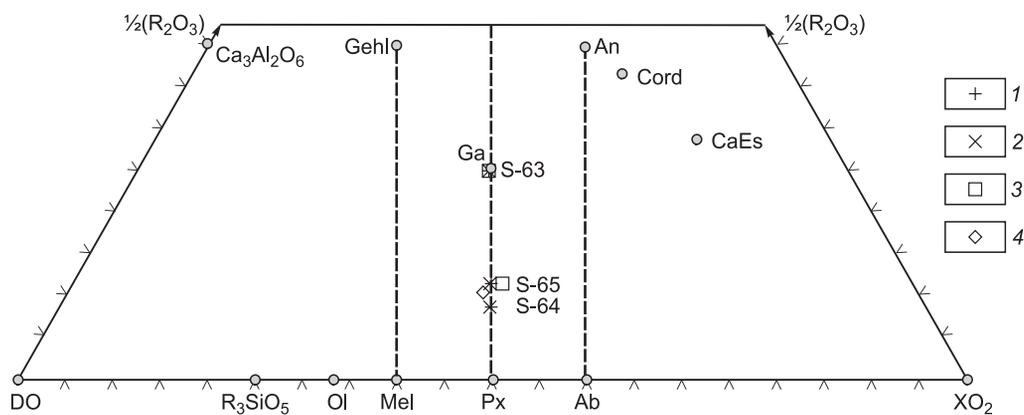


Рис. 4. Сравнение составов синтетических стекол.

1 — навеска, 2 — химический анализ, 3 — анализ на электронном микроанализаторе (А), 4 — анализ на электронном микроанализаторе (Б).

Разница в значениях содержания компонентов между навеской и химическим анализом невелика, ошибка редко приближается к одному проценту. Ее размер вполне соответствует точности химического анализа. Методика приготовления исходной смеси позволяет считать, что заданные значения компонентов более точные, чем полученные в химическом анализе.

Различие между навеской (или химическим анализом) и анализом на электронном микроанализаторе значительно больше, чем декларируется для этого метода, и обычно достигает одного процента. В абсолютных значениях отклонения невелики, но относительные значения ошибок значительно больше декларируемых. Максимальное отклонение составляет 8.87 % от массового содержания.

Для состава $Di_{50}En_{30}CaTs_{20}$ анализ с помощью электронного микрозонда выполнялся дважды с разрывом времени более года. Как видно из этих данных, различия в результатах весьма значительные. При этом нет никаких критериев для предпочтения в выборе анализа.

Представленные результаты показывают, что анализы, полученные на электронном зонде, не являются абсолютно точными. Точность анализов для этого метода не совпадает с декларируемой, и они могут неконтролируемо содержать необъяснимые и значительные ошибки.

СОСТАВЫ ГЛУБИННЫХ ПОРОД И СЛАГАЮЩИХ ИХ МИНЕРАЛОВ, НАНЕСЕННЫЕ НА ПРОЕКЦИЮ ТРЕУГОЛЬНИКА $DO-1/2(R_2O_3)-XO_2$

Предложенный способ пересчета позволяет производить сопоставление некоторых составов пород между собой и составом слагающих их минералов.

Сразу следует отметить, что анализы горных пород, проведенные методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, непригодны для сравнения их состава. Эти анализы точны по содержанию элементов, но не отражают компонентного состава горной породы, что связано с отсутствием возможности определения валентного состояния элементов в исследуемом образце, в первую очередь двух- и трехвалентного железа. Поэтому для иллюстрации возможностей предложенной нами проекции при сравнении составов горных пород можно использовать только анализы состава пород и минералов, в которых определено валентное состояние элементов.

На рис. 5 нанесены составы пород, приведенных в монографии А.Н. Заварицкого [1944], — уртит, андезитобазальт, андезит Мон-Пеле, пантеллерит. Проекция составов этих пород совпадает с ожидаемыми полями на проекции. Проекция состава уррита попадает в область вне проекции — область с отрицательными значениями содержания трехвалентных катионов. Это можно объяснить или недостаточной точностью анализа, или вторичными изменениями состава минералов породы, или наличием первичных карбонатных минералов.

На эту же проекцию нанесены составы пород из глубинных ксенолитов кимберлитов Якутии [Соболев, 1974]. Составы этих пород хорошо соответствуют ожидаемым полям составов. Гранатовые лерцолиты образуют плотную группу точек, ориентированную в направлении от оливина до граната. Точки составов гранатовых вебстеритов и эклогитов находятся вблизи линии, соединяющей составы пироксенов и гранатов ($Px-1/2(R_2^{3+}O_3)$). Разброс анализов от этой линии связан либо с ошибками химического анализа, либо вторичными изменениями данных образцов. Точки составов кианитовых эклогитов и гробидитов расположены в области между точками состава граната и анортита. Алмазоносные эклогиты

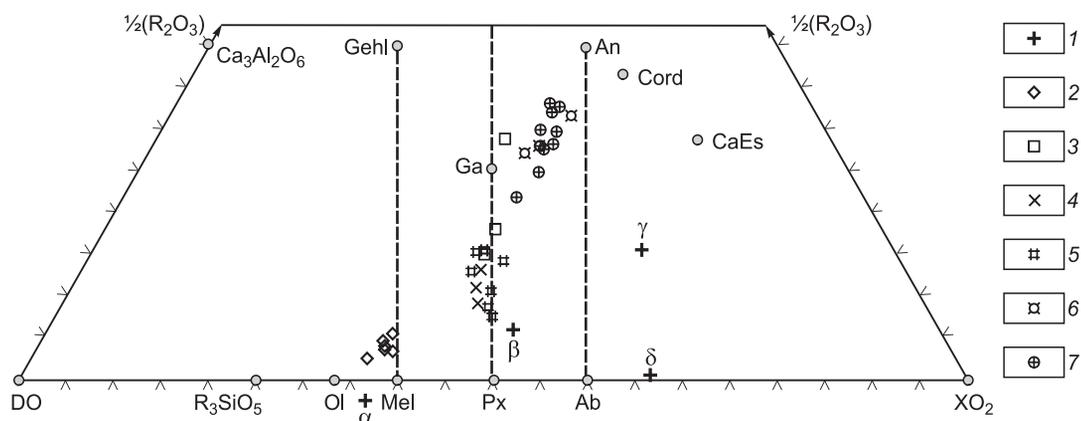


Рис. 5. Составы пород и слагающих их минералов [Заварицкий, 1949; Соболев, 1974].

1 — породы: α — уртит, β — андезитобазальт, γ — андезит Мон-Пеле, δ — пантеллерит; 2 — лерцолиты: обр. Уд-3, Уд-101, Уд-5, Уд-4, Уд-18, Уд-92; 3 — эклогиты: обр. О-166, О-160а, О-160б; 4 — вебстериты: обр. О-172, О-466св, О-466т; 5 — эклогит алмазонасный: обр. М-180, М-180а, М-33, М-5, М-52, М-45, FP-1508, 84661; 6 — эклогит дистеновый: обр. Зг-52, Зг-35, Зг-17; 7 — гроспидиты: обр. Зг-28, Зг-33, Зг-3, Зг-8, Зг-7, Зг-37, Зг-11, Зг-56, № 1, № «гроспидит».

не проявляют каких-либо особенностей состава и практически не отличаются от других эклогитов. Точка состава эклогита (О-160б) находится в области с большим содержанием трехвалентных катионов, нежели составы других эклогитов и даже граната. Скорее всего, в этой породе присутствует или корунд, или кианит.

Следует особо отметить, что проекции составов глубинных пород образуют тренд от оливинового до плагиоклазового составов, который имеет кальциевую и магниальную ветви. Наличие этого тренда свидетельствует о том, что глубинные породы являются продуктами процесса кристаллизационной дифференциации, которая реализуется по двум различным химическим направлениям.

Уникальным свойством предлагаемой проекции является возможность сопоставить состав горной породы с составом слагающих ее минералов (рис. 6).

В качестве примера использованы анализы вебстеритов из ксенолитов тр. Обнаженная (Якутия) [Соболев, 1974]. Все анализы выполнены химическим способом. Составы гранатов отклоняются от требуемой стехиометрии в сторону повышенного содержания кремнезема. Как показано нами ранее на примере синтетических стекол, эти отклонения не являются ошибкой химического анализа. Их причиной не могут служить твердые растворы. Гранат такого состава существовать не может, так как кристаллическая решетка гранатового типа просто разрушится. Скорее всего, это явление связано с вторичными изменениями самого граната. Составы клинопироксенов, наоборот, показывают некоторый дефицит кремнезема. По-видимому, здесь также могут иметь место вторичные изменения в исследован-

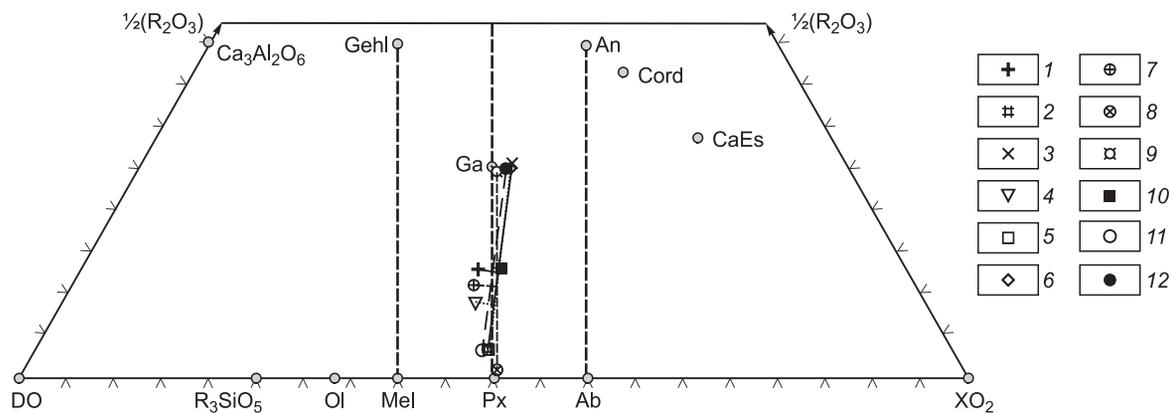


Рис. 6. Сравнение состава горной породы (вебстерит) с составом слагающих ее минералов [Соболев, 1974].

1 — О-466с — состав образца, 2 — О-466с — клинопироксен, 3 — О-466с — гранат, 4 — О-466т — состав образца, 5 — О-466т — клинопироксен, 6 — О-466т — гранат, 7 — О-172 — состав образца, 8 — О-172 — клинопироксен, 9 — О-172 — гранат, 10 — О-467 — состав образца, 11 — О-467 — клинопироксен, 12 — О-467 — гранат.

ных образцах клинопироксенов. Составы самих же пород показывают дефицит кремнезема не только от ожидаемого, но и по отношению к составам слагающих их клинопироксенов и гранатов. Можно предположить присутствие в образцах этих пород нормативного оливина или хромшпинелида.

Для более строгих выводов требуется тщательное изучение приведенных в качестве примера образцов горных пород с акцентом на выявленные особенности.

РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ МЭЙДЖОРИТОВОГО ГРАНАТА

В настоящее время актуальной темой является определение содержания мейджоритового компонента в гранатах из глубинных ксенолитов и алмазов. Содержание этого компонента используют в качестве аргумента при оценке глубины выноса мантийного вещества.

Расчет содержания мейджоритового компонента в гранате зависит от двух факторов. Первое — для расчета необходимо точное значение содержания кремнезема и точное значение содержания каждого трехвалентного катиона. Отсутствие данных по двух- и трехвалентному железу в микрозондовом анализе частично можно компенсировать расчетом как по идеальной формуле граната, так и по предложенной нами схеме.

Второе — результат в значительной мере зависит от выбранной схемы распределения компонентов по миналам гранатового твердого раствора. Этот выбор сложен и неоднозначен. Например, хромистый компонент можно выразить в виде кноррингита ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$), а также уваровита ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) и т. д. Поэтому выбор схемы расчета субъективен и зависит от предпочтений авторов.

Для мантийных гранатов приемлема схема расчетов, в которой рассматриваются следующие компоненты: гроссуляр ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), титанат ($Ca_4Ti_4O_{12}$), альмандин ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), спессартин ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$), мейджорит жадеитовый ($Na_2AlAlSi_3O_{12}$), кноррингит ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$), кохарит ($Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$), пироп ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), мейджорит энстатитовый ($Mg_3MgSi_3O_{12}$).

В качестве примера расчета состава гранатов, с наибольшей вероятностью содержащих мейджоритовый компонент, выбраны анализы состава гранатов из включений в алмазе (табл. 3).

Особенностью состава рассматриваемых гранатов является практически полное отсутствие катиона трехвалентного железа. Пересчет состава показывает значения менее одного процента или отрицательные значения. Это и следовало ожидать, если исходить из положения, что данные гранаты кристаллизовались в термодинамическом равновесии со свободным углеродом — алмазом.

В составе гранатов из рассмотренного примера (рис. 7) действительно содержится большое количество мейджоритового компонента — в сумме до 23 мол. %, что свидетельствует о достаточно высоких давлениях их образования.

Оценить давления образования этих гранатов можно лишь приблизительно. Экспериментальные данные по устойчивости мейджоритовых твердых растворов фрагментарны и противоречивы. Неясна их зависимость от температуры, по некоторым данным эти твердые растворы увеличиваются с ростом температуры [Akaogi, Akimoto, 1977], по другим — уменьшаются [Gasparik, 1992]. Большое влияние на их размер оказывает состав системы, в частности, двухвалентное железо [Akaogi, Akimoto, 1977]. В экспериментах с природными веществами отсутствует определение количества двух- и трехвалентного железа в составе минералов, уже только поэтому эти данные использовать невозможно. Кроме того, во всех этих исследованиях существуют методические трудности определения величин давления при про-

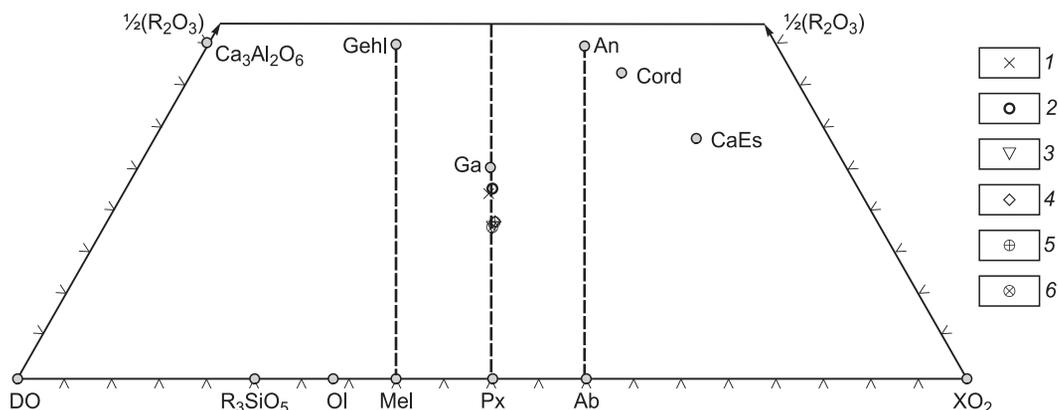


Рис. 7. Составы мейджоритовых гранатов в алмазе [Шацкий и др., 2010].

1 — НИ-38 — исходный, 2 — НИ-38 — пересчитанный, 3 — НН-11.1 — исходный, 4 — НН-11.1 — пересчитанный, 5 — НН-11.2 — исходный, 6 — НН-11.2 — пересчитанный.

Таблица 3. Пересчет состава мейджоритовых гранатов [Шацкий и др., 2010]

Компонент	Исходный	Без Fe ₂ O ₃	С Fe ₂ O ₃	С Fe ₂ O ₃	Катион	Кислород=12	Состав гранита в миналах	
	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %			компонент	мол. %
Обр. НН-11.2								
SiO ₂	44.10	45.5182	44.10	45.3798	Si	3.24253	Gross	38.85
TiO ₂	0.34	0.26401	0.34	0.2632	Ti	0.01881	Tit	0.00
Al ₂ O ₃	18.90	11.4957	18.90	11.4607	Al	1.63781	Alm	15.65
Fe ₂ O ₃	—	0	-0.95	-0.3681	Fe ³⁺	-0.05260	Sps	0.33
Cr ₂ O ₃	0.14	0.05712	0.14	0.0569	Cr	0.00814	NaMj	5.67
MgO	12.30	18.9261	12.30	18.8685	Mg	1.34821	Knr	0.41
CaO	14.70	16.2569	14.70	16.2074	Ca	1.15807	Koch	0
FeO	7.59	6.55173	8.37	7.2040	Fe ²⁺	0.51475	Pyr	21.91
MnO	0.16	0.13988	0.16	0.1394	Mn	0.00996	EnMj	17.18
Na ₂ O	0.79	0.79048	0.79	0.7881	Na	0.11262	—	—
Сумма	99.02	100	98.85	100	—	7.99830	—	100
Обр. НН-11.1								
SiO ₂	45.10	46.0571	45.10	45.9502	Si	3.24516	Gross	25.66
TiO ₂	0.08	0.06146	0.08	0.0613	Ti	0.00433	Tit	0.11
Al ₂ O ₃	20.20	12.1562	20.20	12.1280	Al	1.71303	Alm	16.88
Fe ₂ O ₃	—	0	-0.62	-0.2363	Fe ³⁺	-0.03340	Sps	0.39
Cr ₂ O ₃	0.15	0.06056	0.15	0.0604	Cr	0.00853	NaMj	9.39
MgO	14.5	22.0748	14.50	22.0236	Mg	1.55538	Knr	0.43
CaO	10.00	10.9419	10.00	10.9165	Ca	0.77096	Koch	0
FeO	8.38	7.15702	8.93	7.6088	Fe ²⁺	0.53736	Pyr	33.69
MnO	0.19	0.16435	0.19	0.1639	Mn	0.01158	EnMj	13.45
Na ₂ O	1.34	1.32661	1.34	1.3235	Na	0.18694	—	—
Сумма	99.94	100	99.87	100	—	7.99987	—	100
Обр. НН-38								
SiO ₂	42.30	43.3157	42.30	43.4733	Si	3.07546	Gross	2.93
TiO ₂	0.01	0.0077	0.01	0.0100	Ti	0.00055	Tit	0.01
Al ₂ O ₃	13.00	7.84465	13.00	7.8732	Al	1.11396	Alm	12.29
Fe ₂ O ₃	—	0	0.84	0.3242	Fe ³⁺	0.04587	Sps	0.59
Cr ₂ O ₃	12.00	4.8577	12.00	4.8754	Cr	0.68980	NaMj	0.00
MgO	24.40	37.248	24.40	37.3836	Mg	2.64465	Knr	34.28
CaO	1.14	1.25078	1.14	1.2553	Ca	0.08881	Koch	0
FeO	6.10	5.22399	5.30	4.5548	Fe ²⁺	0.32222	Pyr	39.56
MnO	0.29	0.25153	0.29	0.2524	Mn	0.01786	EnMj	10.34
Na ₂ O	0	0	0	0	Na	0.00000	—	—
Сумма	99.24	100	99.28	100	—	7.99918	—	100

ведении экспериментов с нагревом. Также нет контроля за достижением равновесных составов твердых растворов гранатов.

Однако если обратиться к наиболее надежным данным (экспериментам в модельных синтетических системах), то нижний предел по давлению образования этих гранатов можно определить для обр. НН-11.2 как 140 кбар при 1000 °С и выше [Акаоги, Акимото, 1977] или 140 кбар и выше при 1650 °С [Gasparik, 1992], для НН-11.1 как 140 кбар при 1000 °С и выше [Акаоги, Акимото, 1977] или 140 кбар и выше при 1650 °С [Gasparik, 1992], для НН-38 как 110 кбар при 1000 °С и выше [Акаоги, Акимото, 1977] или 110 кбар и выше при 1650 °С [Gasparik, 1992]. При близких значениях давления области температур сильно различаются. Из-за влияния на вхождение кремния в шестерную координацию железистого компонента давления образования этих гранатов могут быть на 10—15 кбар ниже, но эта поправка в несколько раз ниже той неопределенности, которая возникает при оценках величины давления для использованных в этих исследованиях типов аппаратуры высокого давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа кристаллохимических особенностей клинопироксенов и гранатов показано, что для изображения составов этих минералов достаточно трех параметров.

2. Предложен вариант изображения состава горных пород и составов слагающих эти породы минералов на плоскости в виде треугольника: $DO - 1/2(R_2O_3) - XO_2$, где $DO = (MgO + CaO + FeO + MnO + NiO + \dots) + 1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3)$, $1/2(R_2O_3) = 1/2(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + \dots) - (1/4(Na_2O + Al_2O_3) + 1/4(K_2O + Al_2O_3))$, $XO_2 = SiO_2 + TiO_2$. Предложенная схема проекции позволяет визуально сравнивать составы пород с малым содержанием карбонатов и воды — от ультраосновных (типа дуни-тов) до кислых (гранитов).

3. Предложена пошаговая методика расчетов.

4. Проведено сравнение составов глубинных пород и минералов, показавшее хорошее соответствие между составами горных пород и полями составов, которые выделяются исходя из составов слагающих эти породы минералов.

5. Предложена схема расчета содержания мэйджоритового компонента в гранате с учетом оценки содержания двух- и трехвалентного железа в клинопироксенах и гранатах.

ЛИТЕРАТУРА

Буллах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., Недра, 1967, 144 с.

Брегг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. Т. 1. М., Мир, 1967, 390 с.

Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Топологический анализ системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973). Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 81—86.

Дымшиц А.М., Бобров А.В., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение фазового перехода пироксен-гранат в системе $Na_2MgSi_5O_{12}$ при давлениях 13—20 ГПа: первый синтез натриевого мэйджорита // ДАН, 2010, т. 434, № 3, с. 378—381.

Заварицкий А.Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1944, 323 с.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Сурков Н.В. Экспериментальное исследование устойчивости и плавления дивариантных ассоциаций в форстеритнормативной части системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в связи с петрологией верхней мантии // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1995, т. 11, с. 27—43.

Сурков Н.В., Дорошев А.М. Фазовая диаграмма системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ при давлениях до 40 кбар // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (9), с. 1254—1268.

Сурков Н.В., Гартвич Ю.Г. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в сечении пироп—гроссуляр при давлении 30 кбар // Петрология, 2000, т. 8, № 1, с. 95—107.

Сурков Н.В., Гартвич Ю.Г., Бабич Ю.В. Экспериментальное исследование фазовой диаграммы сечения $CaMgSi_2O_6-CaAl_{0.5}Si_2O_6$ при давлении 3.0 ГПа // ДАН, 2004, т. 398, № 4, с. 533—537.

Сурков Н.В., Гартвич Ю.Г., Изох О.П. Устойчивость и фазовые взаимоотношения нестехиометрических клинопироксенов в сечении диопсид—«Са-молекула Эскола» при высоких давлениях // Геохимия, 2007, № 6, с. 632—642.

Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Избыточный кремнезем в твердых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ при 35 кбар и 1200 °С // Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 1, с. 182—184.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН, 2010, т. 432, № 6, с. 811—814.

Akaogi M., Akimoto S. Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $Mg_4Si_4O_{12}-Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ and $Fe_4Si_4O_{12}-Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ at high pressures and temperatures // Phys. Earth Planet. Inter., 1977, v. 15, № 1, p. 90—106.

Biggar G.M. Calcium-poor pyroxenes: phase relations in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Mineral. Mag., 1985, v. 49, № 350, p. 49—58.

Brandelik A. CALCMIN – an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses // Comput. Geosci., 2009, v. 35, № 7, p. 1540—1551.

Droop G.T.R. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric data // Mineral. Mag., 1987, v. 51, № 3, p. 431—435.

Finger L.W. The uncertainty in the calculated ferric iron content of a microprobe analysis // Carnegie Institution YearBook, 1972, v. 71, p. 600—603.

Gasparik T. Transformation of enstatite — diopside — jadeite pyroxenes to garnet // Contr. Mineral. Petrol., 1989, v. 102, № 4, p. 389—405.

Gasparik T. Melting Experiments on the Enstatite-Pyrope Join at 80—152 kbar // J. Geophys. Res., 1992, v. 97, № B11, p. 15181—15188.

Gasparik T. Diopside-jadeite join at 16-22 GPa // Phys. Chem. Minerals, 1996, v. 23, № 7, p. 476—486.

Huckenholz H.G. Synthesis and stability of Ti-andradite // Amer. J. Sci., 1969, v. 267-A, Schairer vol., p. 209—232.

Lindsley D.H. Pyroxene thermometry // Amer. Mineral., 1983, v. 68, № 5—6, p. 477—493.

Ma Chi, Rossman G.R. Grossmanite, $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$, a new pyroxene from the Allende meteorite // Amer. Mineral., 2009, v. 94, № 10, p. 1491—1494.

Nenova P.I. «Fe23»: A computer program for calculating the number of Fe^{+2} and Fe^{+3} ions in minerals // Comput. Geosci., 1997, v. 23, № 2, p. 215—219.

Papike J.J., Cameron K.L., Baldwin K. Amphiboles and pyroxenes: Characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data (abstract) // Geol. Soc. Amer., Abstr. Programs, 1974, v. 6, p. 1053—1054.

Sepp B., Kunzmann Th. The stability of clinopyroxene in the system $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—TiO}_2$ (CMST) // Amer. Mineral., 2001, v. 86, № 3, p. 265—270.

Yagi K., Onuma K. Titanaugites and the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—CaTiAl}_2\text{O}_6$ // Geol. Soc. Amer., Spec. Papers, 1966, № 87, p. 189.

Рекомендована к печати 20 сентября 2017 г.

Ю.Н. Пальяновым

Поступила в редакцию 5 сентября 2016 г.,

после доработки — 10 июля 2017 г.