

УДК 550.42

М. Ф. КУТЫРЕВА

МЕТОД ГРАФИЧЕСКОГО ВЫРАЖЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМ СЖАТИЕМ-РАСШИРЕНИЕМ И СОСТАВОМ МИНЕРАЛОВ (на примере роговых обманок)

В последние годы в качестве показателя общего изменения межатомных расстояний в кристаллическом веществе употребляется величина структурной рыхлости ω или средний атомный объем минералов¹. Направленность в изменении величины ω характеризует структурное сжатие ($\omega_0 > \omega_n$) или расширение ($\omega_0 < \omega_n$), сопровождающее любое изменение минерала.

Тенденция структурного сжатия-расширения (изменение величины ω) использована в ряде работ, посвященных анализу природных реакций минералообразования [1, 8, 9, 10]. Выявлена связь между величиной ω и теплотой образования минералов [7], а также связь между этим параметром и физическими свойствами минералов, что дает возможность использования его в геофизике [2, 3, 4, 17].

Установлено также, что структурное сжатие-расширение является важнейшим фактором геохимической емкости минералов по отношению к тем или иным элементам-примесям и может быть использовано для предсказания фаций или фаз горных пород, благоприятных для накопления определенных элементов [11, 12].

Таким образом, просто рассчитываемая величина ω позволяет, минуя рентгеноскопию, использовать богатейший материал химических анализов природных минералов для установления связи между тенденцией уменьшения или увеличения межатомных расстояний в минерале, его составом, содержанием элементов-примесей, физическими свойствами и другими особенностями, отражающими условия минералообразования.

Корреляция между ω и содержанием элементов и между парами элементов в многокомпонентных минералах выявляется методами математической статистики, например, расчетом парных коэффициентов корреляции, отображенных в виде диаграмм-многоугольников [12]. Такой статистический анализ дает общую, как бы суммарную характери-

¹ Структурная рыхлость [6, 8] или средний атомный объем $\omega = \frac{M}{\alpha n}$ (см³) или $\omega = \frac{V}{zn \cdot 1}$, где M — молекулярный вес, α — плотность минерала, n — число частиц в его формуле, за исключением водорода, V — объем элементарной ячейки, z — кратность ячейки.

стику связей между парами элементов, а также между отдельными элементами и ω для всей группы анализов. Интерпретация качества (знака) и тем более количества (величины коэффициента корреляции) связи по таким диаграммам затруднена, так как низкие или незначимые коэффициенты корреляции между величинами анализируемых характеристик еще не означают действительное отсутствие корреляции в более дробных группах минералов данного вида.

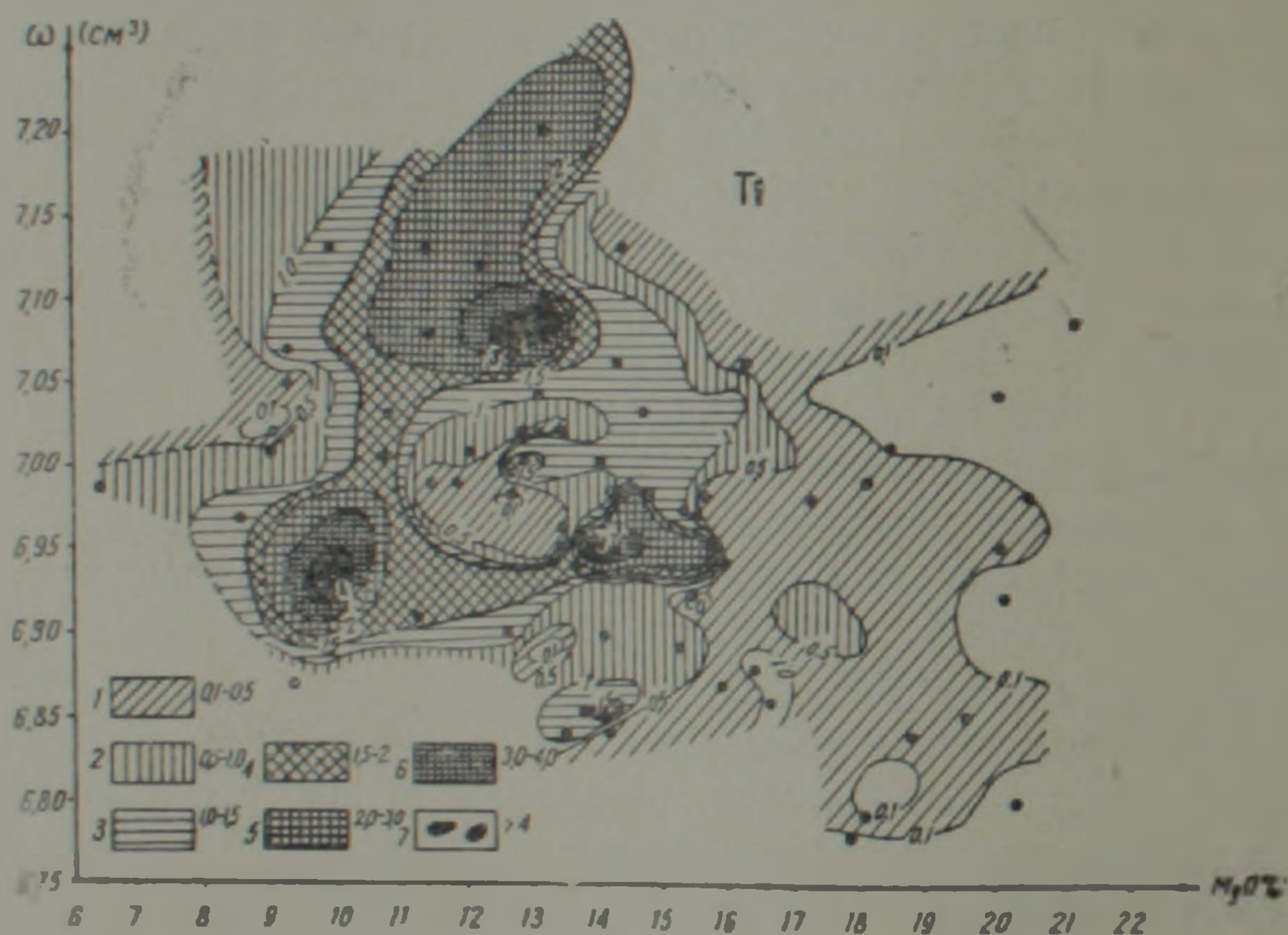
Для подобного анализа могут быть использованы только те минералы, для которых вычислены значения структурной рыхлости ω , т. е. для которых известны и состав, и удельный вес. Однако, в подавляющем большинстве случаев при характеристике минералов сообщается их химический состав или кристаллохимическая формула без данных об удельном весе, и величина ω остается неизвестной. Очевидно, что кроме графика, устанавливающего существование корреляции между тенденцией структурного сжатия-расширения и составом минерала, нужен такой график, который удовлетворял бы двум требованиям. Во-первых, дал бы возможность в рядах многокомпонентных минералов наметить определенные диапазоны величин ω , характерные для того или иного вида, т. е. наметить определенные структурно-плотностные группы. Во-вторых, дал бы возможность по химическому составу минерала, без сведений об удельном весе, определить величину его структурной рыхлости—принадлежность к той или иной структурно-плотностной группе. Для решения поставленных задач и предлагается метод комплексного графического выражения зависимостей между величинами структурной рыхлости ω и содержанием элементов. Суть метода рассмотрена на примере роговых обманок.

Известно, что роговые обманки принадлежат к тем минералам, сложность состава которых не позволяет достаточно уверенно расшифровать зависимость между изменением объема элементарной ячейки (т. е. тенденции структурного сжатия-расширения) и изменением состава [5]. Такая зависимость установлена лишь для отдельных элементов, в частности, для железа [14].

В наших расчетах использовано 72 анализа роговых обманок, для которых по данным химического анализа и удельного веса были подсчитаны величины структурной рыхлости, или среднего атомного объема ω . Рассмотрены обыкновенные роговые обманки, паргаситы, эдениты, чермакиты, феррогастингситы. Используются анализы из справочников [5, 18] и из опубликованных работ [5, 18].

Последовательность построения графика такова. По оси ординат откладываются величины ω роговых обманок, а по оси абсцисс—содержания того элемента, который является одним из элементов-хозяев, но в то же время содержания его испытывают наибольшие колебания. Этот элемент назовем основным. Для роговых обманок таким элементом является магний, но им может быть и двухвалентное железо. Масштабы по осям выбираются из того расчета, чтобы амплитуды колебаний значений ω и содержаний основного элемента на графике примерно соот-

ветствовали друг другу. Получаем точки с координатами ω —MgO. Около каждой точки проставляется порядковый номер анализа. Количество экземпляров графика (назовем его базисным) должно определяться количеством элементов, входящих в состав данного минерала, которые мы хотим вовлечь в рассмотрение. Для роговой обманки нами взяты, кроме магния,—Si, Ti, Al, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Ca, Mn, K, Na. По каждому из этих элементов на основе базисного графика « ω —MgO» строится свой график¹. Для этого в каждой точке базисного графика проставляем отвечающее этой точке содержание определенного элемента, например, титана, и проводим изолинии равных содержаний этого элемента через определенные, выбранные интервалы их значений. Практика показала, что достаточно 6—8 интервалов. Для каждого элемента берется свой шаг интервала. Получаем диаграмму зависимости между содержанием трех величин: ω —MgO в базисе и третьим элементом, рисуящим как бы рельеф поверхности над этим базисом. Серия таких тройных диаграмм наглядно отражает характер распределения всех элементов в роговых обманках. Для примера приведены две диаграммы—для титана и железа, построенные по весовым процентам (фиг. 1, 3). Для сравнения приведена

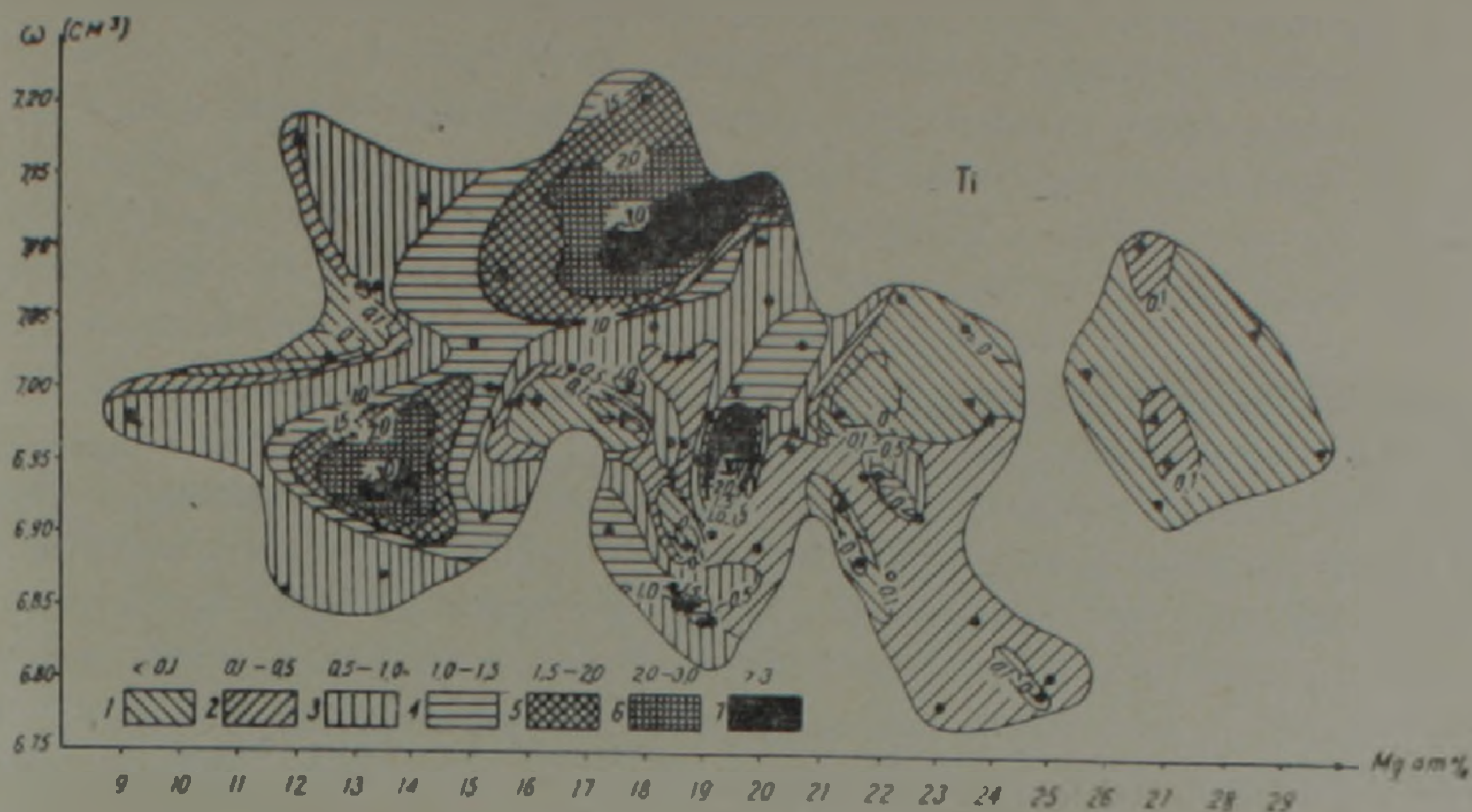


Фиг. 1. Тройная рельефная диаграмма « ω —MgO—TiO₂», показывающая зависимость содержания в роговых обманках TiO₂ от содержания MgO и величины ω . Условные обозначения 1—7—интервалы содержаний TiO₂ в весовых процентах.

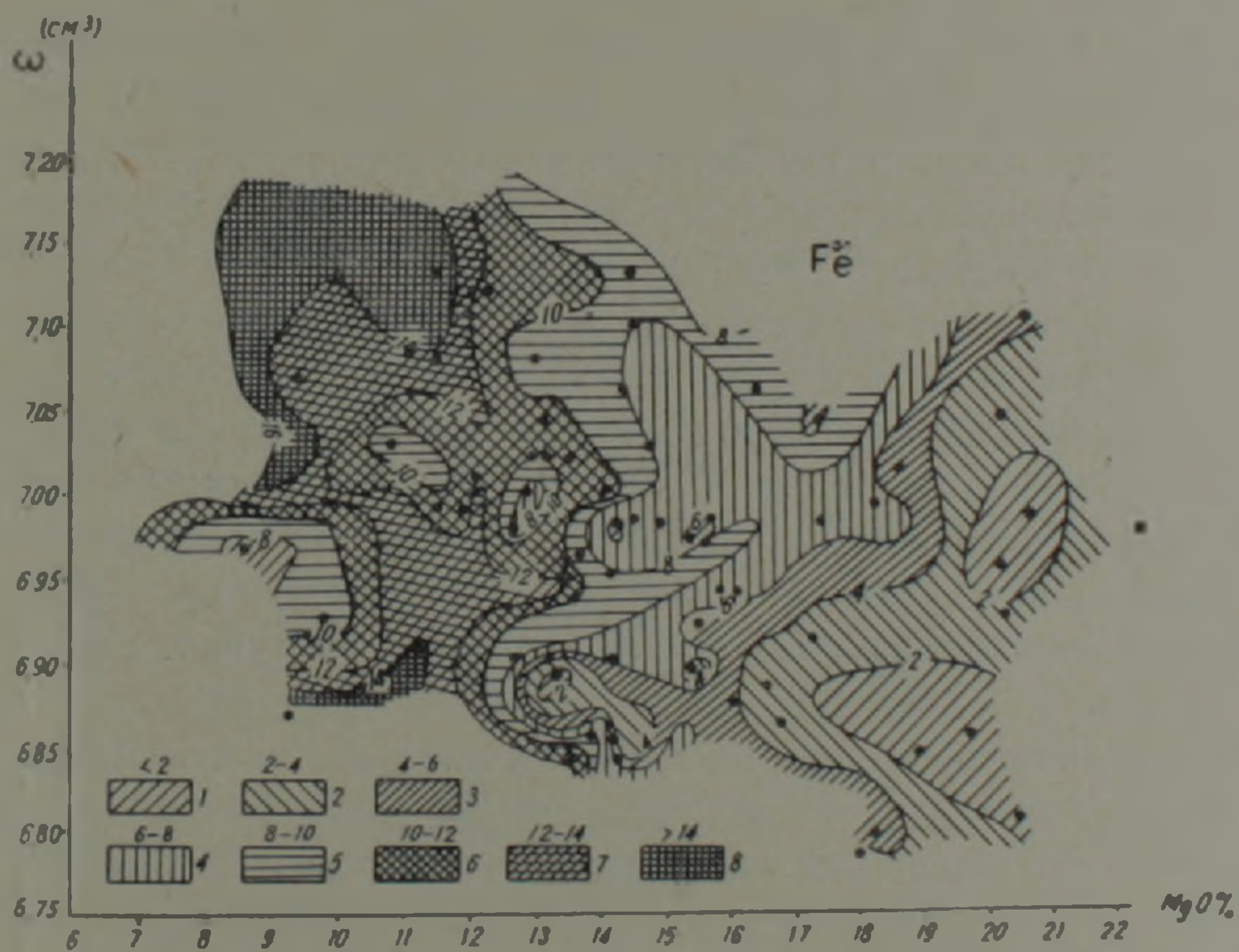
диаграмма по титану, построенная по атомным процентам (фиг. 2). Сравнение фиг. 1 и 2 показывает гомологичность как общего рисунка, так и взаимного расположения частных полей точек на обоих видах гра-

¹ Понятия «окись, двуокись или закись элемента» в тексте для краткости заменены понятием «элемент».

фиков, что свидетельствует о равноправии расчетов как по весовым, так и по атомным процентам.



Фиг. 2. Тройная рельефная диаграмма « ω —Mg—Ti», показывающая зависимость содержания в роговых обманках Ti от содержания Mg и величины ω . Условные обозначения 1—7—интервалы содержания Ti в атомных процентах.



Фиг. 3. Тройная рельефная диаграмма « ω —MgO—FeO», показывающая зависимость содержания в роговых обманках FeO от содержаний MgO и величины ω . Условные обозначения 1—8—интервалы содержаний FeO в весовых процентах.

На тройной диаграмме, построенной по титану (фиг. 1) видно, что роговые обманки, в которых содержание TiO_2 свыше 1%, группируются в дугообразной «возвышенности» с тремя вершинами. Одна вершина ог-

раничена разностями с содержанием MgO 10—14% ($\omega = 7,05—7,25 \text{ см}^3$), другая—с содержанием MgO 8—10% ($\omega = 6,87—6,97 \text{ см}^3$) и третья—с содержанием MgO 13—16% ($\omega = 6,92—6,98 \text{ см}^3$). Роговые обманки с содержанием MgO более 16% либо лишены титана, либо содержат его в количествах 0,1—0,4%.

График (фиг. 1) вскрывает интересное и ранее неизвестное двойственное поведение титана по отношению к тенденции структурного сжатия-расширения. Так, в горизонтальной части дуги, к которой приурочены роговые обманки, обогащенные TiO_2 , вхождение титана не сопровождается заметным изменением величины ω , и эти роговые обманки принадлежат к наиболее структурно сжатым разновидностям ($\omega = 6,97 \text{ см}^3$). В то же время накопление титана в роговых обманках в восходящей части дуги происходит при очень резком структурном расширении, а сами роговые обманки принадлежат к структурно расширенным разновидностям. Очевидно, что при одном и том же содержании MgO титан может накапливаться и в структурно сжатых (с относительно уменьшенными межатомными расстояниями), и в структурно расширенных (с увеличенными межатомными расстояниями) роговых обманках. Можно предположить, что положение титана в структурно сжатых и структурно расширенных разновидностях—различно; по-видимому, значительная часть титана в структурно сжатых роговых обманках входит в анионную группу.

Накопление Fe^{2+} в роговых обманках происходит при тенденции структурного расширения (фиг. 3). В то же время график свидетельствует, что при одной и той же магнезиальности роговых обманок железо может накапливаться и в структурно сжатых ($\omega < 7,0 \text{ см}^3$) и в структурно расширенных ($\omega > 7,0 \text{ см}^3$) разновидностях. Следовательно, ни содержания титана, ни содержания железа и магния сами по себе не могут свидетельствовать о таком важном параметре структуры роговых обманок, как межатомные расстояния. В целом графики (фиг. 1 и 3) указывают на существование двух структурно-плотностных групп роговых обманок, которые при равной титанистости и железистости обладают различными величинами межатомных расстояний: одна группа структурно сжатая ($\omega < 7,0 \text{ см}^3$), другая—структурно расширенная ($\omega > 7,0 \text{ см}^3$).

Представилось интересным сопоставить зависимость между составом роговых обманок и тенденцией структурного сжатия-расширения, выявленную предлагаемым методом, и аналогичными по смыслу исследованиями, но основанными на данных рентгеноструктурного анализа. Как уже отмечалось, такие сведения в целом не многочисленны и касаются лишь отдельных элементов. Для сопоставления были взяты результаты исследований А. П. Литвина и Л. Н. Никитиной [14]. Этими авторами на основании изучения 43 образцов роговых обманок установлено, что при равной степени железистости роговые обманки гранулитовой фации метаморфизма обладают отчетливо меньшим объемом элементарной ячейки, чем роговые обманки амфиболитовой фации. На этом осно-

вании авторы высказывают предположение о существовании двух структурных типов роговых обманок. Аналогичные выводы сделаны в работе А. П. Литвина и В. И. Орска [15]. Можно видеть, что результаты, полученные предложенным методом, с использованием просто рассчитываемой величины ω , не только полностью согласуются с данными точнейшего рентгеноструктурного анализа, но и дают несравненно более полную картину зависимости между структурной рыхлостью минерала и его составом.

Таким образом, предложенный метод графического изображения зависимости между триадами характеристик минералов, из которых одна является относительным показателем структурного состояния его (сжатия или расширения), а две другие—содержания пары элементов, позволяет наглядно представить одновременное влияние пары элементов на величину структурной рыхлости и выделить группировки внутри вида одновременно по этим трем характеристикам. Как отмечалось выше, подобные графики могут строиться с использованием не только весовых, но и атомных количеств.

Такие же графики составлены и для других элементов, входящих в состав роговых обманок (для кремния, алюминия, трехвалентного железа, кальция, натрия, калия, марганца). Сопоставление графиков (наложение их друг на друга) позволило перейти к решению следующей задачи—определению структурной рыхлости ω только по данным химического состава, когда удельный вес неизвестен, т. е. к определению структурно-плотностного типа роговой обманки по ее составу. Для этого нами сконструирована единая диаграмма с выделением полей существенных зависимостей между средним атомным объемом ω и MgO —с одной стороны, и всеми другими интересующими элементами—с другой. Построение ее таково.

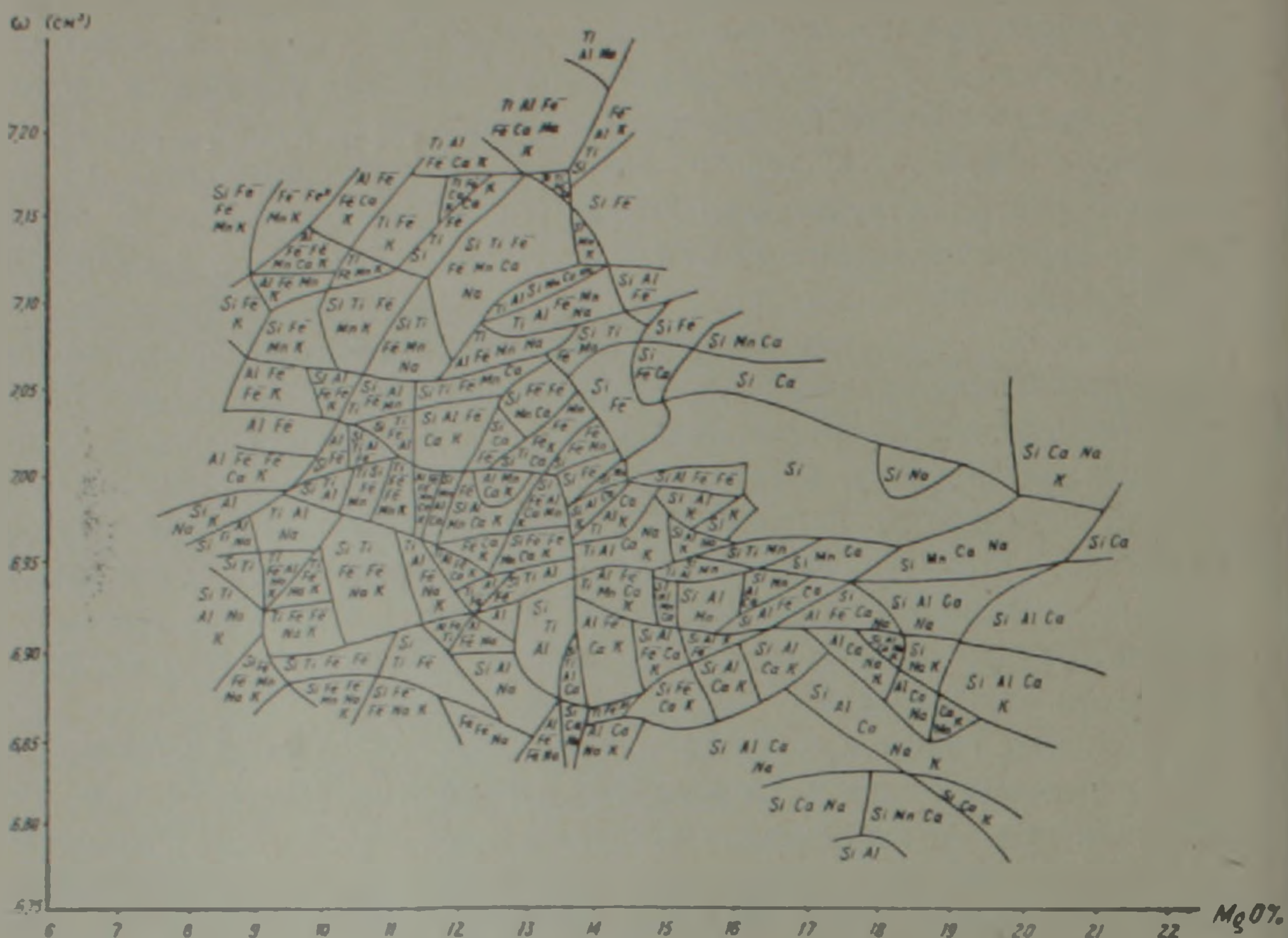
На кальку переносим координатные оси ω — MgO и с каждой из восьми диаграмм—наиболее характерные (как бы критические) линии равных содержаний, причем преимущественно те из них, которые делят поле каждой диаграммы на две примерно равные площади (табл. 1)¹.

Таблица 1

Критические значения содержаний элементов, принятые при построении суммарной диаграммы (фиг. 4)

№ п/п	Окислы	Критические значения содержаний, %	№ п/п	Окислы	Критические значения содержаний, %
1	SiO_2	≈ 42	6	MnO	$\geq 0,3$
2	TiO_2	$\approx 1,5$	7	CaO	≈ 12
3	Al_2O_3	≈ 12	8	Na_2O	≈ 2
4	Fe_2O_3	≈ 5	9	K_2O	≈ 1
5	FeO	≈ 10			

¹ Такие изолинии подразделяют роговые обманки на каждом из графиков на две группы по содержанию данного элемента. Группы не совпадают. Этой операцией добивается своеобразное квартование анализов.



Фиг. 4. Диаграмма группировок роговых обманок по структурно-плотностным характеристикам и составам.

Обозначим точками места пересечений двух и более изолиний, вынесенных на общую диаграмму с тройных, и по отрезкам близкого совпадения двух и более линий проведем средние линии. Используя эти средние линии и точки пересечений изолиний, разобьем всю площадь диаграммы на ряд многоугольников. Последовательно накладывая заготовку конечной диаграммы на первичные тройные диаграммы, выпишем внутрь многоугольников индексы тех элементов, содержания которых равны критическому или превышают его. Полученная таким образом конечная диаграмма является как бы суммарной, отдельные многоугольнички ее соответствуют роговым обманкам с содержанием одного, двух и более элементов больше выбранного критического (фиг. 4). Ряды индексов ни в одном из многоугольников не повторяются или же повторяются в единичных случаях. Последнее означает, что критические содержания одного или двух элементов могут быть подобраны более удачно. Конечная диаграмма используется для определения ω тех роговых обманок, для которых имеются химические анализы, но не определен удельный вес.

С этой целью на оси абсцисс графика (фиг. 4) отыскивается точка, соответствующая содержанию MgO анализа, и на отвечающей этой точке вертикали находится поле, удовлетворяющее набору элементов, содержание которых в анализе выше или равно критическому (табл. 1). Примерная величина ω снимается с оси ординат. Тот случай, когда на

вертикали отсутствует поле, в точности отвечающее набору критических элементов анализа, рассмотрен в примере 2.

Примеры. Возьмем два результата анализа роговых обманок (табл. 2), заимствованных из работ У. А. Дира и др. [5].

Таблица 2

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ω
1	43,18	—	10,01	6,97	14,48	0,29	9,48	11,20	2,16	1,30	6,87
2	42,11	2,76	10,05	2,82	15,14	0,24	11,48	11,34	1,01	1,43	7,13

В анализе № 1 выше критических величин содержатся SiO₂, Fe₂O₃, FeO, Na₂O и K₂O. Содержание MnO почти равно критическому. Поле на вертикали (фиг. 4) с содержанием MgO 9,48%, удовлетворяющее шести элементам, расположено внизу графика. Этому полю соответствует величина $\omega = 6,87—6,86$. Рассчитанная величина для данного анализа—6,87.

В анализе № 2, SiO₂, TiO₂, FeO, K₂O содержатся в количествах, превышающих критические. Вдоль вертикали графика (фиг. 4), соответствующей содержанию MgO 11,48%, отсутствует поле с указанным набором. Для определения ω этот ряд дополняем элементами, содержания которых наиболее близки к критическим. Таковым в данном анализе является CaO (11,34%). Поле, удовлетворяющее Si, Ti, Fe²⁺, K, Ca—пяти элементам, расположено в верхней части графика, но искомая точка, очевидно, находится не в самом поле Si, Ti, Fe²⁺, Ca, K, а на границе с полем Ti, Fe²⁺, K, в котором содержание CaO ниже критического. Этой точке отвечает на оси ординат величина $\omega = 7,13 \text{ см}^3$. Рассчитанная величина ω для приведенного анализа—7,13 см³.

Действенность графика (фиг. 4) проверялась девятнадцатью анализами роговых обманок, приведенными в работе А. Л. Литвина и В. И. Орса [15], вышедшей в свет уже после написания нашей статьи. В 13 случаях расчетная и определенная по графику ω отличались не более чем на 0,03 см³, по одному—на 0,05, 0,06 и 0,08 см³, в среднем по 15 анализам—на 0,025 см³. В 4 случаях определить величину ω оказалось невозможным ввиду отсутствия на графике подходящего набора элементов. Представляется, что пополнение графика 30—40 анализами сможет сделать его практически универсальным, позволяющим определять ω по химическим анализам со стабильной точностью 0,03 см³.

На приведенных примерах можно еще раз убедиться, что роговые обманки, одинаковые по такому важному петрохимическому параметру, как железистость, принадлежат к различным структурным типам.

Предложенный метод графического выражения зависимости между составом минералов и величинами их структурной рыхлости (среднего атомного объема) позволяет наглядно представить как частные преобразования химизма минералов, которым они подвержены при структурном сжатии-расширении, так и общие, касающиеся изменений

всей совокупности минералообразующих элементов, существенно и одновременно влияющих на структурную рыхлость. График (фиг. 4) может быть использован и для установления зависимости между каким-либо свойством минерала—показателем преломления, твердостью и т. д. как от величины ω , так и от состава.

По предложенной методике можно анализировать любые минералы.

ВСЕГЕИ

Поступила 20 XII.1971.

Մ. Ֆ. ԿՈՒՏՅՐԵՎԱ

ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ ՍՏՐՈԻԿՏՈՒՐԱՅԻՆ ՍԵՂՄՄԱՆ-ԼԱՅՆԱՑՄԱՆ ԵՎ ԿԱԶՄԻ ՄԻՋԵՎ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԳՐԱՖԻԿ ԱՐՏԱՀԱՅՏՄԱՆ ՄԵԹՈԴԸ (ԵՂՋՐԱԽԱՔԻ ՕՐԻՆԱԿՈՎ)

Ա մ փ ո փ ու մ

Միներալի կազմը կոռելացվում է նրա տարրական բջի ծավալի հետ: Որպես միներալի ստրուկտուրայի ծավալի հարաբերական ցուցիչ կարելի է օգտագործել նրա միջին ատոմային ծավալը ω (հարաբերական ստրուկտուրային փխրունությունը ըստ Ն. Զ. Եվզիկայի):

Հոդվածում դիտվում է ω -ի և եղջրախաբի կազմի (72 անալիզ) միջև եղած կախվածության գրաֆիկ արտահայտման մեթոդը: Առաջարկված մեթոդը թույլ է տալիս փոփոխական կազմ ունեցող միներալների խմբերի համար, շրջանցելով ռենտգենոսկոպիան, տեսակարար կշռի և քիմիական կազմի տվյալներով նշել ստրուկտուրային խտության՝ համեմատաբար սեղմված կամ համեմատաբար լայնացած տարբերակները:

Այդպիսի գրաֆիկների կառուցումը հնարավորություն է ընձեռնում որոշել միներալների ստրուկտուրա-խտացվածության խումբը միայն քիմիական անալիզների տվյալներով: Նման գրաֆիկ կառուցված է հորնթլենդի խմբի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бадалов С. Т. Об одной из причин вертикальной зональности элементов в эндогенных рудных месторождениях (на примере Карамазара). Геохимия, № 4, 1968.
2. Берч Ф. Некоторые геофизические приложения исследований при высоких давлениях. В кн.: «Твердые тела под высоким давлением». «Мир», М., 1966.
3. Галдин Н. Е. О плотности и упругих параметрах окислов и силикатов при высоких давлениях. Геохимия, № 1, 1969.
4. Галдин Н. Е. О физических свойствах окислов и силикатов при высоких давлениях.
5. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Изд. ИЛ, 1965.
6. Евзикова Н. З. О структурных плотностях минералов. Минералог. сб. Львов. ун-та, т. 20, вып. 3, 1966.

7. Евзикова Н. З. К вопросу о поведении земного вещества при сверхвысоком давлении. В кн.: «Давления и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы» (Материалы к совещанию 13—17 октября 1969 г.). Изд. ЛНТГО, Л., 1969.
8. Евзикова Н. З., Ициксон Г. В. Структурная плотность решетки как показатель условий минералообразования. ЗВМО, ч 98, вып. 2, 1969.
9. Ициксон Г. В. Связь между характером геодинамических напряжений и металлогенической специализацией рудоносных структур. В кн.: «Давления и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы» (Материалы к совещанию 13—17 октября 1969 г.). Изд. ЛНТГО, Л., 1969.
10. Ициксон Г. В. Кристаллохимическое фракционирование калия и натрия в метаморфических процессах и его металлогеническое значение. В кн.: «Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование». «Наука», 1970.
11. Ициксон Г. В., Кутырева М. Ф. Зависимость между относительной структурной рыхлостью роговых обманок и их составом. ДАН СССР, т. 195, № 6, 1970.
12. Ициксон Г. В., Кутырева М. Ф. Скачки структурного расширения в ортоклазах и их роль в накоплении калия, рубидия и цезия. ДАН СССР, т. 197, № 6, 1971.
13. Кухаренко А. А., Орлова М. П. и др. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского п-ва и Северной Карелии. Л., 1965.
14. Литвин А. П., Никитина Л. П. Кристаллические структуры обыкновенных роговых обманок метаморфических пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. В кн.: «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы» (Материалы к совещ. 13—17 октября 1969 г.). Изд. ЛНТГО, Л., 1969.
15. Литвин А. Л., Орса В. И. Параметры элементарной ячейки роговых обманок из метаморфических пород некоторых районов Украинского щита. В кн.: «Конституция и свойства минералов», № 4, Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.
16. Резников А. П., Родзянко Н. Г. Пироксены Тырныаузского месторождения (Северный Кавказ). ЗВМО, ч 96, вып. 5, 1967.
17. Berch F. Composition of the earth's mantle, Geophys. J., 4, 1961.
18. Doelter C. Handbuch der mineralchemie, 7, № 2, 1964.