

Г. В. ИЦИКСОН, М. Ф. КУТЫРЕВА

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРНОЙ РЫХЛОСТЬЮ РОГОВЫХ ОБМАНКОВ И ИХ СОСТАВОМ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 17 XII 1969)

Общезвестно, что состав кристалла, плотность и параметры его элементарной ячейки взаимозависимы. Для минералов многокомпонентного и резко переменного состава эта зависимость сложна и не всегда поддается расшифровке. Кроме того, для таких сопоставлений необходим не только химический анализ, но и рентгенооскопия минерала. Совокупность подобных сведений о минералах есть не всегда. В связи с этим привлекают к себе внимание структурно-плотностные константы минералов, предложенные Н. З. Евзиковой⁽¹⁾ — в особенности легко рассчитываемая относительная структурная рыхлость решеток ω , характеризующая объем, приходящийся в среднем на одну структурную частицу. Величина $\omega = M/dn$, где M — молекулярный вес минерала, или сумма весовых содержаний (%) в химическом анализе, d — удельный вес, n — число единиц в формуле минерала (атомные количества в химическом анализе), за исключением водорода: $(OH)^-$, $(H_2O)^+$ и H_2O учитываются как одна частица. Рассмотрена связь ω с параметрами элементарной ячейки. В дальнейшем было установлено, что возможность вхождения в решетку или удаление из нее того или иного элемента находится в зависимости от направленности в изменении величин ω , т. е. от структурного сжатия ($\omega_0 > \omega_1 > \dots > \omega_n$) или растяжения ($\omega_0 < \omega_1 < \dots < \omega_n$) решеток в процессе минералообразования в условиях вполне открытых природных систем⁽²⁾. При этом было обращено внимание на большую чувствительность ω к малейшим изменениям химического состава минерала. В аналогичном плане эффект структурного уплотнения использован в других работах^(3, 4). Величина ω позволяет также судить о точности химического анализа и удельного веса. Значительные отклонения ω от значений, присущих данному минералу, указывают, что в химическом анализе или в определении удельного веса допущена ошибка или же исследуемый кристалл очень дефектен.

В данной статье впервые приводится корреляция связей между величинами ω и составом минералов на примере роговых обманок.

Возможность нахождения в решетках роговых обманок того или иного петрогенного элемента предопределяет потенциальную возможность нахождения и его геохимически родственного рудного аналога. В частности, на основании закономерностей распределения олова в биотитах, сфенах и роговых обманках установлено, что в решетку роговых обманок олово входит совместно с титаном и трехвалентным железом⁽⁵⁻¹¹⁾, в свою очередь изоморфно связанных друг с другом⁽¹²⁾. Представилось интересным проследить динамику поведения петрогенных кондукторов олова — титана и трехвалентного железа — в роговых обманках, во-первых, в зависимости от направленности в изменении величины ω , во-вторых, в зависимости от соотношения остальных петрогенных элементов. С этой целью авторами рассчитаны величины ω для 70 образцов роговых обманок (обыкновенные роговые обманки, паргаситы, эдениты, чермакиты, феррогастингситы). Использованы анализы из работ⁽¹³⁻¹⁶⁾. Для выяснения устойчивости корреляции каждого элемента с величиной ω и корреляции между элементами

рассчитывались парные коэффициенты корреляции r . Расчеты проводились на электронно-вычислительной машине БЭСМ-2 методом Ю. К. Буркова (17); программа составлена З. В. Агукиной. Сравнение результатов корреляции по весовому процентному содержанию окислов и атомным количествам показало их идентичность, и для упрощения расчет проводился по весовому содержанию окислов (%). Результаты расчетов отображены в матрицах (табл. 2) и графиках (рис. 1). Для примера приведены величины ω некоторых роговых обманок (табл. 1).

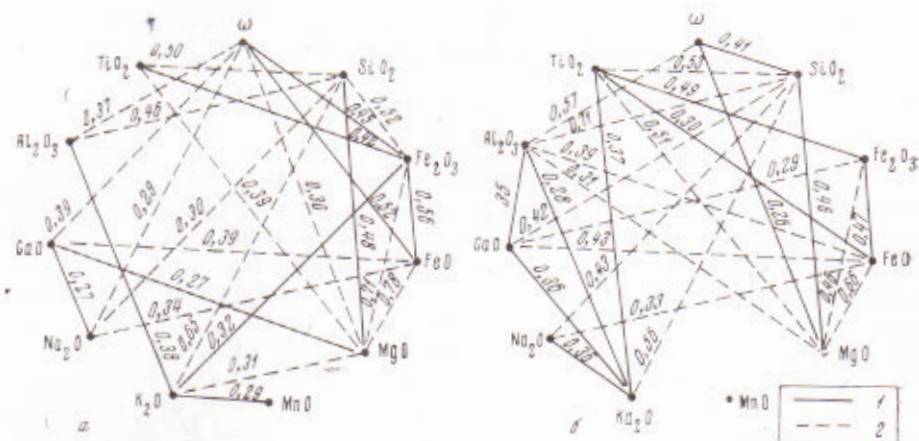


Рис. 1. Значимые коэффициенты корреляции между величинами ω и составом роговых обманок; 1 — положительные коэффициенты, 2 — отрицательные. а — к табл. 2, II; б — к табл. 2, III

Можно видеть, что величина ω положительно коррелирует с Fe^{3+} и Fe^{2+} и отрицательно — с Mg и Al. В целом же корреляция в общей матрице (табл. 2, I) оказалась сложной. Для повышения значимости корреляции между величиной ω и некоторыми элементами были выбраны две группы роговых обманок по 35 анализов в каждой (табл. 2, II, III и рис. 1).

В роговых обманках, относительно обогащенных CaO (более 12%), ω положительно коррелирует с железом и отрицательно с Mg, Ca, Al и Na.

Таблица 1

Роговые обманки						Паргаситы-Феррогастингситы			Керсититы		
№ ан. по т. 40	mg	ω	№ ан. по т. 40	mg	ω	№ ан. по т. 43	mg	ω	№ ан. по т. 50	mg	ω
1	99,1	6,59	11	69,2	7,13	1	94,2	6,98	1	73,5	6,60
3	88,1	7,24	12	68,2	6,94	3	87,2	6,78	2	70,5	7,00
4	83,8	6,87	13	67,1	7,03	4	85,3	6,95	3	64,6	7,08
5	80,6	6,79	15	64,8	7,06	6	80,7	6,97	5	62,9	6,98
6	77,5	6,98	21	60,3	7,02	8	73,3	6,98	6	62,7	6,88
7	77,5	6,94	22	59,2	7,04	10	71,0	6,85	8	60,7	7,01
8	74,2	6,98	26	53,2	7,13	11	69,3	7,27			
9	72,0	7,05				12	63,7	7,90			

Величины ω роговых обманок (расчет по химическим анализам в табл. 40, 43, 50 из работы (12)); mg — магнезиальность.

Это значит, что тенденция структурного растяжения ($\omega_0 < \omega_n$) благоприятствует вхождению в роговые обманки железа и ведет к удалению Mg, Ca, Na и Al.

Интересно взаимоотношение содержания Ca и величины ω . Так, например, в плагиоклазах возрастание количества Ca ведет к увеличению ω от 7,75 в альбите до 7,79 в анортите, и при структурном сжатии кальций по-

кидает решетку (³), рис. 1). В рассматриваемой же группе роговых обманок картина обратная: Ca сжимает решетку и, в свою очередь, положительно коррелирует с элементами, уменьшающими величину ω , Na и Mg и отрицательно — с Fe^{2+} , увеличивающим ω . Очевидно, в такой ассоциации элементов вхождению Ca в решетку роговых обманок должна способствовать тенденция увеличения содержания Mg и удаления Fe^{2+} . В роговых обманках, обогащенных MgO, положительная связь Ca — Mg становится незначимой, но усиливается отрицательная корреляция Ca — Fe^{2+} (табл. 2, III, рис. 16).

Таблица 2

Коэффициенты корреляции между относительной структурной рыхлостью ω и составом роговых обманок

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
ω	+0,07	+0,15	-0,44	+0,26	+0,37	+0,19	-0,24	+0,01	-0,13	-0,03
SiO ₂		-0,42	-0,39	-0,36	-0,24	-0,27	+0,52	-0,16	-0,30	-0,85
TiO ₂			+0,13	+0,32	+0,25	-0,02	-0,34	-0,01	+0,36	+0,14
Al ₂ O ₃				-0,18	-0,36	+0,02	-0,08	+0,08	+0,06	+0,02
Fe ₂ O ₃					+0,45	+0,11	-0,55	-0,16	+0,03	+0,26
FeO						-0,19	-0,77	-0,37	-0,08	-0,20
MnO							-0,07	+0,23	-0,05	+0,19
MgO								+0,31	+0,07	-0,31
CaO									+0,15	+0,13
Na ₂ O										+0,18
I 95% зона значимости для 70 анализов $\geq 0,19$ (*)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
ω	+0,14	+0,09	-0,37	+0,45	+0,52	+0,03	-0,30	-0,39	-0,29	-0,05
SiO ₂		-0,50	-0,46	-0,52	+0,02	-0,27	+0,48	-0,24	-0,30	-0,96
TiO ₂			+0,20	+0,42	+0,15	-0,15	-0,39	+0,21	+0,26	+0,18
Al ₂ O ₃				-0,16	-0,10	+0,12	+0,26	+0,01	+0,01	+0,38
Fe ₂ O ₃					+0,56	+0,12	-0,71	-0,20	-0,01	+0,32
FeO						-0,22	-0,78	-0,39	-0,34	-0,03
MnO							-0,14	-0,12	-0,15	+0,29
MgO								+0,27	+0,26	-0,31
CaO									+0,27	+0,04
Na ₂ O										+0,14
II 95% зона значимости для 35 анализов $\geq 0,27$ (*)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
ω	+0,41	-0,08	-0,57	+0,01	+0,21	-0,03	+0,26	-0,12	-0,45	-0,10
SiO ₂		-0,53	-0,71	-0,27	+0,10	-0,13	+0,16	-0,42	-0,43	-0,96
TiO ₂			+0,09	+0,49	+0,30	-0,03	-0,51	+0,07	+0,19	+0,37
Al ₂ O ₃				-0,22	-0,39	-0,02	-0,31	+0,35	+0,19	+0,28
Fe ₂ O ₃					+0,47	-0,01	-0,46	-0,29	-0,03	+0,20
FeO						-0,20	-0,66	-0,43	-0,33	-0,11
MnO							+0,09	+0,01	+0,19	-0,13
MgO								+0,19	+0,08	-0,19
CaO									+0,22	+0,36
Na ₂ O										+0,36
III 95% зона значимости для 35 анализов $\geq 0,27$ (*)										

Примечание. I — общая матрица (70 анализов без выборок); II — роговые обманки с содержанием CaO $> 12\%$ (35 анализов); III — роговые обманки с содержанием Mg $> 16\%$ (35 анализов).

В роговых обманках, содержащих MgO более 16%, устанавливается отрицательная корреляция Mg — Al, незаметная в общей матрице, а также неожиданно обнаруживается положительная корреляция Mg — ω . Это кажется странным, так как все существенно магнезиальные разновидности роговых обманок характеризуются уменьшением величин ω (см. табл. 1). Однако дополнительная корреляция, проведенная на ряде анализов (без машины) также показала, что для роговых обманок, содержащих более 16—18% MgO, при низком содержании железа намечается четкая положительная корреляция ω — Mg и отрицательная ω — Al и Mg — Al, а связь ω — Fe становится незначимой. Очевидно, что в такой ассоциации магний стано-

вится относительным разуплотнителем решетки и конкурентом алюминия. В целом же величина ω этой группы роговых обманок меньше, чем у остальных.

Si во всех группировках обнаруживает отрицательную корреляцию с Ti, Al, Na и K и положительную — только с Mg.

Непосредственное влияние Ti на структурную плотность решетки роговых обманок как будто невелико, и корреляция между титаном и ω незначима. О поведении Ti при изменении ω можно судить по его связям с другими элементами. В обеих выборках (табл. 2, II, III и рис. 1) корреляция Ti — Fe³⁺ положительна и Ti — Mg отрицательна. Такой вид корреляции означает, что для вхождения Ti в решетку роговых обманок, так же как и для Fe, благоприятна тенденция структурного растяжения. Косвенным подтверждением этому служат величины ω керсутитов (табл. 2), характеризующихся относительно разуплотненными решетками ($\omega \approx 7$).

Можно заключить, что условия минералообразования, обеспечивающие тенденцию структурного растяжения решеток ($\omega_0 < \omega_1 < \dots < \omega_n$), способствуют вхождению в решетки роговых обманок титана и Fe³⁺ и благоприятны для вхождения в решетки роговых обманок олова; в таких же условиях, по-видимому, должна возрастать емкость роговых обманок в отношении Ti и Ni. При структурном сжатии ($\omega_0 > \omega_1 > \dots > \omega_n$) Ti, так же как и Fe³⁺, должен покидать решетку роговых обманок, и емкость роговых обманок по отношению к Sn снижается.

Установление четкой корреляции между величиной ω минералов и их составом позволяет предсказать тенденцию в концентрации и рассеянии рудных элементов в зависимости от направленности в изменении величин ω . Такая корреляция в дальнейшем может быть использована для целей металлогенического анализа.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
10 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. З. Евзиков, Мин. сборн. Львовск. ун-ва, 20, № 3 (1966). ² Н. З. Евзикова, Г. В. Ицкисон, Зап. Всесоюз. мин. общ., 2 сер., 98, № 2 (1969). ³ С. Т. Бадалов, Геохимия, № 4 (1968). ⁴ Н. Е. Галдин, Геохимия, № 1 (1969). ⁵ В. Л. Барсуков, Л. И. Павленко, ДАН, 109, № 3 (1956). ⁶ В. Л. Барсуков, Геохимия, № 1 (1957). ⁷ В. Л. Барсуков, Проблемы геохимии, 1965. ⁸ Е. Б. Знаменский, Э. И. Пономарев, В. А. Легейдо, Геохимия изверженных горных пород, 1964. ⁹ З. И. Петрова, В. А. Легейдо, Геохимия, № 4 (1965). ¹⁰ Л. В. Таусон, Геохимия редких элементов в гранитоидах, 1961. ¹¹ Л. В. Таусон, Физико-химические условия магматизма и метасоматоза, 1964. ¹² В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949. ¹³ У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, 2, 1965. ¹⁴ А. А. Кухаренко, М. П. Орлова и др., Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии, 1965. ¹⁵ А. П. Резников, Н. Г. Родзянко, Зап. Всесоюз. мин. общ., 2 сер., 96, № 5 (1967). ¹⁶ C. Doelter, Handb. der Mineralchemie, 7, № 2 (1914). ¹⁷ Ю. К. Бурков, Л. И. Боровиков, Доклады советских геологов, XXIII сессия, проблема 8, 1968. ¹⁸ Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов, Таблицы математической статистики, 1965.