

А. Л. КОСОЙ, В. М. ШЕМЯКИН

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РОМБИЧЕСКИХ ПИРОКСЕНОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 4 XI 1970)

Вопросам связи химического состава ромбических пироксенов с их параметрами элементарной ячейки и оптическими свойствами посвящен ряд работ (¹⁻⁷), однако содержащихся в них данных недостаточно для уверенного определения химического состава гиперстенов, который может быть достаточно полно охарактеризован содержанием Fe, Al и Ca. Здесь мы попытались выработать приемы определения химического состава на основе измерения показателей преломления и параметров ячейки.

Сравнение химического состава и показателей преломления ромбических пироксенов выполнялось для 61 химически проанализированного образца из глубинных метаморфических и магматических пород методом наименьших квадратов. Установлено, что в изоморфном ряду $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ показатели преломления увеличиваются на $0,065 \pm 0,002$ для N_g и на $0,060 \pm 0,002$ для N_p на 1 атом Fe + Mn в кристаллохимической формуле, рассчитанной на 6 O. Изоморфизм $\text{MgSi} \rightarrow \text{AlAl}$ приводит к увеличению показателей преломления на $0,050 \pm 0,014$ для N_g и на $0,068 \pm 0,016$ для N_p на 1 атом AlAl. Изоморфизм $\text{MgSi} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{Al}$, по-видимому, не меняет заметно показателей преломления, так как если определять минал $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{\text{IV}}$ по разности $\text{Al}_{\text{IV}} - \text{Al}_{\text{VI}}$, то получаются небольшие положительные коэффициенты, а если его же определять по содержанию в химическом анализе Fe^{3+} , то получаются небольшие отрицательные коэффициенты. Для изоморфного замещения $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ коэффициенты невелики и определяются с большими погрешностями: $N_g = +0,010 \pm 0,010$; $N_p = +0,005 \pm 0,012$, — что, вероятно, связано с тем, что большая часть Ca, определенного химически в гиперстенах из глубинных пород, не входит в решетку минерала (^{7, 8}), а присутствует в виде механических примесей. Учитывая низкое общее содержание Ca в ромбических пироксенах из глубинных пород и неопределенность в том, какая его часть входит в виде твердого раствора, в дальнейшем мы характеризуем химический состав гиперстенов из глубинных пород только содержанием Fe и Al.

Возможная нелинейность зависимости показателей преломления от состава в ряду $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ изучалась при введении в подсчеты квадрата содержания Fe. Отклонения от линейности при этом выражаются следующими числами: $-0,002 \pm 0,004$ для N_g и $-0,005 \pm 0,005$ для N_p на 1 атом Fe. Все 61 образец ромбических пироксенов были разделены на две группы по содержанию $(\text{Fe} + \text{Mn})$, при $(\text{Fe} + \text{Mn}) < 1$ коэффициенты для изоморфного замещения $\text{Mg} \rightarrow \text{Fe}$ $N_g = +0,067 \pm 0,003$, $N_p = +0,062 \pm 0,004$, а для группы с $(\text{Fe} + \text{Mn}) > 1$ $N_g = +0,064 \pm 0,005$, $N_p = +0,057 \pm 0,005$. Полученные данные не доказывают нелинейности зависимости N_g и N_p от состава в твердом растворе $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, тем не менее ее можно допустить, учитывая зависимость параметров элементарной ячейки от состава в виде двух прямолинейных отрезков с изломом при $\text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 1$ (^{1, 8, 9}), подтвержденную нами. Зависимость показателей преломления от состава в твердом растворе $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ показана на рис. 1, где для каждого образца учтено влияние Al и Ca на показатели преломления.

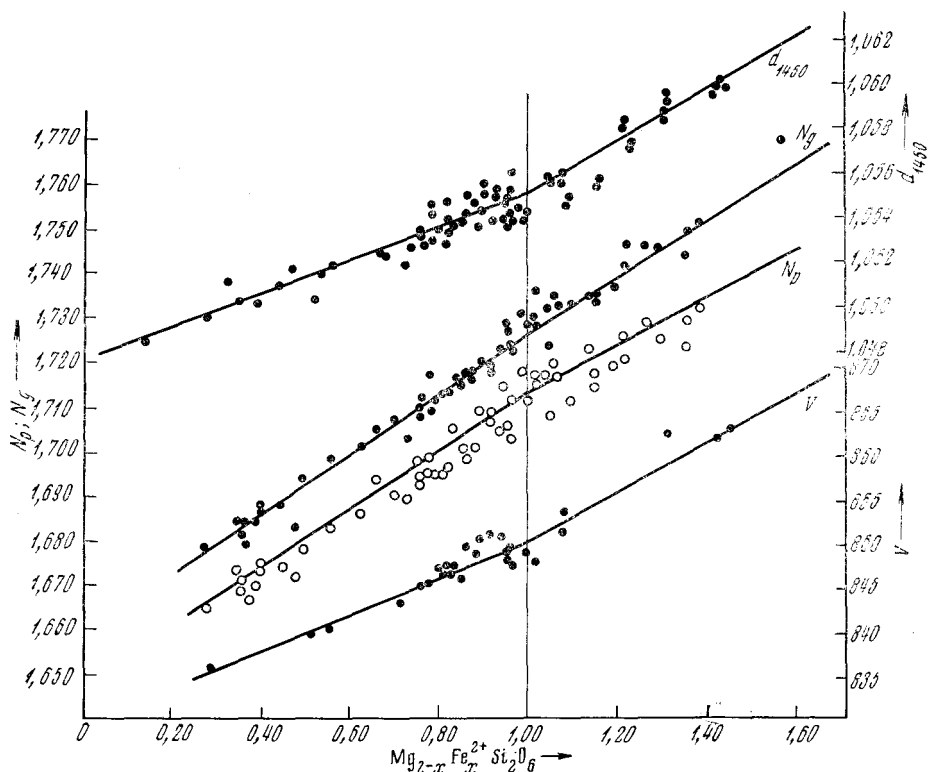


Рис. 1. Зависимость показателей преломления N_g и N_p , объема элементарной ячейки V и межплоскостного расстояния d_{1450} от соотношения количества Fe и Mg в ромбических пироксенах (природные твердые растворы $Mg_{2-x}Fe_x^{2+}Si_2O_6$). Точки нанесены с учетом влияния на эти свойства переменных содержания Al и Ca

Показатели преломления и параметры ячейки были определены для 50 химически проанализированных образцов ромбических пироксенов. Параметры a , b , c вычислялись методом наименьших квадратов после измерения 7 пиков гиперстенов (ДРОН-1, $Fe K_{\alpha}$, 35 кв, 10 ма, сканирование за 100 сек. через $0,05^\circ 2\theta$) с индексами 962; 381; 1260; 1450; 1333; 1204; 1433, показанных на рис. 2. Связь размеров ячейки гиперстенов с их химизмом подробно будет рассмотрена в другом месте, здесь же использованы результаты, имеющие значение для определения состава.

Первый предлагаемый прием определения состава гиперстена состоит в вычислении содержаний Fe и Al из величин a , b , c , N_g и N_p . Результаты вычислений регрессионных соотношений между этими свойствами и химическим составом могут быть выражены в виде уравнений:

$$\begin{aligned} a &= a_{cp} + K_{1a}(Fe - Fe_{cp}) + K_{2a}(Al - Al_{cp}), \\ b &= b_{cp} + K_{1b}(Fe - Fe_{cp}) + K_{2b}(Al - Al_{cp}), \\ c &= c_{cp} + K_{1c}(Fe - Fe_{cp}) + K_{2c}(Al - Al_{cp}), \\ N_g &= N_{g\,cp} + K_{1N_g}(Fe - Fe_{cp}) + K_{2N_g}(Al - Al_{cp}), \\ N_p &= N_{p\,cp} + K_{1N_p}(Fe - Fe_{cp}) + K_{2N_p}(Al - Al_{cp}), \end{aligned} \quad (1)$$

где коэффициенты K вычислены методом наименьших квадратов при определении регрессионных соотношений. Этот набор уравнений можно теперь рассматривать для каждого образца как систему, в которой неизвестным являются содержания Fe и Al в данном образце. Решая эту систему относительно Fe и Al методом наименьших квадратов, получаем химический состав образца, наилучшим образом соответствующий его физическим свойствам.

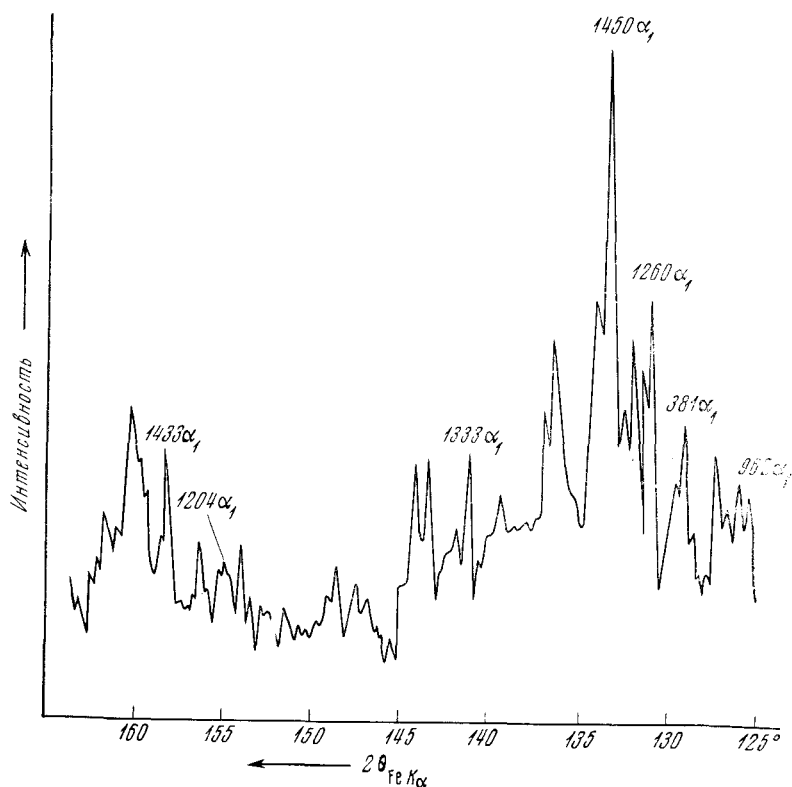


Рис. 2. Дифрактограмма ромбического пироксена в области углов 2θ 125—165°

вам. В связи с изломом в зависимости физических свойств от содержания Fe формулы для вычисления Fe и Al по a , b , c , N_g , N_p получены раздельно для двух групп образцов:

$$\text{Fe} < 1 \begin{cases} \text{Al} = 0,108 - 3,27(a - 18,292) - 1,28(b - 8,889) - \\ 3,45(c - 5,216) + 3,61(N_g - 1,723) + 4,66(N_p - 1,707), \\ \text{Fe} + \text{Mn} = 0,866 + 1,83(a - 18,292) + 0,26(b - 8,889) + \\ + 5,39(c - 5,216) + 4,49(N_g - 1,723) + 5,00(N_p - 1,707); \end{cases} \quad (7)$$

$$\text{Fe} > 1 \begin{cases} \text{Al} = 0,108 - 1,75(a - 18,292) - 1,07(b - 8,889) - \\ 4,56(c - 5,216) + 3,47(N_g - 1,723) + 5,62(N_p - 1,707), \\ \text{Fe} + \text{Mn} = 0,866 + 1,07(a - 18,292) + 0,41(b - 8,889) + \\ + 3,84(c - 5,216) + 4,87(N_g - 1,723) + 6,01(N_p - 1,707). \end{cases} \quad (3)$$

при использовании этих формул содержания Fe и Al в виде коэффициентов кристаллохимических формул могут быть определены с погрешностью около 0,05. С несколько большей погрешностью возможно и более простое, графическое определение состава гиперстенов из глубинных пород. Изоморфизм $\text{Mg} \rightarrow \text{Fe}$ приводит к увеличению как параметров ячейки, так и показателей преломления, тогда как изоморфизм $\text{MgSi} \rightarrow \text{AlAl}$ уменьшает параметры и увеличивает показатели преломления. В связи с этим, если определить количество Fe по графикам для параметров ячейки и показателей преломления в изоморфной серии $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, то различия в содержании Fe, определенном по этим зависимостям, является мерой содержания Al в данном образце.

На рис. 1 помимо графиков для N_g и N_p приведены графики для объема элементарной ячейки V и межплоскостного расстояния d_{1450} , которое может

быть точно измерено, так как соответствующая линия имеет большую интенсивность и располагается для Fe K_α под углом θ около 67° .

Если определены показатели преломления и объем элементарной ячейки, то получаем следующие соотношения для определения Fe и Al по графикам рис. 1:

$$\text{Fe} < 1 \begin{cases} \frac{N_g + N_p}{2} = k_1 + 0,064(\text{Fe} + \text{Mn}) + 0,038 \text{ Al}, \\ V = k_2 + 21,5(\text{Fe} + \text{Mn}) - 30,1 \text{ Al}; \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{Fe} > 1 \begin{cases} \frac{N_g + N_p}{2} = k_1 + 0,060(\text{Fe} + \text{Mn}) + 0,036 \text{ Al}, \\ V = k_2 + 26,4(\text{Fe} + \text{Mn}) - 33,7 \text{ Al}, \end{cases} \quad (5)$$

отсюда

$$\text{Fe} < 1 \begin{cases} \text{Fe}_N = (\text{Fe} + \text{Mn}) + 0,59 \text{ Al}, \\ \text{Fe}_V = (\text{Fe} + \text{Mn}) - 1,40 \text{ Al}; \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Fe} > 1 \begin{cases} \text{Fe}_N = (\text{Fe} + \text{Mn}) + 0,60 \text{ Al}, \\ \text{Fe}_V = (\text{Fe} + \text{Mn}) - 1,28 \text{ Al}. \end{cases} \quad (7)$$

Химические компоненты выражены в виде коэффициентов кристаллохимических формул в пересчете на 6 O. Fe_N , Fe_V , Fe_d — содержания Fe + Mn, определенные по графикам рис. 1 для показателей преломления, объема элементарной ячейки и межплоскостного расстояния d_{1450} , соответственно.

$$\text{Fe} < 1 \begin{cases} \text{Al} = \frac{\text{Fe}_N - \text{Fe}_V}{1,99}, \\ \text{Fe} + \text{Mn} = \text{Fe}_N - 0,59 \text{ Al}; \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{Fe} > 1 \begin{cases} \text{Al} = \frac{\text{Fe}_N - \text{Fe}_V}{1,88}, \\ \text{Fe} + \text{Mn} = \text{Fe}_N - 0,60 \text{ Al}; \end{cases} \quad (9)$$

Аналогично, если известны показатели преломления и межплоскостное расстояние d_{1450} Fe и Al определяются по графикам рис. 1.

Например, гиперстен из обр. № 347 Л. А. Прияткиной из гранулитов Лапландии: $a = 18,238$, $b = 8,786$, $c = 5,198$, $V = 832,9$, $N_g = 1,714$, $N_p = 1,700$, $d_{1450} = 1,0464$ при определении по формулам (2): $\text{Fe} + \text{Mn} = 0,57$, $\text{Al} = 0,41$; по формулам (8): $\text{Fe} + \text{Mn} = 0,62$, $\text{Al} = 0,31$; по аналогичным формулам для d_{1450} : $\text{Fe} + \text{Mn} = 0,54$, $\text{Al} = 0,45$; а по данным химического анализа: $\text{Fe} + \text{Mn} = 0,53$, $\text{Al} = 0,38$. Этот пример достаточно хорошо отражает погрешности при определении химического состава по размерам элементарной ячейки или межплоскостным расстояниям и показателям преломления.

Институт геологии и геохронологии докембрия
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
30 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Ramberg, G. De Vore, J. Geol., **59**, 193 (1951). ² H. H. Hess, Am. J. Sci., Bowen vol., **173** (1952). ³ H. Kuno, Am. Mineral., **39**, 30 (1954). ⁴ R. A. Howie, Min. Soc. Am. Spec. Pap., **1**, 213 (1963). ⁵ F. Hori, Min. J. (Japan), **1**, 359 (1956). ⁶ A. Henriques, Arkiv Min. Geol., **2**, 385 (1958). ⁷ J. V. Smith, D. A. Stephenson et al., Min. Mag., **37**, 90 (1969). ⁸ R. A. Howie, J. V. Smith, J. Geol., **74**, 4 (1966). ⁹ Matsui Yoshito, Yasuhiko Syono et al., Geochem. J., **2**, 261 (1968).