

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Розрахунок формул мінералів
методичні вказівки до лабораторних занять з
курсу «Методи мінералогічних досліджень»

Львів 2014

Розрахунок формул мінералів: методичні вказівки до лабораторних занять з курсу «Методи мінералогічних досліджень» для студентів ОКР «Бакалавр» напряму 6.040103 – геологія /укл.: С.М. Бекеша, Н.Т. Білик. – Львівський національний університет імені Івана Франка, 2014. – 28 с.

Укладачі: канд. геол.-мін. наук, доцент *С.М. Бекеша*
асистент *Н.Т. Білик*

Рецензент: канд. геол.-мін. наук, доцент *В.Б. Степанов*
(Львівський національний університет імені Івана Франка)

Відповідальний за випуск: зав. кафедри мінералогії, доцент
Л.З. Скакун.

Редактор: *Лариса Сідлович*

Відповідальний за друк: *Олена Старунько*

Затверджено
на засіданні Вченої ради
геологічного факультету
(протокол №5/10 від 29.10.2013 р.)

ПЕРЕДМОВА

Дослідження хімічного складу мінералів здійснюється як традиційним хімічним способом, так і різними експресними методами визначення елементів. Результати цих аналізів виражаються у вигляді масових відсотків оксидів, які складають мінерал. Слід розуміти, що мінерали не є простою сукупністю оксидів, які отримуємо в результаті хімічного аналізу, і в їхній хімічний склад у явній формі ці оксиди не входять.

Якщо для чистих хімічних сполук склад, виражений у масових відсотках оксидів, є цілком певною величиною, котра дає повну характеристику даної сполуки, то з мінералами справа трохи інакша. Річ у тім, що хімічний склад більшості породотвірних мінералів може коливатися в широких межах, відображаючи зміни умов мінералоутворення. Одні елементи в мінералах заміщуються іншими з утворенням часто неперервних рядів змінного складу з поступовим переходом від одного крайнього члена до іншого. Для породотвірних мінералів, у яких спостерігається широкий розвиток ізоморфних заміщень, вмісти масових відсотків оксидів коливаються в широких межах і зовсім не можуть однозначно характеризувати даний взірець мінералу, бо не дають можливості встановлювати кількісне співвідношення атомів елементів, які входять до складу кристалічної ґратки.

Головною характеристикою мінералу є його хімічна формула, яка визначає кристалохімічну структуру мінералу, приналежність до певного мінерального виду і його хімічний склад.

На відміну від мінливого (від взірця до взірця) масового відсоткового складу, тип формули мінералу є величиною постійною. Для кожного окремого взірця формула має свій, відмінний від інших взірців, склад елементів, але не змінює свого типу і є, по суті, результатом кількісного хімічного аналізу, вираженого не у масових, а в атомних відношеннях.

Отже, слід пам'ятати, що результати аналізу мінералу, виражені у масових відсотках оксидів, не відображають найголовнішого, що повинен дати кількісний хімічний аналіз мінералу – не дають хімічного складу, вираженого певною хімічною формулою, яка відображає кількісне співвідношення атомів елементів, які входять до складу кристалічної ґратки. Тому однією з першочергових задач під час дослідження хімічного складу мінералів є вивід хімічної формули з отриманих даних аналізу.

Хімічний склад і формули мінералів

У природних хімічних процесах або у штучних реакціях хімічні елементи вступають між собою у взаємодію відповідно до кількісного співвідношення найпростіших структурних одиниць (атомів або молекул), що беруть участь в реакції та входять до складу її кінцевих продуктів. Вони реагують між собою згідно із законом кратності чисел атомів і молекул, але не кратності їхніх мас. Це основне поняття сучасної хімії знайшло місце і в геологічних науках, де безпосередні результати хімічних аналізів уже давно перераховують на інші параметри з метою отримання цифр кількісного співвідношення атомів у різних об'єктах досліджень. В геохімії це кларки, в петрографії – петрохімічні характеристики гірських порід, у мінералогії – формули мінералів.

Різновиди формул мінералів: емпірична, кристалохімічна (структурна). Емпірична формула дає набір елементів. Наприклад, емпірична формула енстатиту – $MgSiO_3$, на $1 Mg : 1 SiO_3$; кристалохімічна (структурна) формула відображає особливості кристалічної структури – $Mg_2[Si_2O_6]$. Емпіричною формулою складу Al_2SiO_5 представлені мінерали групи кіаніту (кіаніт, андалузит, силіманіт). Кристалохімічні (структурні) формули мінералів цієї групи такі: кіаніт – $Al^{VI}_2O[SiO_4]$, увесь алюміній заселяє октаедричні позиції; андалузит – $Al^{VI}Al^VO[SiO_4]$, половина алюмінію в октаедричних позиціях, половина в п'ятірній координації; силіманіт – $Al^{VI}[Al^{IV}SiO_5]$, половина алюмінію в октаедричних позиціях, половина в четверній координації.

У формулі мінералу за допомогою умовних знаків відображені особливості кристалічної структури.

Послідовність запису формули:

1. Катіони:

- у випадку, якщо існує декілька кристалохімічних позицій катіонів, що істотно відрізняються за своїми характеристиками, їх записують послідовно, наприклад: халькопірит $CuFeS_2$, ільменіт $FeTiO_3$, діопсид $CaMg[Si_2O_6]$, апатит $Ca^{IX}_2Ca^{VII}_3(F, Cl, OH)_2[PO_4]_3$;
- катіони, що займають одну позицію, показують у круглих дужках, аналогічно аніони, наприклад: сфалерит $(Zn, Fe, Mg)S$, топаз $Al_2(F, OH)_2[SiO_4]$, додаткові аніони $((OH)^-, F^-, Cl^-)$, що координують катіонні поліедри, наприклад: тальк $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, апатит $Ca^{IX}_2Ca^{VII}_3(F, Cl, OH)_2[PO_4]_3$.

2. Комплексні аніони – радикали, що виділяють за допомогою квадратних дужок $([CO_3]^{2-}, [SO_4]^{2-}, [PO_4]^{3-}, [SiO_4]^{4-}, [BO_3]^{3-})$:

- якщо є декілька відмінних типів радикалів, їх записують окремо, наприклад, турмалін $NaMg_3Al_6(OH, F)_4[BO_3]_3[Si_6O_{18}]$.

3. Аніони або ж молекули, що заселяють структурні порожнини і можуть покидати їх під час нагрівання або шляхом іонного обміну, звичайно відділяються від першої частини формули знаком «•», наприклад: гіпс $Ca[SO_4] \bullet 2H_2O$, анальцим $Na[AlSi_2O_6] \bullet H_2O$.

Відображення валентності мінералу: один і той же елемент, що входить до складу мінералу в різних валентних формах, у формулі обов'язково зображають як два або більше самостійних елементи, наприклад: магнетит $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, ковелін $CuS \rightarrow Cu^+{}_2Cu^{2+}S[S_2]$.

Відображення координаційного числа: позначають у квадратних дужках арабськими числами над елементами з правого боку $Ca^{[8]}F_2^{[4]}$ або римськими числами над елементами з правого боку - кіаніт $Al^{VI}_2O[SiO_4]$, андалузит $Al^{VI}Al^VO[SiO_4]$, апатит $Ca^{IX}_2Ca^{VII}_3(F, Cl, OH)_2[PO_4]_3$.

Відображення дефектності структури (нестехіометричності): піротин - $Fe_{1-x}S$, дигеніт - $Cu_{2-x}S$. Нестехіометричні сполуки – дефектні сполуки зі змінним числом атомів в елементарній комірці (сполуки змінного складу з дефектними структурами, в яких порушення регулярності здійснюється за рахунок неперіодичних змін заселення позицій). Структура не має кратного співвідношення атомів, характерного для ковалентного типу хімічного зв'язку.

Відображення структурного мотиву у формулі радикала: острівні (орто) силікати - $[SiO_4]$, диортосилікати $[Si_2O_7]$, кільцеві силікати $[Si_6O_{18}]$, ланцюжкові силікати $[Si_2O_6]^\infty$ (знак ∞ означає, що структурні одиниці розвинуті до безмежності), шаруваті силікати $[Si_4O_{10}]^\infty$ і т.д.

Багато мінералів характеризується різноманітністю і мінливістю хімічного складу, а це призводить до того, що їхні формули у різних підручниках, словниках і публікаціях різняться.

Ідеальні та реальні формули. Ідеальна формула – формула мінерального виду, реальна формула – формула індивіда; наприклад, сфалерит ZnS – ідеальна формула, $(Zn_{0,81}Fe_{0,15}Mn_{0,04})S$ – реальна формула, яка розраховується за результатом хімічного аналізу, конкретного індивіда.

Принцип розрахунку формул мінералів

Результати хімічного аналізу мінералів подаються у масових відсотках. Формули показують кількісне співвідношення атомів різних хімічних елементів у складі мінералів. Наприклад, склад ідеально чистого сфалериту ZnS і хоуліту CdS виражаються так (в мас.%):

сфалерит	хоуліт
$Zn - 67,09$	$Cd - 77,81$
$S - 32,91$	$S - 22,19$
сума – 100,0	сума – 100,0

Незважаючи на явну різницю в мас.%, формули обох мінералів однотипні, а співвідношення числа атомів катіона і сірки в них становить 1:1. Причина розбіжностей проста і прихована в різних значеннях атомних мас цинку (65,38), кадмію (112,41) і сірки (32,066). Якщо поділити мас.% на атомні маси хімічних елементів, ми вже отримаємо величини, які зможемо порівняти між собою – так звані атомні кількості. Наприклад, для цинку в сфалериті атомну кількість знаходимо як частку $67,09/65,38$, котра складає 1,0262, для сірки – $32,91/32,066 = 1,0263$.

Порівняємо атомні кількості елементів:

сфалерит	хоуліт
$Zn - 1,0262$	$Cd - 0,6921$
$S - 1,0263$	$S - 0,6920$

Як бачимо, в обох мінералах атомне співвідношення дорівнює 1:1, звідси і виводяться формули ZnS і CdS . Очевидно також, що замість мас.% зручніше виражати склад мінералів в атомних відсотках, оскільки їх можна безпосередньо порівнювати за різними мінералами. Для сульфідів, які ми розглядаємо, ці значення такі (в ат.%):

сфалерит	хоуліт
$Zn - 50,00$	$Cd - 50,00$
$S - 50,00$	$S - 50,00$
сума – 100,0	сума – 100,0

Однак результати аналізу традиційно все ж таки подають у масових відсотках.

Для кисневих сполук усі теоретичні викладки та розрахунки загалом такі ж, але є своя особливість. Річ у тім, що склад таких мінералів традиційно зображають як суму оксидів, наприклад, форстерит $Mg_2[SiO_4]$ трактують як суму оксидів $2MgO + SiO_2$. Аналогічно фаяліт $Fe_2[SiO_4]$ зображають у вигляді суми оксидів $2FeO + SiO_2$. Також мікроклін $K[AlSi_3O_8]$ є нібито сумою $0,5K_2O + 0,5Al_2O_3 + 3SiO_2$ і т. д.

Порівняємо склад (мас.%) ідеально чистих форстериту і фаяліту:

форстерит	фаяліт
$MgO - 57,30$	$FeO - 70,51$
$SiO_2 - 42,40$	$SiO_2 - 29,49$
сума – 100,00	сума – 100,00

На перший погляд, вміст SiO_2 в них різний. Але, щоб порівняння було вірним, треба за значеннями мас.% обчислити молекулярні кількості оксидів. Знаходимо їх як частку від ділення мас.% на молекулярну масу. Так, у форстериті для MgO маємо: $57,30/40,32=1,4211$, для SiO_2 – $42,70/60,09=0,7106$. Для обох мінералів молекулярні кількості оксидів такі:

форстерит	фаяліт
$MgO - 1,4211$	$FeO - 0,9814$
$SiO_2 - 0,7106$	$SiO_2 - 0,4908$

Як бачимо, в обох мінералах їх співвідношення становить 1:2. Звідси формула для форстериту $2MgO + SiO_2 = Mg_2[SiO_4]$, для фаяліту $2FeO + SiO_2 = Fe_2[SiO_4]$.

Склад мінералів можна було б записати в молекулярних відсотках так:

форстерит	фаяліт
$MgO - 66,67$	$FeO - 66,67$
$SiO_2 - 33,33$	$SiO_2 - 33,33$
сума – 100,00	сума – 100,00

Спостерігаємо цілковиту подібність складу обох мінералів.

Розрахунок формул безпосередньо за результатами хімічного аналізу

Звичайний (класичний) метод розрахунку за киснем

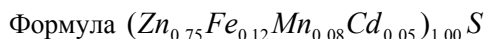
Дещо більш громіздкі, але загалом також нескладні перерахунки на формулу результату хімічного аналізу не ідеально чистих речовин, а мінералів з ізоморфними домішками. Покажемо послідовність дій на трьох прикладах – сфалериту $(Zn, Fe, Mn, Cd)S$, ріннеїту $NaK_3(Fe, Mn, Mg)Cl_6$ та ільменіту $(Fe, Mg, Mn)TiO_3$, взявши результати реальних хімічних аналізів. У них сума мас.% зазвичай відхиляється від 100% через похибки аналітичних робіт; за хороших результатів вона не має виходити за межі 99,75–100,5% (зазвичай вона менша 100%). Окрім того, в результатах аналізів зазвичай вказують кількість гігроскопічної вологи, поглинутої порошком після його стирання; її позначають як H_2O^- . Ця вода, відповідно, не входить до складу мінералу.

Приклад 1: сфалерит. Розрахунки проводяться таким чином.

Таблиця 1

Розрахунок формули сфалериту

Компонент	Мас.%	Атомна маса	Атомна кількість	Коефіцієнт у формулі	Заряди
1	2	3	4	5	6
Fe	6.83	55.85	0.1223	0.120	0.24
Mn	4.48	54.93	0.0816	0.080	0.16
Zn	49.96	65.38	0.7641	0.750	1.50
Cd	5.73	112.41	0.0510	0.050	0.10
S	32.67	32.066	1.0188	1.000	- 2.00
Сума	99,67				

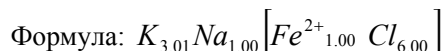


- Знаходять атомні кількості компонентів за формулою $= \frac{\text{Мас.}\%}{\text{атомн. маса}}$ (графа 4).
- Підраховують загальний дільник: суму атомних кількостей сірки та ізоморфних домішок до неї (в даному випадку вони відсутні) ділять на теоретичне число атомів сірки у формулі мінералу. У цьому прикладі загальний дільник дорівнює $1,0188:1=1,0188$.
- Розраховують коефіцієнти атомів у формулі мінералу (графа 5) за формулою: атомну кількість ділять на загальний дільник; так, для цинку маємо $0,7641:1,0188=0,750$. Число атомів сірки, згідно з умовою розрахунку (п.2), дорівнює теоретичному (в прикладі з ZnS це 1,00).
- Вираховують суму позитивних і негативних зарядів (графа 6). Це роблять для перевірки точності арифметичних розрахунків. Позитивний заряд, наприклад, Fe дорівнює $0,12 \times 2$ (валентність Fe) = 0,24. Якщо немає арифметичних помилок, сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних.
- Виписують формулу мінералу. Значення коефіцієнтів заокругляють до сотих – така традиція.

Приклад 2: ріннеїт. Всі розрахунки аналогічні розрахункам для сфалериту (табл.2), тільки аніоном тут є хлор.

Розрахунок формули ріннеїту

Компонент	Мас.%	Атомна маса	Атомна кількість		Коефіцієнт у формулі	Заряди
			катионів	аніонів		
K	28,83	39,10	0,7373		3,012	3,012
Na	5,64	22,99	0,2453		1,002	1,002
Fe	13,63	55,85	0,2421		0,997	1,994
Cl	52,08	35,46		1,4688	6,000	- 6,000
Сума	100,18					



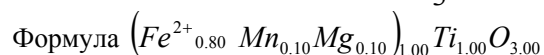
Приклад 3: ільменіт різного складу (2 проби). Розрахунки ведуться відповідним чином (табл.3 і 4)

Таблиця 3

Розрахунок формули ільменіту (проба 1)

Компонент	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт у формулі	Позитив. заряд
				катионів	аніонів		
1	2	3	4	5	6	7	8
TiO ₂	53,80	79,90	0,6733	0,6733	1,3466	1,000	4,000
MgO	2,72	40,32	0,0675	0,0675	0,0675	0,100	0,200
FeO	38,70	71,85	0,5386	0,5386	0,5386	0,800	1,600
MnO	4,77	70,94	0,0672	0,0672	0,0672	0,099	0,198
H ₂ O ⁻	0,13						
Сума	100,12						5,998

$$\frac{2,0199}{3} = 0,6733$$



- Знаходять молекулярні кількості кожного компонента (графа 4) за формулою: $\frac{\text{мас}\%}{\text{молекул.маса}}$
- Розраховують атомні кількості катионів (графа 5): молекулярна кількість \times число атомів катіона в оксиді.
- Обчислюють атомні кількості кисню (графа 6) за формулою: молекулярна кількість \times число атомів кисню в оксиді.
- Підсумовують атомні кількості кисню.
- Знаходять спільний дільник: $\frac{\text{сума атомних кількостей кисню}}{\text{число атомів кисню в формулі мінералу}}$.
- Розраховуємо коефіцієнти катионів у формулі мінералу (графа 7): $\frac{\text{атомна кількість катіона}}{\text{спільний дільник}}$

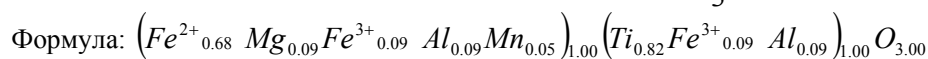
Число атомів кисню, згідно з прийнятою умовою розрахунку (п. 5), дорівнює теоретичному (в даному випадку 3,00).

Таблиця 4

Розрахунок формули ільменіту (проба 2)

Компонент	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт у формулі	Позитив. заряд
				катионів	аніонів		
1	2	3	4	5	6	7	8
TiO ₂	45,09	79,90	0,5643	0,5643	1,1286	0,818	3,272
Al ₂ O ₃	6,39	101,94	0,0627	0,1254	0,1881	0,182	0,546
Fe ₂ O ₃	10,00	159,70	0,0626	0,1252	0,1878	0,182	0,546
FeO	33,76	71,85	0,4699	0,4699	0,4699	0,682	1,364
MgO	2,52	40,32	0,0625	0,0625	0,0625	0,091	0,182
MnO	2,24	70,94	0,0315	0,0315	0,0315	0,046	0,092
H ₂ O ⁻	0,09						
Сума	100,9						6,002

$$\frac{2,0684}{3} = 0,6895$$



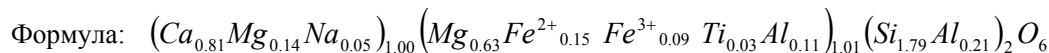
7. Підраховують суму позитивних зарядів (графа 8). Якщо в підрахунках не було арифметичних помилок, сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних (у даному випадку $+6,002 \approx -6,00$).

Таблиця 5

Розрахунок формули піроксену (звичайний метод)

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт у формулі	Позитив. заряд
				катионів	аніонів		
1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	48,51	60,09	0,8072	0,8072	1,6144	1,79	7,152
TiO ₂	1,14	79,90	0,0143	0,0143	0,0286	0,03	0,128
Al ₂ O ₃	7,26	101,94	0,0712	0,1424	0,2136	0,32	0,945
Fe ₂ O ₃	3,13	159,70	0,0196	0,0392	0,0588	0,09	0,261
FeO	4,86	71,85	0,0676	0,0676	0,0676	0,15	0,300
MnO	0,11	70,94	0,0016	0,0016	0,0016	0,00	0,008
MgO	14,04	40,32	0,3482	0,3482	0,3482	0,77	1,542
CaO	20,46	56,08	0,3648	0,3648	0,3648	0,81	1,616
Na ₂ O	0,66	61,98	0,0106	0,0106	0,0106	0,05	0,047
H ₂ O	0,47						
Сума	100,64						11,999

$$\frac{2,7082}{6} = 0,4514$$



8. Випишують формулу мінералу. Значення коефіцієнтів вказують до сотих часток, хоча реальна значимість їх, як ми вже відзначали, є різною для різних компонентів.

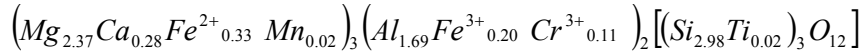
Ще один простий приклад (розрахунок формули піроксену (діопсид)) наведений у табл. 5. При її написанні, як і для інших мінералів, у яких алюміній може одночасно перебувати і в четвертій, і в шестерній координаціях, спочатку в формулу записують ту кількість алюмінію, яка доповнює коефіцієнт кремнію в кремнекисневому радикалі до теоретичної величини (в даному прикладі це 2). Залишок алюмінію записують у кристалохімічну групу атомів із координаційним числом 6 (у даному випадку - в групу магнію та заліза). Магній розподілений нами по двох позиціях, щоби приблизити до цілочислових значень коефіцієнти у групах (Ca...) і (Mg...). Точність виконання арифметичних розрахунків видно з майже повної компенсації позитивних зарядів негативними: сума позитивних зарядів $W_k = +12$, сума негативних $W_a = -11,999$.

Таблиця 6

Розрахунок формули гранату за звичайним кисневим методом

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт
				катионів	аніонів	
SiO ₂	41,7	60,09	0,6940	0,6940	1,3879	2,98
TiO ₂	0,32	79,9	0,0040	0,0040	0,0080	0,02
Al ₂ O ₃	20,13	101,94	0,1975	0,3949	0,5924	1,69
Fe ₂ O ₃	3,67	159,7	0,0230	0,0460	0,0689	0,20
Cr ₂ O ₃	2,02	152,02	0,0133	0,0266	0,0399	0,11
FeO	5,47	71,85	0,0761	0,0761	0,0761	0,33
MnO	0,41	70,94	0,0058	0,0058	0,0058	0,02
MgO	22,32	40,32	0,5536	0,5536	0,5536	2,37
CaO	3,68	56,08	0,0656	0,0656	0,0656	0,28
Сума	99,72				2,7982	
						0,2332 сп. дільник

Для гранату (табл. 6) спільний дільник визначаємо діленням суми атомних кількостей аніонів на теоретичне число атомів кисню в теоретичній формулі гранату, тобто на 12, отже, спільний дільник = $\frac{2,7982}{12} = 0,2332$. Формула мінералу має вигляд:



Сума позитивних зарядів у формулі 24,00 збігається зі сумою негативних зарядів 24,00.

Якщо в структуру мінералу входять гідроксильні групи OH⁻, послідовність перерахунку результатів аналізу зазвичай аналогічна. Спільний дільник знаходимо, виходячи з числа (кількості) аніонів (O+OH) у теоретичній формулі мінералу. Потім діленням атомних кількостей на спільний дільник визначаємо число усіх катіонів, включаючи H. Число гідроксильних груп у формулі буде дорівнювати числу атомів водню, отриманому таким чином. Кількість атомів кисню знаходимо за різницею між теоретичною сумою аніонів (O+H) і підрахованим за аналізом числом груп OH. Приклади розрахунку формул мінералів, що містять гідроксильні групи, наведені в табл. 7 і 8 для амфіболу та слюди.

Таблиця 7

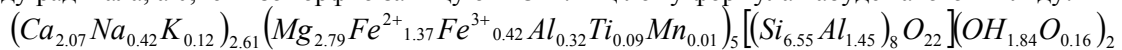
Розрахунок формули амфіболу за звичайним кисневим методом

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт
				катіонів	аніонів	
SiO ₂	44,33	60,09	0,7377	0,738	1,475	6,55
TiO ₂	0,83	79,9	0,0104	0,010	0,021	0,09
Al ₂ O ₃	10,19	101,94	0,1000	0,200	0,300	1,77
Fe ₂ O ₃	3,78	159,7	0,0237	0,047	0,071	0,42
FeO	11,14	71,84	0,1551	0,155	0,155	1,38
MnO	0,04	70,94	0,0006	0,001	0,001	0,01
MgO	12,68	40,32	0,3145	0,314	0,314	2,79
CaO	13,08	56,08	0,2332	0,233	0,233	2,07
Na ₂ O	1,47	61,982	0,0237	0,047	0,024	0,42
K ₂ O	0,66	94,2	0,0070	0,014	0,007	0,12
H ₂ O ⁺	1,87	18,016	0,1038	0,208	0,104	1,84
Сума	100,07				2,705	
						0,113 сп. дільник

У формулі амфіболів кількість (O+OH) становить 24. Із них 22 відповідає числу атомів кисню, що входять до складу стрічок кремнекисневих тетраєдрів, 2 – сумарному числу додаткових аніонів, які в різних за складом амфіболах можуть бути представлені або групами OH, або одночасно OH і O, або OH, O, F, Cl. Спільний дільник у всіх випадках знаходимо діленням суми атомних кількостей аніонів на 24. У даному випадку (табл. 7) він дорівнює: $\frac{2,705}{24} = 0,113$. Користуючись спільним дільником,

розраховуємо, як зазвичай, коефіцієнти катіонів у формулі. Потім визначаємо число гідроксильних груп: ділимо атомну кількість водню на спільний дільник: $\frac{0,208}{0,113} = 1,841$. Далі, оскільки сума усіх аніонів була

раніше прирівняна до 24, на частку кисню залишається 22,16 атома (24 – 1,84=22,16). Із них 22 увійдуть до складу радикала, а 0,16 – ізоморфно заміщують OH⁻. В цілому формула набуде такого вигляду:



Перевірка точності арифметичних розрахунків за сумами зарядів показує повний збіг позитивних і негативних зарядів у формулі ($W_k = +46,16$; $W_a = -46,16$).

Таблиця 8

Розрахунок формули біотиту за звичайним кисневим методом

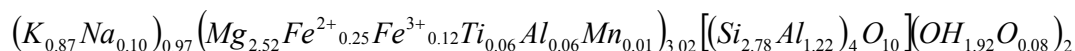
Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол.кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт
				катіонів	аніонів	
SiO ₂	38,84	60,09	0,6464	0,6464	1,293	2,78
TiO ₂	1,11	79,9	0,0139	0,0139	0,028	0,06
Al ₂ O ₃	15,09	101,94	0,1480	0,2961	0,444	1,28
Fe ₂ O ₃	2,14	159,7	0,0134	0,0268	0,040	0,12

FeO	4,14	71,84	0,0576	0,0576	0,058	0,25	
MnO	0,09	70,94	0,0013	0,0013	0,001	0,01	
MgO	23,6	40,32	0,5853	0,5853	0,585	2,52	
Na ₂ O	0,75	61,982	0,0121	0,0242	0,012	0,10	
K ₂ O	9,51	94,2	0,1010	0,2019	0,101	0,87	
H ₂ O ⁺	4,02	18,016	0,2231	0,4463	0,223	1,92	
H ₂ O ⁻	0,47	-	-	-	-	-	
Сума	99,76				2,785		
						0,2321	сп. дільник

У теоретичній формулі слюд кількість аніонів дорівнює 12. Тому для флогопіту (табл. 8) спільний дільник становить $\frac{2,785}{12}=0,2321$. Коефіцієнт груп ОН дорівнює: ділимо атомну кількість водню

на спільний дільник: $\frac{0,4463}{0,2321}=1,92$. Тоді кількість атомів кисню 10,08 (12 – 1,92)=10,08. Із них 0,08

атоми ізоморфно заміщують гідроксил-іони. Отримана в результаті перерахунків формула флогопіту така:



У даній формулі $W_k = +22,07$; $W_a = -22,07$.

Розрахунки дещо ускладнюються для мінералів з додатковими аніонами F⁻, Cl⁻ або S²⁻. Якщо склад таких мінералів вивчали під час повного хімічного аналізу, то потрібно вносити поправки на завищений вміст у них кисню, оскільки в ході аналізу спочатку всі компоненти шляхом прокалювання проби переводять в оксиди, а фтор, хлор і сірка, як леткі компоненти, випаровуються. У результаті сума цифр аналізу стає більшою 100%, її потрібно виправити на той надлишок кисню, який увійшов у пробу замість фтору, хлору або сірки при її прокалюванні та сплавленні. Тому під час розрахунку формули таких мінералів треба виконати додаткові розрахунки. Розглянемо апатит складу $Ca_5[PO_4]_3(F, Cl)$. Тут у першу суму цифр складу проби (таблиця 9) потрібно ввести поправку на зайвий кисень. Поправку для фтору знаходять із схеми $2F^- \rightarrow 1O^{2-}$ за пропорцією 38,00/16,00=2,375. Це означає, що поправка O≡F₂ є часткою від ділення вмісту фтору (у %) на 2,375, а конкретно: 2,98/2,375=1,25. Аналогічно визначаємо поправку для хлору: 1,39/16=4,432 і 1,39/4,43=0,31. Кінцева сума аналізу – це різниця між початковою сумою та цими двома поправками (101,45 – 1,25 – 0,31= 99,89).

Таблиця 9

Розрахунок формули апатиту за звичайним кисневим методом

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт	Заряди
				катионів	аніонів		
CaO	55,08	56,08	0,9822	0,9822	0,9822	5,00	+10,00
P ₂ O ₅	41,82	141,95	0,2946	0,5892	1,4731	3,00	+15,00
F	2,98	19	0,1568		0,1568	0,80	-0,80
Cl	1,39	35,46	0,0392		0,0392	0,20	-0,20
H ₂ O ⁻	0,18						
Сума	101,45				2,6513		
Поправка							
O≡F ₂	-1,25	16	-0,0781		-0,0781		
Поправка							
O≡Cl ₂	-0,31	16	-0,0194		-0,0194		
Сума	99,89				2,5538		
						0,1964	сп. дільник

Під час розрахунку спільного дільника спочатку зі суми атомних кількостей аніонів віднімаємо поправки на фтор і хлор 2,6513 – 0,07881 – 0,0194=2,5538. Отриманий залишок (2,5538) ділимо на теоретичне число аніонів (13) у формулі апатиту: $\frac{2,5538}{13}=0,1964$.

Кисневий метод розрахунку формул за зарядами

Цей метод найчастіше використовується під час розрахунку формул мінералів групи

монтморилоніту (Nagelshmidt, 1938; Ross, Hendriks, 1945; Фостер, 1965; Звягін, 1957 р.), для яких був уперше запропонований. Також цей метод використовується для розрахунку формул слюд, гідрослюд і вермикулітів, хлоритів, піроксенів, берилів та інших мінералів. Метод заснований на принципі електронейтральності молекул і необхідності повної взаємної компенсації негативного та позитивного заряду, що вноситься у формулу мінералу катіонами й аніонами. За вихідне під час перерахунку береться та кількість негативних зарядів, яка припадає на частку кисню в стандартній формулі мінералу. Два правила, на яких базується розрахунок формул за зарядами: по-перше, число позитивних зарядів у формулі мінералу дорівнює числу негативних зарядів; по-друге, число негативних зарядів прирівнюється до їхнього числа в теоретичній (ідеальній) формулі мінералу. Наприклад, для діопсиду за формулою $CaMg[Si_2O_6]$ негативний заряд становить 12,00; для мусковіту у формулі $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ або $KAl_2F_2[AlSi_3O_{10}]$ негативний заряд обов'язково дорівнює 22,00; для тремоліту за формулою $Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$ – 46; для апатиту за формулами $Ca_5F[PO_4]_3$, $Ca_5Cl[PO_4]_3$, $Ca_5(OH)[PO_4]_3$ він для будь-яких проб початково приймається за 13; для хлоритів за формулами $Mg_5Al(OH)_8[AlSi_3O_{10}]$, $Mg_4Al_2(OH)_8[Al_2Si_2O_{10}]$ і т.д. негативний заряд становить у всіх без винятку випадках 28,00. Так само визначають значення негативного заряду для всіх інших мінералів. Особливо часто цей метод використовується для розрахунку формул слюд і амфіболів.

Порядок розрахунку наведено в табл. 10 на прикладі розрахунку формули піроксену, яку розраховували вище в табл. 5 за звичайним кисневим методом.

Таблиця 10

Розрахунок формули піроксену за зарядами

Компоненти	Мас. %	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість катіонів	Валентність катіонів	Коефіцієнт
SiO ₂	48,51	60,09	0,8073	0,807	3,229	1,79
TiO ₂	1,14	79,9	0,0143	0,014	0,057	0,03
Al ₂ O ₃	7,26	101,94	0,0712	0,142	0,427	0,32
Fe ₂ O ₃	3,13	159,7	0,0196	0,039	0,118	0,09
FeO	4,86	71,85	0,0676	0,068	0,135	0,15
MnO	0,11	70,94	0,0016	0,002	0,003	0,00
MgO	14,04	40,32	0,3482	0,348	0,696	0,77
CaO	20,46	56,08	0,3648	0,365	0,730	0,81
Na ₂ O	0,66	61,98	0,0106	0,021	0,021	0,05
H ₂ O	0,47	-	-	-	-	-
Сума	100,64				5,417	
					2,215283	сп. множник

Нагадаємо хід розрахунків:

1. Знаходимо молекулярні кількості кожного компонента за формулою $\frac{мас\%}{молекул.маса}$.
2. Розраховуємо атомні кількості катіонів: молекулярна кількість \times число атомів катіона в оксиді.
3. Для кожного катіона: атомна кількість \times валентність катіона.
4. Знаходимо суму валентностей катіонів (це сума позитивних зарядів).
5. Розраховуємо спільний множник, для цього негативний заряд згідно з типом аніонного радикала у формулі (у даному випадку для піроксену негативний заряд згідно з типом аніонного радикала у формулі $[Si_2O_6]$), що дорівнює -12 , ділимо на суму валентностей катіонів.
6. Розраховуємо коефіцієнти атомів у формулі: множимо атомні кількості катіонів на спільний множник.

Отримані таким чином коефіцієнти у формулі піроксену повністю збігаються із результатами розрахунків у табл. 5.

Розрахунок формули гранату за зарядами наведено в табл. 11, попередньо формула була

розрахована за звичайним кисневим методом (табл. 6).

Спільний множник для гранатів будемо розраховувати таким чином: негативний заряд – 24 (згідно з типом аніонного радикала у формулі $[SiO_4]_3$), ділимо на суму валентностей катіонів $\frac{24}{5,5965} = 4,2884$. Отримані коефіцієнти абсолютно ідентичні розрахованим у табл. 6.

Таблиця 11

Розрахунок формули гранату за зарядами

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість катіонів	Валентність катіонів	Коефіцієнт
SiO ₂	41,7	60,09	0,6940	0,6940	2,7758	2,98
TiO ₂	0,32	79,9	0,0040	0,0040	0,0160	0,02
Al ₂ O ₃	20,13	101,94	0,1975	0,3949	1,1848	1,69
Fe ₂ O ₃	3,67	159,7	0,0230	0,0460	0,1379	0,20
Cr ₂ O ₃	2,02	152,02	0,0133	0,0266	0,0797	0,11
FeO	5,47	71,85	0,0761	0,0761	0,1523	0,33
MnO	0,41	70,94	0,0058	0,0058	0,0116	0,02
MgO	22,32	40,32	0,5536	0,5536	1,1071	2,37
CaO	3,68	56,08	0,0656	0,0656	0,1312	0,28
Сума	99,72				5,5965	
					4,2884	сп. множник

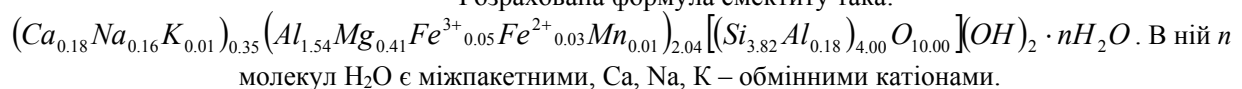
Використання методу розрахунків формул за зарядами для смектитів та інших шаруватих силікатів допустиме, якщо вважати, що число гідроксильних груп у цих мінералах завжди чітко відповідає теоретичному (8 – у хлоритах, 2 – у слюдах і смектитах і т. д.). Отже, основним постулатом усіх розрахунків є припущення про те, що негативний заряд у формулах цих мінералів завжди однаковий для кожного мінерального виду, а ізоморфне заміщення катіонів відбувається з повною компенсацією зарядів. Вивід формули монтморилоніту за цим методом наведено в табл. 12. Кількість негативних зарядів – 22 згідно з типом аніонного радикала у формулі: $[Si_4O_{10}](OH)_2$.

Таблиця 12

Розрахунок формули монтморилоніту за зарядами

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість катіонів	Валентність катіонів	Коефіцієнт
SiO ₂	49,06	60,09	0,8164	0,8164	3,2658	3,82
Al ₂ O ₃	18,72	101,94	0,1836	0,3673	1,1018	1,72
Fe ₂ O ₃	0,77	159,7	0,0048	0,0096	0,0289	0,05
FeO	0,47	71,85	0,0065	0,0065	0,0131	0,03
MnO	0,11	70,94	0,0016	0,0016	0,0031	0,01
MgO	3,52	40,32	0,0873	0,0873	0,1746	0,41
CaO	2,13	56,08	0,0380	0,0380	0,0760	0,18
Na ₂ O	1,09	61,982	0,0176	0,0352	0,0352	0,16
K ₂ O	0,12	94,2	0,0013	0,0025	0,0025	0,01
H ₂ O ⁺	12,2				4,7010	
H ₂ O ⁻	12,18					
Сума	100,37					
					4,679864	сп. мнозн.

Розрахована формула смектиту така:



Аналогічним способом можна розраховувати формули слюд, приймаючи за 22 суму негативних зарядів у відповідності з їхнім типом аніонного радикала: $[Si_4O_{10}](OH)_2$. Розрахунки здійснюємо відповідно до схеми, наведеної вище. Спочатку знаходимо молекулярні кількості кожного компонента,

наприклад, для кремнію $\frac{33,91}{60,09}=0,5643$, потім множимо на їхні валентності, $0,5643 \times 4 = 2,2573$, отримуємо значення у стовпчику валентності катіонів, підраховуємо суму (це сума позитивних зарядів), вона дорівнює 4,7152, але має становити 22. Знаходимо спільний множник як частку $\frac{22,00}{4,7152}=4,6657$ і множимо на нього числа зі стовпчика атомних кількостей катіонів – так отримуємо значення коефіцієнтів у формулі слюди.

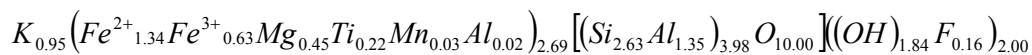
Таблиця 13

Розрахунок формули біотиту за зарядами

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість катіонів	Валентність катіонів	Коефіцієнт
SiO ₂	33,91	60,09	0,5643	0,5643	2,2573	2,63
TiO ₂	3,75	79,9	0,0469	0,0469	0,1877	0,22
Al ₂ O ₃	15,01	101,94	0,1472	0,2945	0,8835	1,37
Fe ₂ O ₃	10,72	159,7	0,0671	0,1343	0,4028	0,63
FeO	20,64	71,84	0,2873	0,2873	0,5746	1,34
MnO	0,45	70,94	0,0063	0,0063	0,0127	0,03
MgO	3,88	40,32	0,0962	0,0962	0,1925	0,45
K ₂ O	9,62	94,2	0,1021	0,2042	0,2042	0,95
H ₂ O ⁺	1,37	(18,02)	(0,0760)	(0,1521)		(0,71)
H ₂ O ⁻	0,12					
F	0,63	19	0,0332			0,16
Сума	100,1				4,7152	
Поправка						
O≡F ₂	-0,24					
Сума	99,86					
					4,6657	сп. множник

Для фтору коефіцієнт у формулі знаходимо множенням його молекулярної кількості на спільний множник $0,0332 \times 4,6657 = 0,1549$. За розрахованими таким чином коефіцієнтами складаємо формулу біотиту (табл. 13). У ній число гідроксильних груп OH⁻ є різницею $2,00 - 0,16 = 1,84$.

Розрахована формула біотиту така:



У цьому прикладі коефіцієнт для OH⁻ у формулі підібраний, виходячи з другого правила методу розрахунку формули за зарядами: набір аніонів у формулі, яка розраховується, строго відповідає теоретичному. Розрахунок коефіцієнта для OH⁻, виходячи з фактичних результатів аналізу, наведений у табл. 13 в круглих дужках. Як бачимо, це значення дорівнює 0,71, а не 1,84, як ми записали у формулі, відповідно до методу підбору OH⁻ під час розрахунків за зарядами. У чому причина таких розбіжностей?

Причину розбіжностей фахівці бачать у методологічних труднощах хіміко-аналітичного визначення кількості H₂O⁺ у пробі. Часто-густо її недовизначають, але наскільки – оцінити важко. Тому формула певною мірою (невідомою) відхиляється від фактичного складу мінералу. Нині перевага надається формулам, обчисленим за зарядами.

Деякі особливості розрахунку формул за результатами мікрозондового аналізу

Під час будь-якого дослідження складу мінералу найменш надійними є результати, коли до складу мінералу входить конституційна вода, наприклад в амфіболах і слюдах. У разі мікрозондового вивчення складу слюд, амфіболів та інших мінералів визначення кількості (OH)⁻ взагалі неможливе. Тому розрахунок формул мінералів із конституційною водою здійснюється за зарядами. Мікрозондовий аналіз також дає сумарну кількість заліза, тобто не розділяє Fe²⁺ і Fe³⁺, в аналізі дається FeO (що включає FeO і Fe₂O₃). Наприклад, розрахунок формули магнетиту (табл. 14).

Таблиця 14

Розрахунок формули магнетиту за звичайним кисневим методом

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт
				катіони	аніони	
FeO	31,2	71,85	0,434238	0,434238	0,434238	1,00
Fe ₂ O ₃	66,07	159,691	0,413737	0,827473	1,24121	1,90
MgO	0,2	40,304	0,004962	0,004962	0,004962	0,01
Al ₂ O ₃	0,72	101,957	0,007062	0,014124	0,021185	0,03
TiO ₂	0,71	79,898	0,008886	0,008886	0,035545	0,02
V ₂ O ₃	0,2	149,9	0,001334	0,002668	0,004003	0,01
Сума	99,1				1,741143	
					0,435286	сп. дільник

Загальна формула магнетиту АВ₂О₄. Атоми А займають тетраедричні позиції А=Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺; атоми В займають октаедричні позиції В=Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺. Тобто сума коефіцієнтів атомів, що займають тетраедричні позиції, дорівнює 1; сума коефіцієнтів атомів, що займають октаедричні позиції, дорівнює 2. Отже, хімічний склад по залізу (куди входить Fe²⁺ і Fe³⁺), за результатами мікрозондового аналізу, такий: FeO=97,27 мас.%. У табл. 14 ми його не заносимо, розділяємо залізо Fe₂O₃=97,27- FeO, і методом підбору, змінюючи кількість FeO, добиваємося того, щоб сума коефіцієнтів Fe²⁺ та ізоморфних домішок, що можуть входити в тетраедричні позиції (А=Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺), приблизно дорівнювала 1, а сума коефіцієнтів Fe³⁺ та ізоморфних домішок, що можуть входити в октаедричні позиції (А=Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺) приблизно дорівнювала 2. Методом підбору було визначено кількість FeO=31,2 мас%, Fe₂O₃=66,07 мас% (ці величини вже внесені в табл. 14). Отже, розрахована формула магнетиту така: $(Fe^{2+}_{1.00}Mg_{0.01})_{1.01}(Fe^{3+}_{1.90}Al_{0.03}Ti_{0.02}V^{3+}_{0.01})_{1.96}O_4$.

Щоб розрахувати формулу ільменіту за результатами мікрозондового аналізу, також досить часто потрібно розбивати сумарне залізо FeO (що включає FeO і Fe₂O₃), яке наводиться в аналізі, на Fe²⁺ і Fe³⁺. Розрахунок формули ільменіту наведений у табл. 15. Сумарний вміст заліза в даному конкретному аналізі 40,43 мас.%, він не винесений у таблицю. Щоб розділити усе залізо, приймаємо Fe₂O₃ = 40,43 – FeO, і методом підбору, змінюючи кількість FeO, добиваємося того, щоб у формулі мінералу $(Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+})(Ti^{4+}, Al, Fe^{3+}, V^{3+})O_3$ сума формульних коефіцієнтів двовалентного заліза та ізоморфних домішок, що входять у першу кристалохімічну позицію, приблизно дорівнювала 1, і сума формульних коефіцієнтів тривалентного заліза та ізоморфних домішок, що входять у другу кристалохімічну позицію, приблизно також дорівнювала 1. Методом підбору було визначено кількість FeO=38,6 мас.%, Fe₂O₃=1,83 мас.% (ці значення вже внесені в табл. 15).

Таблиця 15

Розрахунок формули ільменіту за звичайним кисневим методом

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Атомна кількість		Коефіцієнт
				катіони	аніони	
FeO	38,6	71,85	0,5372303	0,5372303	0,5372303	0,96
Fe ₂ O ₃	1,83	159,691	0,0114596	0,0229193	0,0343789	0,04
MgO	0,41	40,304	0,0101727	0,0101727	0,0101727	0,02
Al ₂ O ₃	0,72	101,957	0,0070618	0,0141236	0,0211854	0,03
V ₂ O ₃	1,64	149,9	0,0109406	0,0218813	0,0328219	0,04
TiO ₂	41,44	79,898	0,5186613	0,5186613	1,0373226	0,93
Сума	84,64				1,6731118	
					0,557704	сп. дільник

Всі інші коефіцієнти атомів розраховуємо як під час розрахунку за результатами хімічного аналізу за звичайним кисневим методом. Формула ільменіту: $(Fe^{2+}_{0.96}Mg_{0.02})_{0.98}(Ti^{4+}_{0.93}V^{3+}_{0.04}Al_{0.03})_1O_3$.

Для розрахунку формул карбонатів, для яких під час мікрозондового аналізу не фіксується втрата [CO₂], але за результатами досить довгих спостережень сума мас.% оксидів мінералу за результатами аналізу наближається до 52-56%, розрахунки проводимо таким чином (табл. 16).

Розрахунок формули кальциту за результатами мікрозондового аналізу

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Коефіцієнти
CaO	51,63	56,079	0,9206655	0,95
MgO	0,76	40,304	0,0188567	0,02
MnO	0,82	70,937	0,0115596	0,01
FeO	1,23	71,846	0,01712	0,02
ZnO	0,33	81,38	0,0040551	0,00
Σ	54,77		0,9722567	

Молекулярні кількості знаходимо аналогічно як і в попередніх випадках, потім сумуємо всі молекулярні кількості. Сума молекулярних кількостей в даному випадку дорівнює 0,9723. Далі знаходимо коефіцієнти: для цього молекулярну кількість множимо на 1 (для кальциту, сидериту, магнетиту, вітериту і т.д.) і ділимо на суму молекулярних кількостей. Формула кальциту $(Ca_{0,95}Mg_{0,02}Fe^{2+}_{0,02}Mn^{2+}_{0,01})_1[CO_3]$.

Таблиця 17

Розрахунок формули доломіту за результатами мікрозондового аналізу

Компоненти	Мас.%	Мол. маса	Мол. кількість	Коефіцієнт
CaO	33,49	56,079	0,5971932	1,06
MgO	20,71	40,304	0,5138448	0,91
FeO	1,06	71,85	0,014753	0,03
MnO	0,19	70,937	0,0026784	0,00
Σ			1,1284694	

Розрахунок формули доломіту (табл. 17) аналогічний розрахунку формули кальциту, але коли розраховуємо коефіцієнти множимо молекулярну кількість на 2 і ділимо на суму молекулярних кількостей. Формула доломіту $Ca_{1,06}(Mg_{0,91}Fe^{3+}_{0,03})_{0,93}[CO_3]_2$.

Розрахунок мінального складу мінералів

Мінали – це гіпотетичні або реальні хімічні сполуки, сумішшю яких можна умовно вважати мінерали змінного складу. Тверді розчини можна уявити як взаємне розчинення молекул, що відповідають різним мінеральним видам. Так, твердий розчин форстериту $Mg_2[SiO_4]$ та фаяліту $Fe_2[SiO_4]$, що називається олівіном $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, можна показати як твердий розчин молекули фаяліту (*Fa*) у форстериті (*Fo*). Склад мінералу з формулою $(Mg_{0,85}Fe^{2+}_{0,15})_2[SiO_4]$ є результатом взаємного розчинення цих молекул і може бути записаний як $Fo_{0,85}Fa_{0,15}$. У такому твердому розчині наявні, в першому наближенні, дві катіонні кристалохімічні позиції. Тетраедрична позиція Si є спільною для обох молекул, а друга може заселятися Fe або Mg однакою мірою. У наведеному прикладі 85% точок, що відповідають другій кристалохімічній позиції, заселено Fe, а 25% - Mg. Якщо прийняти склад розчину за одиницю, то це рівнозначно розчину, у якому 0,15 часток молекули *Fa* ($Fe_2[SiO_4]$) розчинилось у 0,85 частках молекули *Fo* ($Mg_2[SiO_4]$). *Fo* і *Fa* є міналами, що формують твердий розчин. У даному випадку олівін є твердим розчином фаялітового та форстеритового мінералів. Сполуки, що відповідають міналам, повинні мати подібну кристалічну структуру. Вони можуть реально існувати як мінерали або ж бути уявними, тобто фази такого складу і такої структури в чистому вигляді нестабільні у природних умовах.

Наприклад, склад сфалериту $(Zn, Fe, Mn, Cd)S$ можна трактувати як твердий розчин у *ZnS* мінералів *FeS*, *MnS*, *CdS*. Усі ці речовини наявні в природі у вигляді таких самостійних мінералів: *ZnS* – власне сфалерит (кубічна сингонія), *FeS* – троїліт (гексагональна сингонія, структура типу нікеліну), *MnS* – алабандит (кубічна сингонія, структура типу галіту), *CdS* – хоуліт (кубічна сингонія, структура типу сфалериту). З перелічених мінералів ізоструктурний зі сфалеритом тільки останній – хоуліт, це реальна хімічна сполука, яка фактично утворює твердий розчин зі сфалеритом, а інші мінерали (*FeS*, *MnS*) – умовні хімічні сполуки, умовні тому, що немає природних сполук такого складу, ізоструктурних зі сфалеритом.

За результатами розрахунків одним із наведених вище методів можна розрахувати номер плагіоклазу. Наприклад, у табл. 18, наведені формульні коефіцієнти плагіоклазу.

Таблиця 18

Розрахунок мінального складу плагіоклазів за формульними коефіцієнтами

Компоненти	1	2	3	4
Si	2,50	2,54	2,91	2,59
Al	1,45	1,40	1,00	1,38
Ti ⁴⁺	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe ³⁺	0,01	0,00	0,00	0,00
Σ	3,96	3,94	3,92	3,97
Mg	0,07	0,07	0,09	0,08
Ca	0,48	0,49	0,09	0,36
Na	0,47	0,51	0,94	0,58
K	0,02	0,01	0,01	0,01
Σ	1,05	1,08	1,13	1,02
X - (Ab) - Plg	0,48	0,50	0,91	0,61
X- (An) - Plg	0,49	0,48	0,09	0,38
X - (Kfs) - Plg	0,02	0,01	0,01	0,01
Ab	48	50	91	61
An	49	48	9	38
Kfs	2	1	1	1
	андезин	андезин	альбіт	андезин

Для того, щоб розрахувати вміст альбітового міналу в плагіоклазі, треба формульний коефіцієнт Na поділити на суму формульних коефіцієнтів Na, Ca, K: $X-(Ab)-Plg = \frac{Na}{Na + Ca + K}$, тобто

для першої проби розрахунки будуть виглядати так: $X-(Ab)-Plg = \frac{0,47}{0,47 + 0,48 + 0,02} = 0,48$. Для

розрахунку аноритового міналу потрібно $X-(An)-Plg = \frac{Ca}{Na + Ca + K}$, тобто для першої проби $X-(An)-$

$Plg = \frac{0,48}{0,47 + 0,48 + 0,02} = 0,49$. Отже, перемноживши це число на 100, ми отримаємо номер плагіоклазу.

В даному конкретному випадку плагіоклаз з 1 проби має номер 49, що відповідає андезину. За аналогією розраховуємо номери плагіоклазів із 2, 3 та 4 проб.

Використовуючи розрахунки формул мінералів, можна розрахувати мінальний склад гранатів. У таблиці 19, наведені формульні коефіцієнти гранатів.

Таблиця 19

Розрахунок мінального складу гранатів за формульними коефіцієнтами

Компоненти	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	3,06	3,02	3,05	3,04	3,04	2,98	3,01	3,01
Al	2,04	1,96	1,92	1,92	1,96	2,00	1,91	1,94
Ti	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
Σ	2,05	1,97	1,92	1,93	1,96	2,01	1,91	1,96
Fe ²⁺	1,66	1,79	1,69	1,80	1,75	1,72	1,87	1,83
Mg	0,85	0,75	0,86	0,91	0,86	0,84	0,87	0,50
Mn	0,06	0,08	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08	0,06
Ca	0,21	0,34	0,27	0,26	0,27	0,30	0,27	0,60
Σ	2,78	2,96	2,86	3,03	2,95	2,91	3,09	2,98

Almandine	0,60	0,61	0,59	0,59	0,59	0,59	0,61	0,61
Pyrope	0,31	0,25	0,30	0,30	0,29	0,29	0,28	0,17
Spessartin	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Grossular	0,08	0,12	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,20
Fe/(Fe+Mg)	0,66	0,71	0,66	0,66	0,67	0,67	0,68	0,79
Mg/(Fe+Mg)	0,34	0,29	0,34	0,34	0,33	0,33	0,32	0,21
Almandine	60	61	59	59	59	59	61	61
Pyrope	30	25	30	30	29	29	28	17
Spessartin	2	3	2	2	2	2	2	2
Grossular	8	12	10	9	9	10	9	20

Для того, щоб розрахувати вміст альмандинового міналу в гранаті, потрібно формульний коефіцієнт Fe^{2+} поділити на суму формульних коефіцієнтів Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca: Alm

$$= \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg + Mn + Ca}$$

Отже, для 1 проби розрахунок альмандинового міналу буде такий:

$$Alm = \frac{1,66}{1,66 + 0,85 + 0,06 + 0,21} = 0,60.$$

Перемноживши це число на 100, отримаємо відсотковий вміст альмандинового міналу в гранаті – 60%.

Для розрахунку піропового міналу потрібно формульний коефіцієнт Mg поділити на суму формульних коефіцієнтів Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca: Pур = $\frac{Mg}{Fe^{2+} + Mg + Mn + Ca}$.

$$Отже, для проби 1 розрахунок піропового міналу Pур = \frac{0,85}{1,66 + 0,85 + 0,06 + 0,21} = 0,30.$$

Перемноживши

це число на 100, отримаємо відсотковий вміст піропового міналу в гранаті – 30%. Для розрахунку спесартинового міналу потрібно формульний коефіцієнт Mn поділити на суму формульних коефіцієнтів

Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca: Spes = $\frac{Mn}{Fe^{2+} + Mg + Mn + Ca}$. Числовий розрахунок спесартинового міналу

$$Spes = \frac{0,06}{1,66 + 0,85 + 0,06 + 0,21} = 0,02.$$

Перемноживши це число на 100, отримаємо відсотковий вміст спесартинового міналу в гранаті – 2%.

За аналогією, grosуляровий мінал розраховуємо так:

$$Gros = \frac{Ca}{Fe^{2+} + Mg + Mn + Ca}; Gros = \frac{0,21}{1,66 + 0,85 + 0,06 + 0,21} = 0,08.$$

Перемноживши це число на 100,

отримаємо відсотковий вміст grosулярового міналу в гранаті – 8%. Тобто ми можемо записати формулу гранату у вигляді міналів $Alm_{0,60}Pур_{0,30}Gros_{0,08}Spes_{0,02}$.

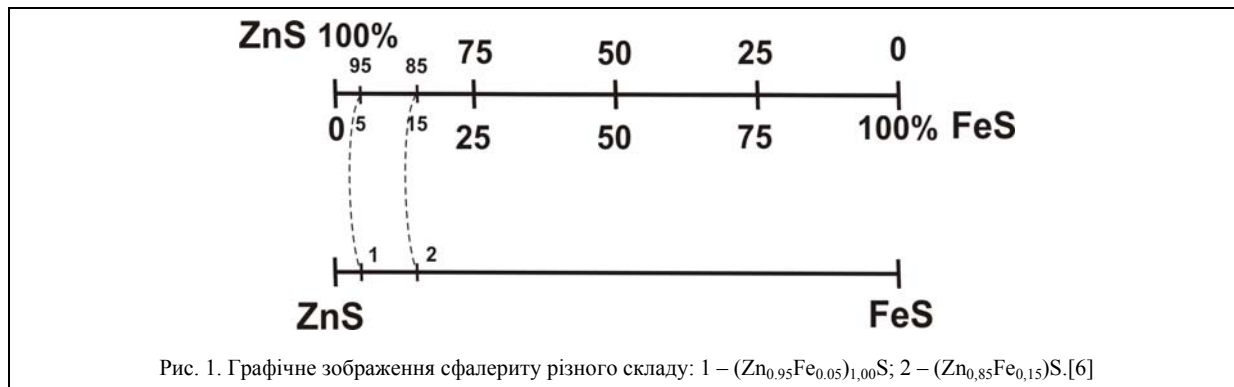
Використовуючи формульні коефіцієнти, можна також розраховувати залізистість або магnezіальність мінералів. Для гранатів ці перерахунки приведені в табл. 19. Для розрахунку залізистості гранату треба формульний коефіцієнт Fe, який включає в себе суму формульних коефіцієнтів $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ (в даному випадку Fe^{3+} - відсутнє), поділити на суму формульних коефіцієнтів дво- і тривалентного заліза

$$та магнію: F = \frac{Fe^{2+} + Fe^{3+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg}. Тобто залізистість гранату розраховуємо так: F = \frac{1,66}{1,66 + 0,85} = 0,66.$$

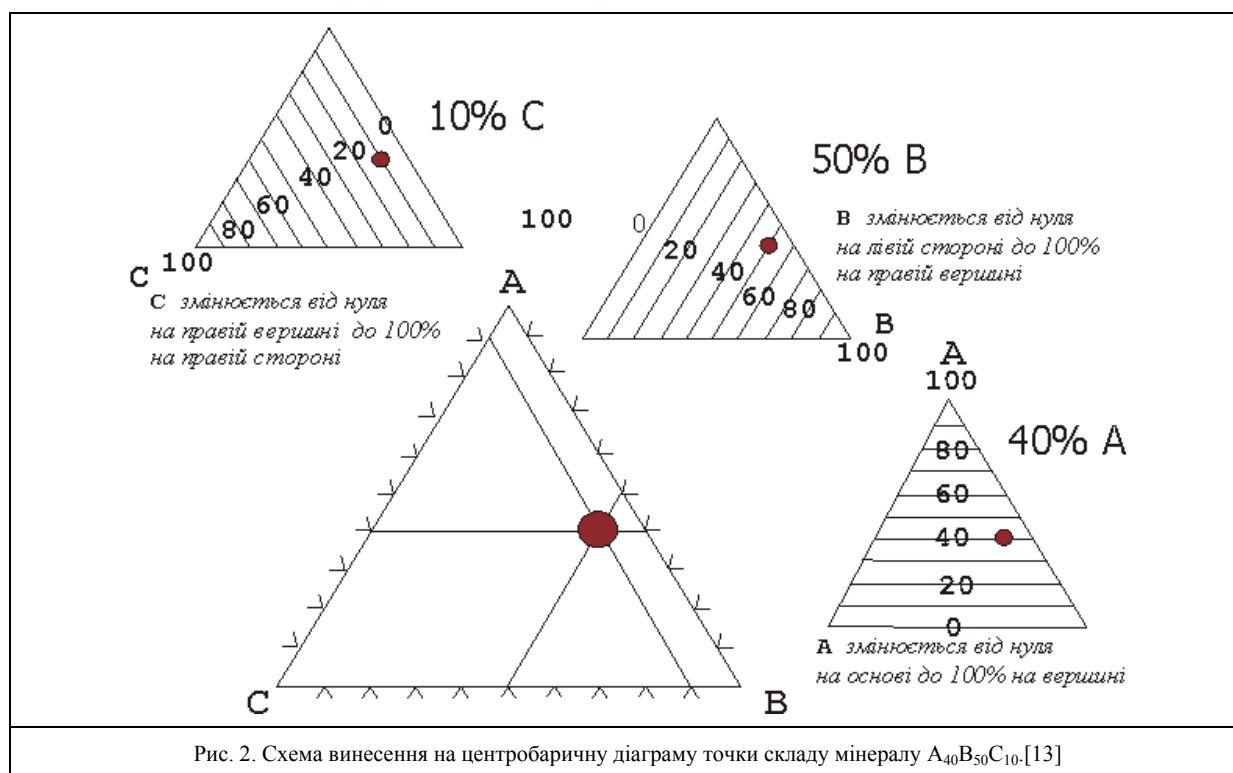
Отже залізистість гранату $F=0,66$. Аналогічним чином розраховуємо залізистість інших мінералів: піроксенів, амфіболів, слюд, олівіну і т.п., для яких ця характеристика є важливою генетичною ознакою.

Графічне зображення хімічного складу мінералів

Варіації складу мінералів можна зобразити графічно. Лінійні діаграми використовують для двокомпонентних систем. Візьмемо формулу конкретного зразка сфалериту (за результатами хімічного аналізу) $(Zn_{0,85}Fe_{0,15})_{1,00}S$. Зрозуміло, що вона відповідає суміші такого складу (в молекулярних кількостях): ZnS 85%, FeS 15%. Їй відповідає точка 2 на відрізку прямої ZnS – FeS (рис. 1). Для зразка складу $(Zn_{0,95}Fe_{0,05})_{1,00}S$ це точка 1, вона лежить ближче до ZnS, ніж точка 2.



Склад мінералів, у яких змінюється концентрація трьох елементів, можна зображати на трикутних (центробаричних) діаграмах, осями на яких є сторони рівностороннього трикутника. Для цього сума вмістів трьох компонентів прирівнюється до 1 (100%), а пропорційні вмісти кожного з компонентів виносяться на графік, як показано на рис. 2.



Отже, за результатами хімічного аналізу, наприклад, олівину (табл. 20), можна розрахувати формульні коефіцієнти мінералу. Побудувавши центробаричну діаграму, компоненти якої в даному конкретному випадку представлені Fe – Mg – Mn, можна графічно зобразити варіації складу олівинів. Тобто кожній конкретній точці на діаграмі відповідає конкретний аналіз олівину. На діаграмі схематично нанесені поля форстериту (головним катіоном є Mg), фаяліту (головним катіоном є Fe), тефроїту (головним катіоном є Mn), а також поле мінералів проміжного складу – олівину.

Таблиця 20

Хімічний склад і формульні коефіцієнти олівину

Оксиди	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	44,32	42,82	43,11	38,24	28,01	28,09	29,07	27,53
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0,56	0,48	0,84	0,69
FeO	6,76	6,62	6,6	29,76	48,35	46,52	36,16	29,97
MgO	51,46	48,75	49,72	30,2	17,79	18,53	22,31	24,3
MnO	1,03	1,09	1,17	1,15	1,66	1,09	1,31	1,04

Σ	103,57	99,28	100,6	99,35	96,37	94,71	89,69	83,9
Формульні коефіцієнти								
Si	1,03	1,04	1,03	1,04	0,89	0,90	0,94	0,93
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03
Σ IV	1,03	1,04	1,03	1,04	0,92	0,92	0,97	0,95
Fe	0,13	0,13	0,13	0,68	1,29	1,25	0,97	0,84
Mg	1,79	1,76	1,78	1,22	0,85	0,89	1,07	1,22
Mn	0,02	0,02	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03
Σ	1,94	1,92	1,93	1,92	2,18	2,16	2,08	2,10
Fe/(Fe+Mg)	0,07	0,07	0,07	0,36	0,60	0,58	0,48	0,41
Mg/(Fe+Mg)	0,93	0,93	0,93	0,64	0,40	0,42	0,52	0,59

Отже, розглянувши діаграму, можна зробити висновок, що більшість аналізів потрапляє в поле олівіну форстерит-фаялітового ряду, і тільки один аналіз потрапляє в поле форстериту.

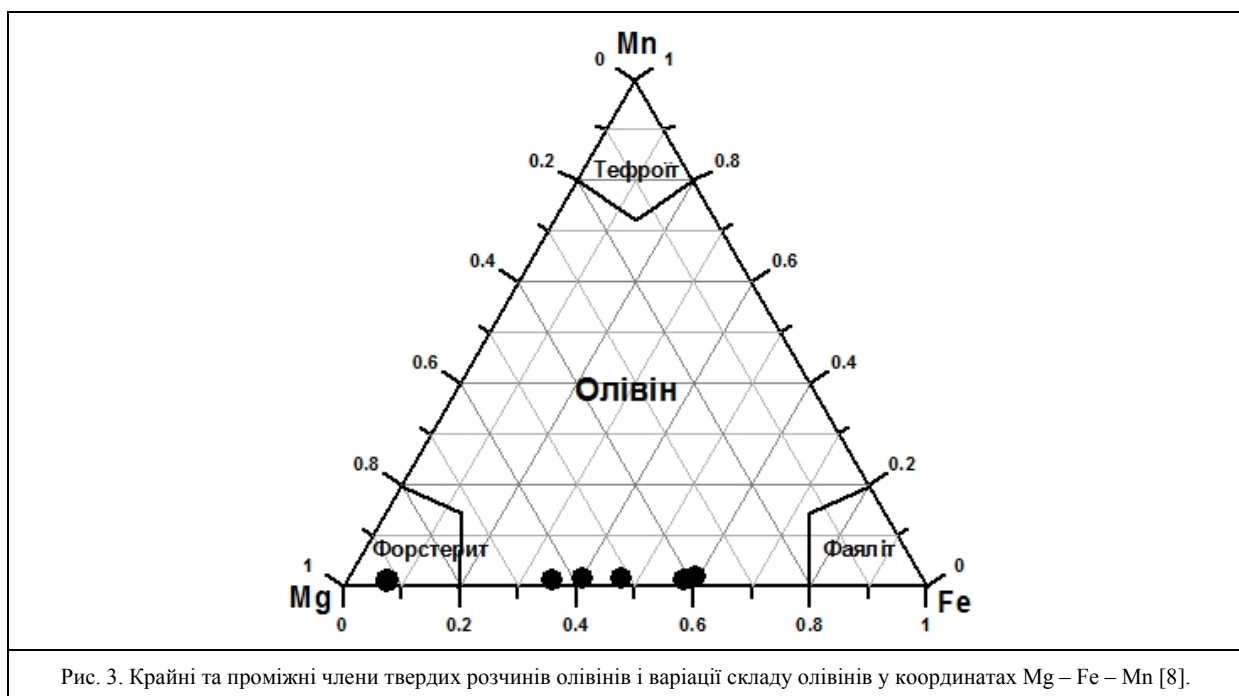
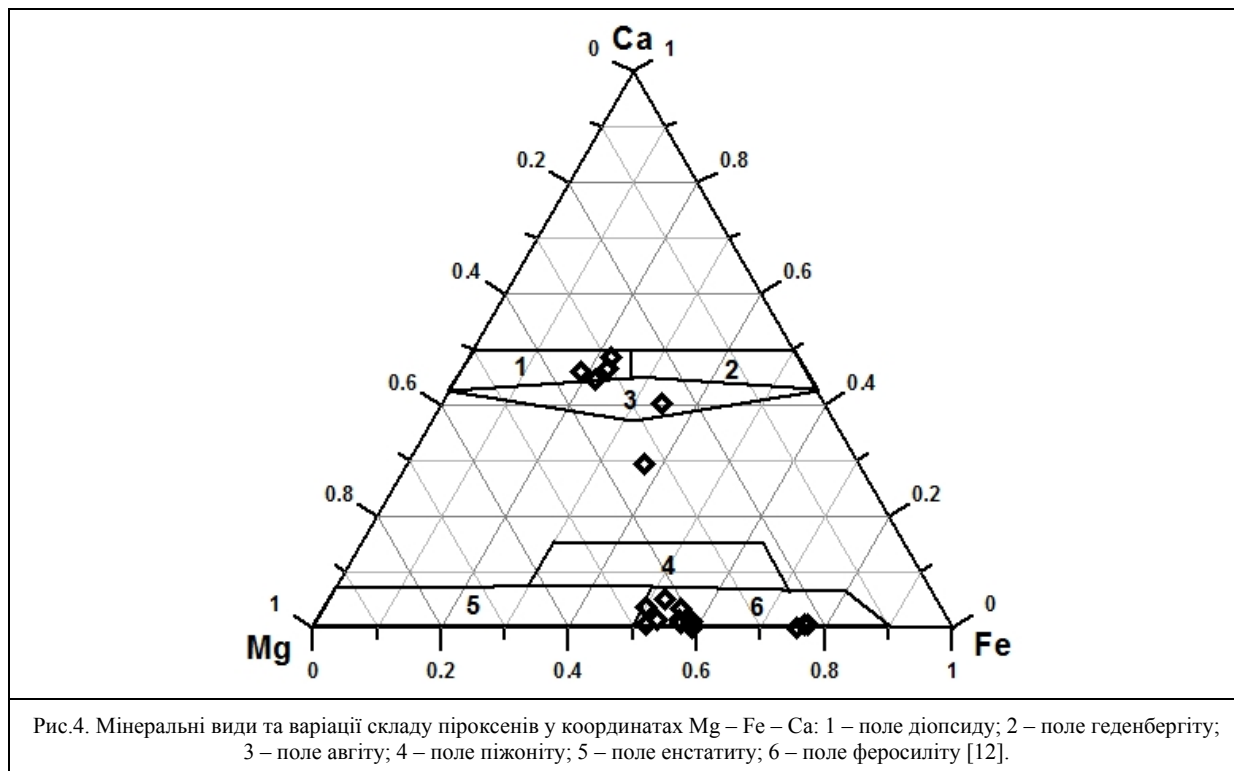


Рис. 3. Крайні та проміжні члени твердих розчинів олівінів і варіації складу олівінів у координатах Mg – Fe – Mn [8].

За результатами хімічного аналізу, наприклад, піроксенів (табл. 21), розраховуємо формульні коефіцієнти мінералів. Побудувавши центробаричну діаграму (рис. 4), компоненти якої в даному конкретному випадку представлені Mg – Fe – Ca, можна графічно зобразити варіації складу піроксенів. Тобто кожній конкретній точці на діаграмі відповідає конкретний аналіз піроксену.



На діаграмі (рис. 4) схематично нанесені поля мінеральних видів Mg – Fe - Ca піроксенів. На діаграмі чітко видно, що досить велика група аналізів потрапила в поле феросиліту, частина аналізів потрапила в поле діопсиду, один аналіз – в поле авгіту, і один потрапив у поле, що не відповідає хімічному складу жодного з піроксенів. Це, можливо, пов'язано з похибкою під час проведення аналізу або, можливо, аналізувалася якась нерозкриталізована фаза.

Таблиця 21

Хімічний склад і формульні коефіцієнти піроксену

Оксиди	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	44,71	34,46	42,56	46,11	42	43,33	39,3	40,79	38,64	37,27	40,28	37,1	48,42	48,39	40,7	40,72	41,35	41,15	45,84
Al ₂ O ₃	4,11	13,24	2,97	3,17	2,4	7,64	3,27	5,3	2,6	2,12	5,29	2,34	2,81	3,3	2,7	1,59	1,54	1,58	2,14
TiO ₂	0,03	1,04	0	0,00	0,11	0	0,08	0	0	0	0	0,14	0	0	8,95	0,16	0	0,1	0,45
FeO	12,94	16,61	10,57	35,29	29,2	27,27	29,22	26,64	29,6	29,22	25,26	27,4	13,03	13,54	19,87	43,05	43,06	43,23	31,14
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0,00	0,39	0	0	0	0,11	1,21	0	0,37	0	0	0	4,18	2,86	3,23	2,57
MgO	11,13	8,38	11,1	13,55	14,05	12,41	12,1	10,96	11,44	11,29	13,06	11,48	9,55	10,23	8,17	7,82	7,01	7,28	16,15
MnO	0,23	0	0	0,61	0,45	0,78	0,41	0,42	0,62	0,33	0,58	0,4	0,28	0	0	0,3	0,71	0,51	0,77
CaO	20,62	10,31	20,09	0,46	0,52	2,07	0,29	1,27	0	0	1,44	0,51	22,07	21,63	18,18	0	0,14	0,16	0,19
Na ₂ O	0	0	1,08	0,80	0,41	1,07	0,27	0,43	0	0	1,11	0	0,06	0,86	0	0	0	0	0,76
K ₂ O	0	1,3	0,05	0,00	0,09	0,07	0,01	0,13	0	0	0,16	0	0,05	0,01	0,02	0	0,14	0,07	0,00
Σ	93,77	85,34	88,42	100,00	89,62	94,64	84,95	85,94	83,01	81,44	87,18	79,74	96,27	97,96	98,59	100	100	100	100,00
Формульні коефіцієнти																			
Si	1,83	1,56	1,84	1,85	1,86	1,79	1,84	1,86	1,86	1,85	1,80	1,86	1,93	1,90	1,65	1,78	1,82	1,81	1,82
Al	0,17	0,44	0,15	0,15	0,13	0,21	0,16	0,14	0,15	0,12	0,28	0,14	0,08	0,11	0,13	0,08	0,08	0,08	0,10
Σ IV	2,00	2,00	1,99	2,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,01	1,97	2,08	1,99	2,00	2,00	1,78	2,01	2,00	2,00	2,02
Al	0,03	0,27	0,00	0,00	0,00	0,16	0,02	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ²⁺	0,44	0,63	0,38	1,19	1,08	0,94	1,15	1,01	1,19	1,21	0,95	1,15	0,43	0,44	0,67	1,58	1,59	1,59	1,04
Mg	0,68	0,57	0,72	0,81	0,93	0,76	0,85	0,74	0,82	0,83	0,87	0,86	0,57	0,60	0,49	0,51	0,46	0,48	0,96
Mn	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,03
Σ	1,16	1,50	1,10	2,02	2,02	1,89	2,04	1,92	2,04	2,06	1,84	2,03	1,07	1,09	1,22	2,10	2,08	2,08	2,02
Ca	0,90	0,50	0,93	0,02	0,02	0,09	0,01	0,06	0,00	0,00	0,07	0,03	0,94	0,91	0,79	0,00	0,01	0,01	0,01
Na	0,00	0,00	0,09	0,06	0,04	0,09	0,02	0,04	0,00	0,00	0,10	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
K	0,00	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Σ	0,90	0,58	1,03	0,08	0,06	0,18	0,04	0,11	0,00	0,00	0,17	0,03	0,95	0,97	0,79	0,00	0,01	0,01	0,07
Fe/(Fe + Mg)	0,39	0,53	0,35	0,59	0,54	0,55	0,58	0,58	0,59	0,59	0,52	0,57	0,57	0,57	0,42	0,24	0,22	0,23	0,48
Mg/(Fe + Mg)	0,61	0,47	0,65	0,41	0,46	0,45	0,42	0,42	0,41	0,41	0,48	0,43	0,43	0,43	0,58	0,76	0,78	0,77	0,52

Наступним прикладом зображення хімічного складу трикомпонентної системи є група польових шпатів: альбіт $Na[AlSi_3O_8]$ – анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$.

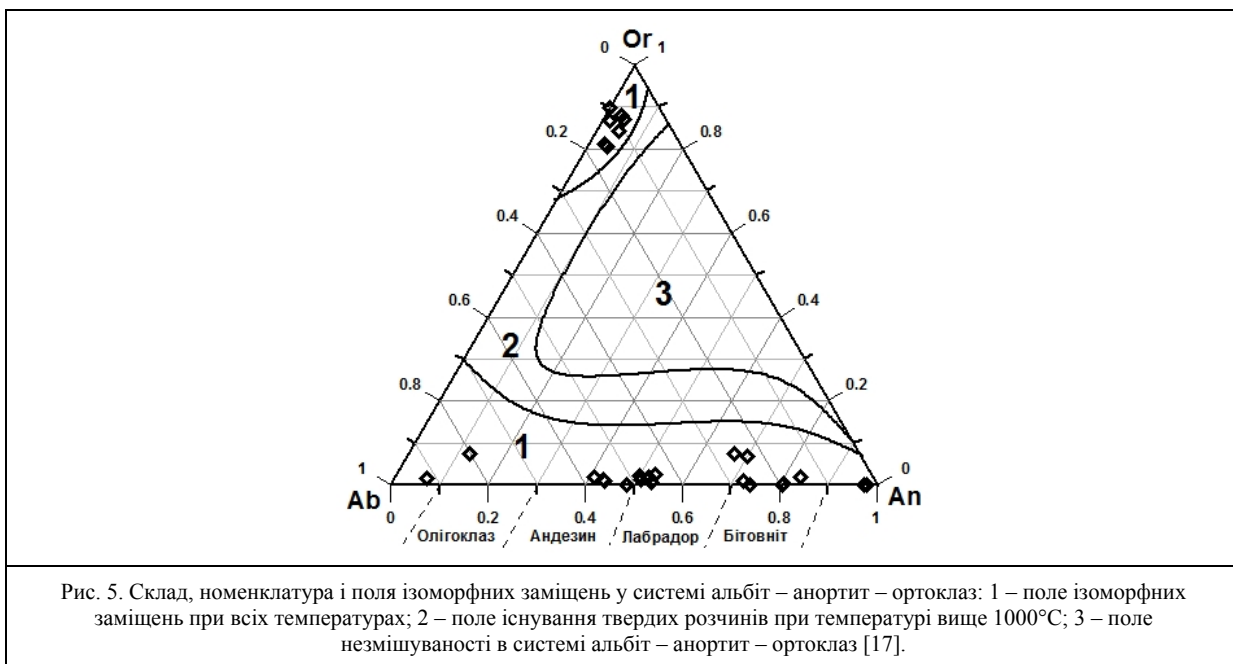


Рис. 5. Склад, номенклатура і поля ізоморфних заміщень у системі альбіт – анортит – ортоклаз: 1 – поле ізоморфних заміщень при всіх температурах; 2 – поле існування твердих розчинів при температурі вище 1000°C; 3 – поле незмішуваності в системі альбіт – анортит – ортоклаз [17].

За результатами хімічного аналізу (таблиця 22,23) розраховуємо формульні коефіцієнти польових шпатів.

Таблиця 22

Хімічний склад і формульні коефіцієнти калієвого польового шпату

Оксиди	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	61,32	58,49	59,48	58,85	58,82	62,57	62,1	67,61	58	61,35
Al ₂ O ₃	21,02	23,46	22,74	23,04	22,93	18,95	18,3	14,78	22,9	21,92
TiO ₂	0	1,12	1,12	1,02	0,91	0,13	0,74	0	0	0
FeO	0	0	0,25	0,22	0,3	0,15	0	0	0	0
MgO	0,97	1,12	1,06	1,27	0,91	0	0	0	0	0
MnO	0,11	0,8	0,81	0,65	0,92	0	0	0	0	0
CaO	0,35	0	0	0	0	0,04	0,7	2,34	0	0
Na ₂ O	1,32	1,66	0,88	1,68	1,21	1,16	1,24	0	2,09	0
K ₂ O	14,92	13,35	13,65	13,27	13,99	15,86	16,1	15,27	14,5	16,73
Σ	100,01	100	99,99	100	99,99	98,86	99,18	100	97,49	100
Формульні коефіцієнти										
Si	2,84	2,71	2,75	2,72	2,73	2,94	2,92	3,12	2,77	2,85
Al	1,15	1,28	1,24	1,26	1,26	1,05	1,02	0,80	1,29	1,20
Ti	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00
Σ	3,99	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,97	3,92	4,05	4,05
Mg	0,07	0,08	0,07	0,09	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05	0,00	0,04	0,12	0,00	0,00
Na	0,12	0,15	0,08	0,15	0,11	0,11	0,11	0,00	0,19	0,00
K	0,88	0,79	0,81	0,78	0,83	0,95	0,97	0,90	0,88	0,99
Σ	1,09	1,08	1,03	1,08	1,08	1,07	1,12	1,01	1,08	0,99
X - (Or) - Kfs	0,87	0,81	0,87	0,81	0,84	0,9	0,87	0,89	0,82	1
X - (Ab) - Kfs	0,12	0,15	0,09	0,16	0,11	0,1	0,1	0	0,18	0
X - (An) - Kfs	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05	0	0,03	0,11	0	0

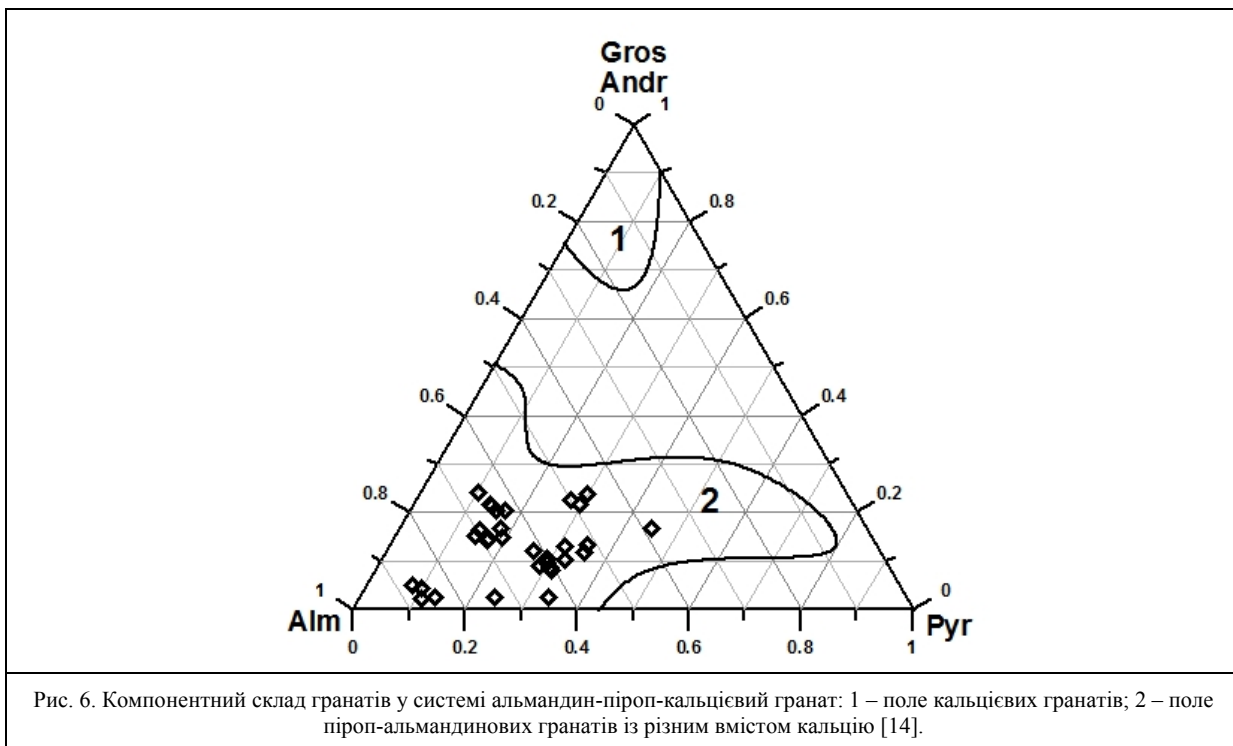
Таблиця 23

Хімічний склад і формульні коефіцієнти плагіоклазів

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	55,93	52,5	47,29	46,24	54,99	53,05	40,08	38,25	54,32	51,64	54,4	52,55	50,63	43,21	50,44	55,98	65,69	48,3	49,11	62,36
Al ₂ O ₃	27,46	27,16	35,82	36,28	30,78	30,38	37,11	33,04	29,29	31,14	30,02	31,35	32,04	36,91	30,23	26,45	21,81	30,92	30,85	24,46
FeO	0	0	0	0,09	0	0,4	0	0	0,16	0,18	0	0	0,34	0,17	0	0	0	0	0	0,32
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0,2	5,6	0,03	0	0	0	0	0	0,44	0	0	0	0	0
MgO	1,38	0,64	0	0,81	0,9	1,45	0	0	1,19	1,42	1,15	1,05	0,95	1,25	0	0	0	0	0	0,63
MnO	0	0	0	0,14		0	0	0,42	0,07	0	0,16	0	0,14	0,06	0	0	0	0	0	0
CaO	10	9,9	14,93	14,52	8,39	8,48	22,28	22,39	8,65	10,14	7,82	9,61	10,67	16,28	15,51	13,06	2,36	15,73	16,24	1,34
Na ₂ O	4,91	4,58	1,93	1,93	4,94	6,04	0,33	0,26	6,11	5,27	6,06	5,05	5,09	1,6	3,21	2,75	8,34	2,87	3,17	10,5
K ₂ O	0,32	0,4	0,03	0	0	0,2	0	0,04	0,18	0,2	0,31	0,39	0,15	0,3	0,17	1,19	1,19	1,29	0	0,3
Σ	100	95,18	100	100,01	100	100	100	100	100	99,99	99,92	100	100,01	99,78	100	99,43	99,39	99,11	99,37	99,91
Формульні коефіцієнти																				
Si	2,51	2,48	2,15	2,11	2,45	2,39	1,88	1,85	2,45	2,34	2,44	2,37	2,30	2,00	2,34	2,53	2,88	2,23	2,26	2,76
Al	1,45	1,51	1,85	1,89	1,55	1,62	2,06	1,88	1,55	1,66	1,59	1,67	1,72	2,01	1,66	1,41	1,13	1,69	1,67	1,24
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΣIV	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,90	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,90	4,00	3,90	3,90	4,00
Fe	0,00	0,00	0,07	0,06	0,07	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Mg	0,09	0,05	0,00	0,06	0,06	0,10	0,00	0,00	0,08	0,10	0,08	0,07	0,06	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Mn	0,00	0,00	0,00	0,01	0	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,48	0,50	0,73	0,71	0,40	0,41	1,12	1,16	0,42	0,49	0,38	0,46	0,52	0,81	0,77	0,63	0,11	0,78	0,80	0,06
Na	0,43	0,42	0,17	0,17	0,43	0,53	0,03	0,02	0,53	0,46	0,53	0,44	0,45	0,14	0,29	0,24	0,71	0,26	0,28	0,90
K	0,02	0,02	0,00	0,00	0	0,01	0	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07	0,07	0,08	0,00	0,02
Σ	1,02	0,99	0,97	1,00	0,96	1,06	1,15	1,20	1,05	1,07	1,00	1,00	1,06	1,06	1,09	0,94	0,89	1,11	1,08	1,03
X-(Ab)-Plg	0,46	0,44	0,19	0,19	0,52	0,56	0,03	0,02	0,56	0,48	0,57	0,48	0,46	0,15	0,27	0,26	0,8	0,23	0,26	0,92
X-(An)-Plg	0,52	0,53	0,81	0,81	0,48	0,43	0,97	0,98	0,43	0,51	0,41	0,5	0,53	0,83	0,72	0,67	0,13	0,7	0,74	0,06
X-(Kfs)-Plg	0,02	0,03	0	0	0	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07	0,07	0,07	0	0,02
	лабр.	лабр.	бітовн.	бітовн.	андез.	андез.	анорт.	анорт.	андез.	лабр.	андез.	андез.	лабр.	бітовн.	бітовн.	лабр.	олігок.	альбіт	бітовн.	альбіт

На рис. 5 зображені склад, номенклатура і поля ізоморфних заміщень у системі альбіт-анортит-ортоклаз. Проби поділилися на дві групи. Одна група розмістилася в полі ортоклазу, друга – плагіоклазів від альбіту до анортиту.

За результатами хімічного аналізу гранатів (табл. 24, аналізувалися гранати з гранат-біотитових сланців, ендербітів, кварц-плагіоклазових пегматитів та кімберлітів) розраховуємо формульні коефіцієнти мінералів. Побудувавши центробаричну діаграму (рис. 6), крайні члени якої представлені альмандином, піропом і кальцієвими гранатами, можна графічно зобразити варіації складу гранатів. Тобто кожній конкретній точці на діаграмі відповідає конкретний аналіз гранату.



На трикомпонентній діаграмі альмандин-піроп-кальцієвий гранат (рис. 6) є два поля гранатів різного складу: з одного боку, піроп-альмандинові гранати з різним вмістом кальцію (поле № 2), з іншого – кальцієві гранати (поле № 1). Складний обрис першого поля зумовлений тим, що піроп у чистому вигляді в природних парагенезисах не трапляється, а завжди вміщує приблизно однакову кількість кальцієвого і певну кількість альмандинового компонента. Поле безкальцієвих гранатів не виходить за межі складу гранатів гранулітової фації.

По лінії альмандин-кальцієвий гранат розрив значно вужчий (на лінії піроп-кальцієвий гранат аналізи відсутні взагалі) і зумовлений наявністю описаних вище гранатів граничного складу. Гранати в цьому ряді, збагачені піропом, утворюють розрив, зумовлений недостатньою здатністю до ізоморфного заміщення (при Р-29 кбар отримана навіть повна серія твердих розчинів піроп-гросуляр), а виникненням нових парагенезисів: діопсид-дистен для еклогітової та діопсид-анортит для гранулітової фації й інших парагенезисів, отриманих під час експериментальних досліджень. Кількість компонентів тут збільшується: система перестає бути відповідно дво- і трикомпонентною.

Таблиця 24

Хімічний склад і формульні коефіцієнти гранатів

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	38,61	38,81	38,48	35,36	38,75	34,7	35,6	36,6	38,17	39,12	39,19	38,43	38,47	37,23	34,5	34,63	35,14	35,91	32,16	33,04	36,40	31,3
Al ₂ O ₃	21,29	21,28	18,63	19,32	19,24	18,37	18,57	19,25	20,89	21,01	21,51	21,85	20,7	21,72	21,3	20,37	20,82	21,95	20,62	20,97	18,10	18,15
TiO ₂	0,25	0	0,00	0	0	0,03	0	0	0,31	0,08	0	0,25	0	0	0	0	0	0	0,11	0	0,00	0
FeO	26,85	23,56	22,80	23,6	22,28	17,5	17	17,6	27,75	27,78	26,98	26,53	28,65	31,25	27,8	27,45	27,7	28,6	36,22	36,98	29,00	21,62
Fe ₂ O ₃	0,63	2,72	5,49	7,3	4,67	2,03	2,72	2,16	0	0	0	0	0	0	1,57	1,42	2,86	1,43	4,3	3,08	3,86	0
MgO	6,42	7,53	8,54	7,47	8,51	5,42	6,16	6	4,22	7,88	7,42	7,22	7,44	3,65	3,29	3,35	3,67	2,5	2,35	1,91	3,25	3,34
MnO	1,18	0,7	0,85	1,47	0,88	5,96	5,78	6,22	0,84	0,88	1,04	0,79	1,14	0	1,05	0,93	0,83	1	2,7	2,31	0,63	0
CaO	4,11	3,31	3,95	4,33	4,55	6,19	6,82	6,12	7,04	3,11	3,3	3,6	3,24	5,74	7,29	7,11	6,89	8,18	1,41	1,65	4,86	4,36
Na ₂ O	0,55	1,91	1,16	1,15	1,11	0,24	0,44	0,4	0,49	0,07	0,12	0,92	0,25	0,41	0	0	0	0,12	0	0	1,00	1,03
Σ	99,89	99,82	99,91	100	100	90,44	93,09	94,35	100	100	99,56	99,62	99,89	100	96,8	95,26	97,91	99,69	99,87	99,94	97,10	79,80
Формульні коефіцієнти																						
Si	3,01	3,00	3,00	2,81	3,00	3,00	2,99	3,02	3,01	3,04	3,04	2,98	3,01	2,96	2,85	2,90	2,87	2,88	2,69	2,75	3,01	3,04
Al	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,10	0,13	0,12	0,31	0,25	0,00	0,00
ΣIV	3,01	3,00	3,00	3	3,00	3,00	2,99	3,02	3,01	3,04	3,04	2,98	3,01	2,96	3	3	3	3	3	3	3,01	3,04
Al	1,96	1,94	1,71	1,62	1,76	1,87	1,84	1,87	1,94	1,92	1,96	2,00	1,91	2,04	1,92	1,91	1,87	1,96	1,72	1,81	1,77	2,08
Ti	0,02	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,04	0,16	0,32	0,44	0,27	0,13	0,17	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,09	0,18	0,09	0,27	0,19	0,24	0
ΣB	1,97	1,94	2,03	2,06	2,03	2,00	2,01	2,00	1,96	1,93	1,96	2,02	1,91	2,04	2,02	2,00	2,04	2,04	2,00	2,00	2,01	2,08
Fe ²⁺	1,75	1,52	1,49	1,57	1,44	1,26	1,19	1,21	1,83	1,80	1,75	1,72	1,88	2,08	1,92	1,92	1,89	1,92	2,53	2,57	2,01	1,76
Mg	0,75	0,87	0,99	0,89	0,98	0,70	0,77	0,74	0,50	0,91	0,86	0,84	0,87	0,43	0,41	0,42	0,45	0,30	0,29	0,24	0,40	0,48
Mn	0,08	0,05	0,06	0,10	0,06	0,44	0,41	0,43	0,06	0,06	0,07	0,05	0,08	0,00	0,07	0,07	0,06	0,07	0,19	0,16	0,04	0,00
Ca	0,34	0,27	0,33	0,37	0,38	0,57	0,61	0,54	0,60	0,26	0,27	0,30	0,27	0,49	0,65	0,64	0,60	0,70	0,13	0,15	0,43	0,45
ΣA	3,00	2,99	3,05	3,1	3,03	3,01	3,06	2,99	3,08	3,05	2,97	3,05	3,13	3,06	3,04	3,05	3,01	3,01	3,15	3,12	3,04	2,889
Almandine	0,6	0,56	0,52	0,54	0,5	0,43	0,4	0,41	0,62	0,60	0,59	0,59	0,61	0,69	0,63	0,63	0,63	0,64	0,81	0,82	0,70	0,65
Pyrope	0,26	0,32	0,35	0,3	0,34	0,23	0,26	0,25	0,17	0,30	0,29	0,29	0,28	0,14	0,13	0,14	0,15	0,10	0,09	0,08	0,14	0,18
Spessartin	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,15	0,14	0,15	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,05	0,02	0,00
Grossular	0,12	0,1	0,12	0,13	0,13	0,19	0,21	0,18	0,20	0,09	0,09	0,10	0,09	0,16	0,21	0,21	0,20	0,24	0,04	0,05	0,15	0,17

Побудова трикомпонентних діаграм у програмі Grapher 7

Склад мінералів, у яких змінюється концентрація трьох елементів, можна зобразити на трикутних (центробаричних) діаграмах. Осями є сторони рівностороннього трикутника. Для цього сума вмістів трьох компонентів прирівнюється до 1 (100%), а пропорційні вмісти кожного з компонентів виносяться на графік.

	A	B	C
1	Fe	Mg	Ca
2	1.75	0.75	0.34
3	1.52	0.87	0.27
4	1.49	0.99	0.33
5	1.57	0.89	0.37
6	1.44	0.98	0.38
7	1.26	0.70	0.57
8	1.19	0.77	0.61
9	1.21	0.74	0.54
10	1.83	0.50	0.60
11	1.80	0.91	0.26
12	1.75	0.86	0.27
13	1.72	0.84	0.30
14	1.88	0.87	0.27
15	2.08	0.43	0.49
16	1.92	0.41	0.65
17	1.92	0.42	0.64
18	1.89	0.45	0.60
19	1.92	0.30	0.70
20	2.53	0.29	0.13
21	2.57	0.24	0.15
22	2.01	0.40	0.43
23	1.76	0.48	0.45
24	1.93	0.48	0.42
25	1.86	0.54	0.42
26	1.90	0.46	0.39
27	1.63	0.84	0.21
28	1.89	1.00	0.07
29	2.18	0.72	0.08
30	2.46	0.38	0.08
31	2.60	0.33	0.06
32	1.13	1.32	0.49

Рис. 7. Винесення коефіцієнтів у таблицю для внесення даних в Grapher 7.

Наприклад, нам треба побудувати центробаричну діаграму для гранатів. Хімічний склад і формульні коефіцієнти наведені в табл. 24. Маючи хімічний склад мінералу, розраховуємо формульні коефіцієнти (за звичайним кисневим методом або за зарядами) і вносимо їх у таблицю Microsoft Office Excel таким чином (рис. 7). Наступний крок: відкриваємо програму Grapher 7 і клікаємо на трикутник (рис. 8).



Рис. 8. Вибір у програмі Grapher 7 іконки для побудови центробаричної діаграми.

Наступний крок: експортуємо наші дані з Microsoft Office Excel у програму Grapher 7. При натисканні на іконку з трикутником відкриваються файли, збережені в Microsoft Office Excel. Вибираємо файл, у якому ми зберегли наші дані, та клікаємо на «Открыть» (рис. 9). Отримуємо трикутник із нашими даними (рис. 10), але потрібно підписати вершини. Вершини підписуємо тими елементами, варіації хімічного складу яких нас цікавлять при нанесенні їх на центробаричну діаграму. В нашому рівносторонньому трикутнику внизу справа підписуємо Mg, внизу зліва підписуємо Fe^{2+} , на вершині – Ca. Для цього в Object Manager вибираємо Ternary Plot (рис. 11), клікаємо, після виникнення іконки Properties Ternary Plot 1 (рис. 12) вибираємо Plot. Тут вибираємо для осей відповідні елементи.

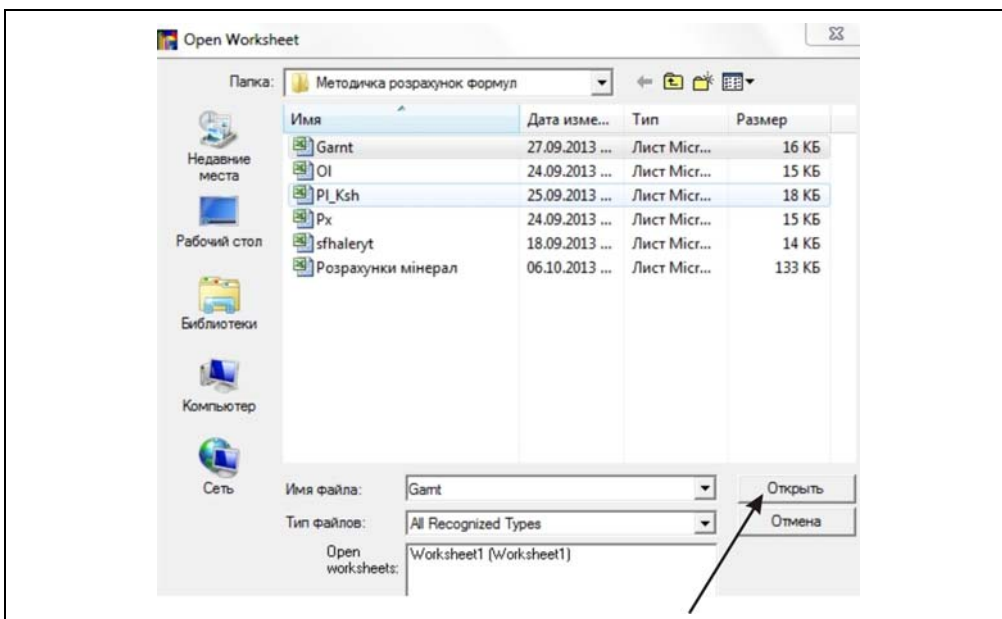
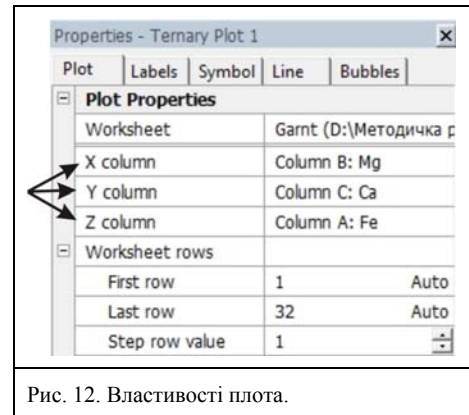
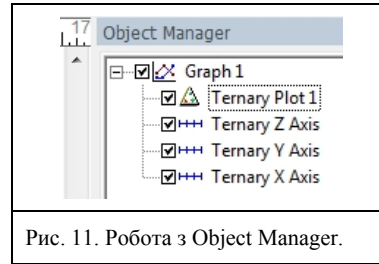
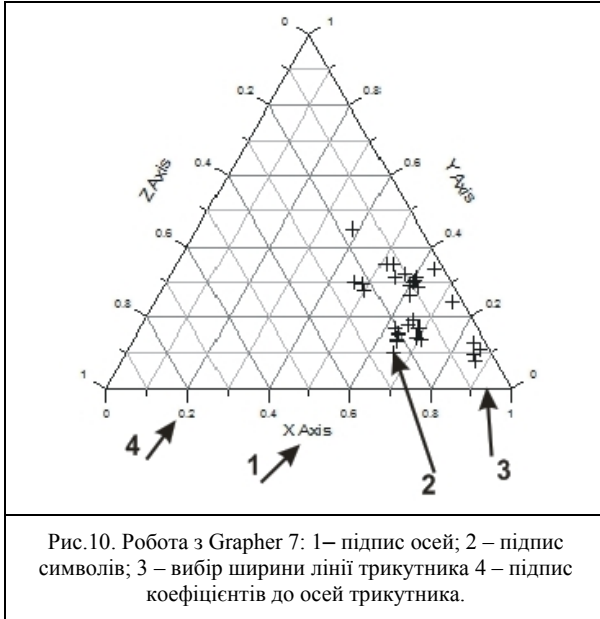
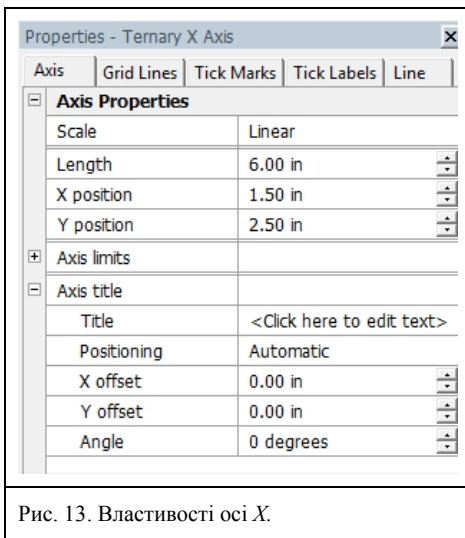


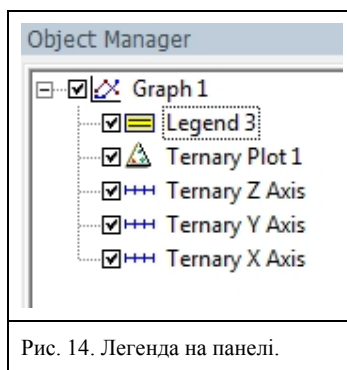
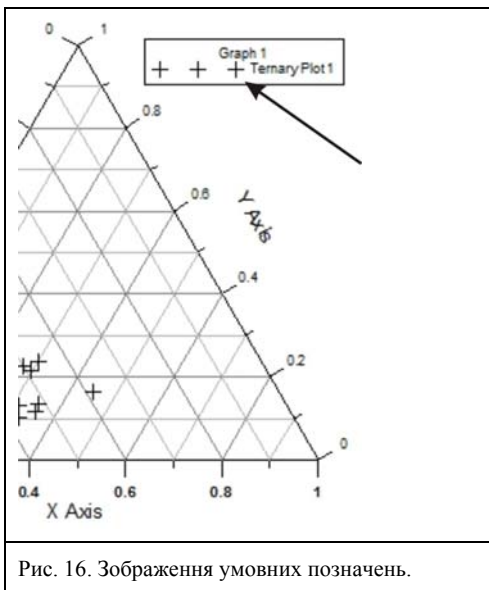
Рис. 9. Експортування файлів із Microsoft Office у програму Grapher 7.



У даному випадку осі X відповідає Mg , осі Y відповідає Ca , осі Z відповідає Fe . Наступний крок: вибір форми символу (рис. 10, 2). Символи можуть мати різноманітну форму: хрестики, кружечки, ромбики, квадратики, кола; залежно від кількості аналізів, тобто завантаженості діаграми, на свій смак можна вибрати форму символу, для цього в опції **Properties – Ternary Plot 1** клікаємо на **Symbol**.

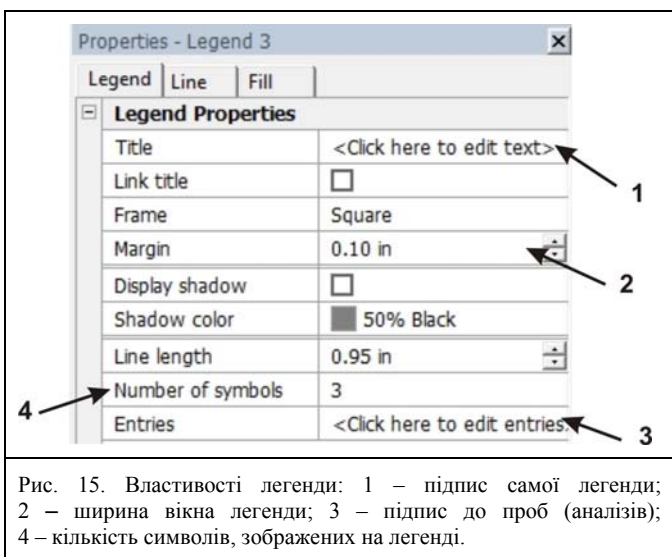


Щоб підписати осі, вибрати товщину ліній осей і розмір нанесених біля осей коефіцієнтів у **Object Manager** (рис. 11) вибираємо по черзі осі, з якими працюємо. Наприклад, починаємо з осі X , в **Object Manager** (рис. 11), клікаємо на **Ternary X Axis** і отримуємо **Properties – Ternary X Axis** (рис. 13). Для того, щоб підписати вісь X , у нашому випадку ми присвоїли їй символ Mg , треба клікнути на **<Click here to edit text>** і вписати потрібний символ. Символ буде вписаний замість **X Axis** (див. рис. 10), але буде розміщений, як і попередній напис, посередині сторони трикутника, а має бути розміщений внизу справа. Щоб розмістити в потрібному місці символ, треба методом підбору клікаючи на **X offset** і (або), **Y offset** вибрати величини, на які слід пересунути напис, щоб він був у потрібному місці. **Angle** – це кут повороту напису, ця функція використовується при підписуванні осей Y і Z . Для того, щоб вибрати товщину осей (зрозуміло, що в центробаричній діаграмі всі три осі повинні мати однакову товщину), треба в даному випадку для осі X клікнути в **Properties – Ternary X Axis** на **Line** і вибрати потрібну вам товщину. Для зміни розміру винесених біля осей коефіцієнтів потрібно в **Properties – Ternary X Axis** клікнути на **Tick Labels** і вибрати розмір шрифту, в якому вони будуть фігурувати в діаграмі. Таким чином потрібно виконати всі операції під час роботи з осями Y і Z . Немалу роль у таких діаграмах відіграє оформлення умовних позначень. Для цього потрібно в **Object Manager** (рис. 11) клікнути на **Graph 1** лівою клавішею і вибрати **Add legend**. На нашій діаграмі виникне напис (див. рис. 14). Написи в легенді можна поміняти. Для цього клікаємо на правій панелі два рази лівою клавішею на **legend** (рис. 14) і виникає напис **Properties-Legend** (в даному конкретному випадку **Properties-Legend 3**) (рис. 15).



Отже, в цій опції ми маємо можливість підписати легенду. Замість Graph 1 у легенді (рис. 16) має фігурувати напис: «Умовні позначення», для цього потрібно в Properties – Legend 3 клікнути на Title (рис. 15, 1) і набрати потрібний підпис. Легенда зображена в чорній рамці (рис. 16), ширина цієї рамки регулюється натисканням на Margin (рис. 15, 2) і вибором величини потрібного розміру. На легенді зображено три символи, вибрані нами для зображення точок

аналізів (на конкретному прикладі це – хрестики), нам для зображення умовних позначень вистачить одного знака (хрестика), для цього натискаємо на Number of symbols (рис. 15, 4) і вибираємо число 1. Для підпису назв проб (аналізів) потрібно скористатися Entries (рис. 15, 3) і набрати назву проб (аналізів). Тоді замість Ternary Plot 1 (рис. 16) на вашій легенді буде фігурувати ваш підпис.



Таким чином, в загальному, працюємо у програмі Grapher 7. Цією програмою передбачено ще багато цікавих і дуже потрібних функцій, але основне наше завдання – це графічне зображення хімічного складу трикомпонентної системи, з чим ми і ознайомилися.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. *Авидон В.П.* Коэффициенты для минералогических и петрохимических пересчетов. М.: Недра, 1976.
2. *Авидон В.П.* Таблицы для пересчета весовых процентных содержаний окислов в формульные и атомные (ионные) количества. М.: Недра, 1968.
3. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия. М.: Мир, 1987.
4. *Борнеман-Старынкевич И.Д.* Руководство к расчету формул минералов. М., 1964.
5. *Булах А.Г.* Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967.
6. *Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии: практ. руководство и справочник. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1995.
7. *Гинзбург А.И.* Методы минералогических исследований: справочник. М.: Недра, 1985.
8. *Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1983.
9. *Годовиков А.А.* Структурно-химическая систематика минералов. М., 1997.
10. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971.
11. *Лазаренко Є.К.* Курс мінералогії. К.: Вища школа, 1970.
12. *Скакун Л.З.* Мінералогія. Конспект лекцій. Ч. 3. Систематична мінералогія. Окисолі, галогеніди. Львів: Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003.
13. *Скакун Л.З.* Мінералогія. Конспект лекцій. Ч. 1. Загальна мінералогія. Львів: Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2002.
14. *Соболев Н.В.* Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964.
15. *Херблат К., Клейн К.* Минералогия по системе Дена. М.: Недра, 1982.
16. *Штрюбель Г., Циммер З.Х.* Минералогический словарь. М.: Недра, 1987.
17. *Milovsky A.V. and Kononov O.V.* Mineralogy. Moskov: Mir Publishers, 1985.

Зміст

Передмова.....	1
Хімічний склад і формули мінералів.....	2
Принцип розрахунку формул мінералів.....	3
Розрахунок формул безпосередньо за результатами хімічного аналізу.....	4
Звичайний (класичний) метод розрахунку за киснем.....	4
Кисневий метод розрахунку формул за зарядами.....	8
Деякі особливості розрахунку формул за результатами мікрозондового аналізу.....	11
Розрахунок мінального складу мінералів.....	13
Графічне зображення хімічного складу мінералів.....	15
Побудова трикомпонентних діаграм у програмі Grapher 7.....	24