
**ПРИКЛАДНАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ**

**РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАСЧЕТУ И ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ
ПО ДАННЫМ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ**© 2022 г. Почетный чл. В. Г. Кривовичев¹, *, д. чл. Ю. Л. Гульбин², **¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: vkrivovi@yandex.ru

**e-mail: ygulbin@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2021 г.

После доработки 19.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Статья содержит рекомендации по расчету эмпирических формул минералов. Они касаются методов анализа химического состава минералов (полного химического и электронно-зондового), методов расчета (анионного, катионного) и способов представления результатов вычислений. Даны примеры расчетов, рассмотрены типичные ошибки, допускаемые при записи формул.

Ключевые слова: формулы минералов, химический анализ, методы расчета

DOI: 10.31857/S0869605522010087

В настоящей статье суммированы основные подходы и приемы расчета и представления кристаллохимических формул минералов по результатам химических анализов. Подготовка этой публикации была вызвана наличием, к сожалению, не таких уж и редких, зачастую систематических ошибок в формулах минералов, допускаемых в статьях, как поступающих в журнал “Записки РМО”, так и публикуемых в других изданиях.

**#1. СУММА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КАК КОНТРОЛЬ
ЕГО ПОЛНОТЫ И КАЧЕСТВА**

Результаты химического анализа минерала в литературе приводят в виде содержащий компонент, выраженных в массовых процентах (мас. %). При этом химический состав бескислородных соединений (простых веществ, интерметаллидов, сульфидов и их аналогов, галогенидов и др.) записывают в виде совокупности содержаний элементов, а химический состав кислородсодержащих минералов (оксидов, силикатов, сульфатов, карбонатов, и др.) традиционно дают в виде содержаний оксидов (кроме дополнительных анионов, например, галогенов F, Cl, I, для которых приводят содержания элементов). В любом случае, если анализ выполнен правильно, сумма содержаний компонент в идеальном случае равняется 100 мас. %, а в реальных анализах, с учетом аналитических погрешностей, эта сумма обычно отличается от 100%, но незначительно. Во времена, когда “мокрый” химический анализ главенствовал в минералогии, было принято считать, что высококачественными являются химические анализы, суммы которых находятся в пределах 99.5–100.5 мас. %.

Сегодня химический состав минералов чаще всего определяется ставшим уже рутинным методом электронно-зондового (нередко для краткости именуемого микро-

зондовым) анализа, что позволяет практически без разрушения препарата получать сведения о химическом составе минеральных зерен на участках в несколько квадратных микрометров. Однако эти достоинства микронзондового анализа, образно говоря, обходятся достаточно дорого, поскольку, в отличие от классических методов аналитической химии, с его помощью невозможно определить содержание в минерале легких элементов – Н (т.е. воды или гидроксильных групп), Li, Be, B, C, N. Кроме того, при рутинном микронзондовом анализе нельзя оценить валентное состояние химических элементов переменной валентности (например, Fe^{2+} и Fe^{3+} ; Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} ; S^{2-} , S^{4+} и S^{6+}). По этим причинам при микронзондовом анализе сумма анализа может быть меньше 100 мас. %, и эту сумму дополняют до 100% содержаниями компонентов, которые оценивают другими методами в отдельных пробах и/или рассчитывают, опираясь на стехиометрию соединения. Что же касается точности электронно-зондового анализа, то для минералов, в которых нет неопределяемых этим методом компонентов, т.е. сумма анализа в идеале должна быть 100 мас. %, допустимой считается сумма в пределах 98.5–101.5 мас. %. На практике, учитывая технические проблемы с полировкой образцов, с характером углеродного напыления и прочее, для таких минералов приемлемыми во многих случаях признаются анализы, имеющие суммы в пределах 98–102 мас. %.

#2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ

Существует несколько методов расчета эмпирических (кристаллохимических) формул минералов по данным их химического анализа. Наиболее надежным и объективным является метод расчета формул по числам атомов в элементарной ячейке минерала. Применение этого метода требует знания плотности минерала и объема элементарной ячейки, что существенно ограничивает его использование (Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002; Булах и др., 2014).

Более распространены анионный метод, катионный метод, метод расчета “на сумму всех атомов” (если определены содержания всех элементов в минерале) и метод расчета формул по зарядам. Главное ограничение, возникающее при их использовании, состоит в знании теоретической формулы минерала (Борнеман-Старынкевич, 1964; Булах, 1964, 1967; Булах и др., 1995, 2014; Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002; и др.).

Расчет формул бескислородных минералов (интерметаллидов, сульфидов и их аналогов, галогенидов и др.) обычно не вызывает особых затруднений, а основные приемы расчетов достаточно четко изложены в соответствующих руководствах (Булах и др., 1995, 2014; Кривовичев, Золотарев, 2002; Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002). В качестве примера рассмотрим сфалерит [теоретическая формула с учетом изоморфных замещений $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$], анализ которого приведен в табл. 1. Формула этого минерала может быть рассчитана анионным (по S) и катионным (по сумме катионов) методами в предположении, что вакансии в структуре отсутствуют.

Последовательность расчета следующая (табл. 1):

1. Находим атомные количества катионов и анионов (серы), разделив содержания элементов (мас. %) (колонка 1) на их атомные массы (колонка 2).

2. Вычисляем суммы атомных количеств катионов (Σ катионов) и анионов (Σ анионов).

2. Определяем расчетные факторы (нормировочные множители) РФ, которые равны:

(а) при расчете по анионам (сере)

$$\text{РФ} = 1/\Sigma \text{ анионов (атомное количество S)} = 1/1.0468 = 0.9553,$$

(б) при расчете по сумме катионов

$$\text{РФ} = 1/\Sigma \text{ катионов} = 1/1.0608 = 0.9427.$$

Таблица 1. Расчет формулы сфалерита анионным ($S = 1$) и катионным (Σ катионов = 1) методами

Исходные данные				Метод расчета			
компонент	содержание, мас. %	атомная масса	атомное количество	(а) по анионам		(б) по катионам	
				к. ф.	заряд	к. ф.	заряд
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Zn	44.67	65.39	0.6831	0.653	+1.305	0.644	+1.288
Fe	18.25	55.85	0.3268	0.312	+0.624	0.308	+0.616
Mn	2.66	54.94	0.0484	0.046	+0.093	0.046	+0.091
Cd	0.28	112.41	0.0025	0.002	+0.005	0.002	+0.005
			$\Sigma = 1.0608$	$\Sigma = 1.013$	$\Sigma = +2.027$	$\Sigma = 1.000$	$\Sigma = +2.000$
S	33.57	32.07	1.0468	1.000	-2.00	0.987	-1.974
Сумма	99.43						

Таблица 2. Расчет формулы сфалерита методом расчета на сумму атомов (Σ катионов + $S = 2$)

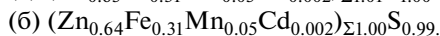
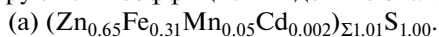
Исходные данные				к. ф.*	заряд
компонент	содержание, мас. %	атомная масса	атомное количество		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Zn	44.67	65.39	0.6831	0.648	+1.297
Fe	18.25	55.85	0.3268	0.310	+0.620
Mn	2.66	54.94	0.0484	0.046	+0.092
Cd	0.28	112.41	0.0025	0.002	+0.005
			$\Sigma = 1.0608$	$\Sigma = 1.007$	$\Sigma = +2.014$
S	33.57	32.07	1.0468	0.993	-1.986
Сумма	99.43				

Примечание. $R\Phi = 2/(1.0608 + 1.0468) = 0.9490$.

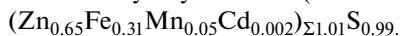
3. Рассчитываем коэффициенты атомов в формуле минерала (к. ф.), умножая атомные количества элементов на $R\Phi$. Полученные коэффициенты для различных методов приведены в столбцах 5 и 7 соответственно.

4. Для проверки точности арифметических расчетов вычисляем сумму положительных $\Sigma(+)$ и отрицательных $\Sigma(-)$ зарядов (колонки 6 и 8), затем проверяем баланс зарядов. Согласно общему правилу, формула минерала должна быть электронейтральной. Поэтому, если ошибок в расчетах нет, то должно выполняться равенство $\Sigma(+)=\Sigma(-)$. В рассматриваемом примере небольшое расхождение при подсчете баланса зарядов [+0.027 (а) и -0.026 (б)] обусловлено погрешностями анализа.

По результатам расчета записываем формулу минерала. При записи формулы округляем коэффициенты до 2-го знака:



Для сравнения в табл. 2 приведены результаты расчета формулы сфалерита методом расчета “на сумму атомов” (Σ катионов + $S = 2$). Рассчитанная формула имеет вид:



Наряду с анионным и катионным, метод расчета “на сумму атомов” достаточно часто используется для сульфидов (например, сульфосолей сложного состава). Преиму-

Таблица 3. Расчет формулы граната анионным ($O = 12$) и катионным ($A + B + T = 8$) методами

компонент	Исходные данные				Метод расчета				
	содержание, мас. %	молекулярная масса	молекулярное количество	атомное количество		(а) по анионам		(б) по катионам	
				катион	анион	к. ф.	заряд	к. ф.	заряд
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
SiO ₂	37.47	60.09	0.6236	0.6236	1.2472	2.946	+11.784	2.941	+11.764
TiO ₂	0.39	79.90	0.0049	0.0049	0.0098	0.023	+0.092	0.023	+0.092
Al ₂ O ₃	17.41	101.94	0.1708	0.3416	0.5124	1.613	+4.839	1.611	+4.833
Fe ₂ O ₃	7.15	159.70	0.0448	0.0896	0.1344	0.423	+1.269	0.422	+1.266
FeO	14.62	71.85	0.2035	0.2035	0.2035	0.961	+1.922	0.960	+1.920
MnO	0.88	70.94	0.0124	0.0124	0.0124	0.059	+0.118	0.059	+0.118
MgO	2.75	40.32	0.0682	0.0682	0.0682	0.322	+0.644	0.322	+0.644
CaO	19.76	56.08	0.3523	0.3523	0.3523	1.665	+3.330	1.662	+3.324
Сумма	100.43			1.6961	2.5402	8.012	+24.00	8.000	+23.96

щество такого подхода состоит в том, что погрешность расчета формульных коэффициентов, порождаемая аналитической ошибкой определения содержаний компонентов, распределяется поровну между катионами и анионами.

Второй пример касается расчета формулы кислородсодержащего соединения и основан на анализе граната ряда гроссуляр–андрадит, в котором приведены результаты определения содержаний закисного и окисного железа (Дир и др., 1965, табл. 16, анализ 9; Deer et al., 1997, table 58, analysis 23). Согласно современной номенклатуре (Grew et al., 2013) структурная формула гранатов этого ряда имеет вид: $A_3B_2[TO_4]_3$, где $A = Mg, Fe^{2+}, Ca, Mn$; $B = Al, Fe^{3+}, Ti^{4+}$; $T = Si, Al$; теоретическое число анионов – 12, теоретическое число катионов – 8.

Последовательность расчета (табл. 3):

1. Находим молекулярные количества оксидов путем деления их содержаний (мас. %) на молекулярные массы.

2. Рассчитываем атомные количества катионов и кислорода с учетом стехиометрии оксидов.

3. Вычисляем суммы атомных количеств катионов и кислорода.

4. Находим расчетные факторы:

(а) при расчете анионным методом

$$РФ = 12/\Sigma \text{ анионов (кислорода)} = 12/2.5399 = 4.7246,$$

(б) при расчете катионным методом

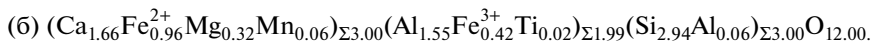
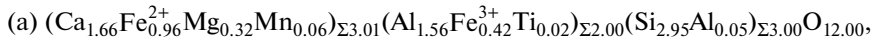
$$РФ = 8/\Sigma \text{ катионов} = 8/1.6961 = 4.7167.$$

5. Рассчитываем коэффициенты атомов в формуле минерала, умножая атомные количества катионов на РФ.

6. Для проверки точности арифметических расчетов проверяем баланс зарядов. В случае анионного метода имеет место точное равенство положительных и отрицательных зарядов (24.000), в случае катионного метода – небольшой дефицит положительных зарядов (+23.96), связанный с ошибками анализа.

По результатам расчета записываем формулу минерала. Для этого распределяем элементы по структурным позициям: (1) в позицию T помещаем Si и то количество Al, которое необходимо для полного заполнения этой позиции; (2) в позицию B помещаем

ем оставшийся Al, Fe³⁺ и Ti⁴⁺; (3) в позицию А – Ca, Fe²⁺, Mg и Mn²⁺. В окончательном виде формула формулы гроссуляра будут иметь следующий вид:



Кроме записи формул, широко практикуется представление результатов расчетов в виде таблиц. При их составлении коэффициенты атомов в формуле минерала располагаются вслед за исходными данными. Обязательно указывается расчетный фактор (например, O = 12 или A + B + T = 8). Ниже приводится фрагмент подобной таблицы (табл. 4).

#3. РАСЧЕТ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МИКРОЗОНДОВЫХ АНАЛИЗОВ

Определенные сложности возникают при расчете формул кислородсодержащих минералов, химический состав которых определен микрозондовым анализом. При этом следует отметить, что микрозондовые анализы безводных минералов, не содержащих легких элементов (H, Li, Be, B, C, N), элементов переменной валентности и характеризующихся фиксированными отношениями катионов и анионов в формуле (отсутствием вакансий в структуре), достаточно хорошо рассчитываются традиционными методами.

Расчет формул минералов, в структуре которых присутствуют вакансии, содержащих воду и элементы переменной валентности, на основе данных микрозондового анализа требует специальных подходов и приемов. Рассмотрим эти подходы на примере магнезиально-железистых силикатов и алюмосиликатов.

1 группа: минералы, в кристаллических структурах которых отсутствуют вакансии (большинство минералов групп оливина, пироксенов, граната и др.).

В табл. 5 приведен анализ граната из предыдущего примера (табл. 3), в котором все железо представлено в закисной форме ($\text{FeO}^* = 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = 0.9 \times 7.15 + 14.62 = 21.06$ мас. %). В таком виде анализ аналогичен микрозондовым данным. Пересчет этого анализа на формулу осуществляется по стандартной схеме (табл. 5):

1. Расчет молекулярных количеств оксидов (колонка 4).

2. Расчет атомных количеств катионов и анионов (колонки 5, 6).

3. Вычисление расчетных факторов

(а) анионный метод

$$\text{РФ} = 12/\Sigma \text{ анионов (кислорода)} = 12/2.4954 = 4.8088,$$

(б) катионный метод

$$\text{РФ} = 8/\Sigma \text{ катионов} = 8/1.6961 = 4.7167.$$

4. Расчет коэффициентов в формуле (колонки 7, 8).

5. Расчет баланса зарядов (колонки 8, 10).

По результатам расчета анионным методом баланс достигается: $\Sigma(+)=\Sigma(-)=24.00$. По результатам расчета катионным методом имеет место дефицит положительных зарядов: $\Sigma(+)=23.539$. Для компенсации этого дефицита переводим часть железа из двухвалентной формы в трехвалентную

$$\text{Fe}^{3+} = 24 - 23.539 = 0.461,$$

$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} = 1.383 - 0.461 = 0.922.$$

Данная операция позволяет рассчитать формульные коэффициенты Fe³⁺ и Fe²⁺. Они несколько отличаются от аналогичных коэффициентов, приводимых в табл. 3 (0.422 и 0.960 соответственно). Это связано с тем, что при пересчете данных полного силикатного анализа катионным методом (табл. 3), вследствие погрешности анализа сумма положительных зарядов не соответствует теоретической (равна $\Sigma(+)=23.96$).

Таблица 4. Табличная форма представления результатов расчета формулы граната

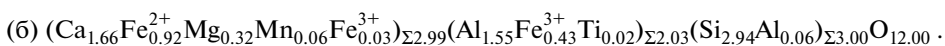
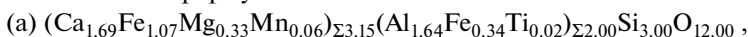
Компонент	Содержание, мас. %
SiO ₂	37.47
TiO ₂	0.39
Al ₂ O ₃	17.41
Fe ₂ O ₃	7.15
FeO	14.62
MnO	0.88
MgO	2.75
CaO	19.76
Сумма	100.43
O = 12	
Si	2.946
Al	0.054
ΣT	3.000
Al	1.559
Fe ³⁺	0.423
Ti ⁴⁺	0.023
ΣB	2.005
Fe ²⁺	0.961
Mn	0.059
Mg	0.322
Ca	1.665
ΣA	3.007

По результатам расчета записываем формулу минерала. Для этого распределяем элементы по структурным позициям:

(а) в случае анионного метода – в позицию *T* помещаем Si (3.00); в позицию *B* – Al, Ti и то железо, которое необходимо для полного заполнения этой позиции (1.64 + 0.02 + 0.34 = 2.00); в позицию *A* – оставшееся железо и двухвалентные катионы (1.07 + 0.06 + 0.33 + 1.69 = 3.15);

(б) в случае катионного метода – в позицию *T* помещаем Si и то количество Al, которое необходимо для полного заполнения этой позиции (2.94 + 0.06 = 3.00); в позицию *B* – оставшийся Al, Ti и количество Fe³⁺, которое необходимо для полного заполнения этой позиции (1.55 + 0.02 + 0.43 = 2.00); в позицию *A* – оставшийся Fe³⁺, рассчитанное количество Fe²⁺ и двухвалентные катионы (0.03 + 0.92 + 0.06 + 0.32 + 1.66 = 2.99).

Рассчитанная формула:



В случае анионного метода расчет формулы выполнен в предположении, что все железо имеет степень окисления 2+. Однако, этому предположению противоречит заметный дефицит алюминия в позиции *B*, что требует вхождения в данную позицию окисного железа. Сказанное заставляет отдать предпочтение формуле, рассчитанной катионным методом. Она достаточно хорошо соответствует формуле граната, рассчитанной на основе полного силикатного анализа.

Таблица 5. Расчет формулы граната по данным микронзондового анализа

компо- нент	Исходные данные					Метод расчета			
	содер- жание, мас. %	молеку- лярная масса	молеку- лярное ко- личество	атомное количество		(а) по анионам		(б) по катионам	
				катион	анион	к. ф.	заряд	к. ф.	заряд
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	37.47	60.09	0.6236	0.6236	1.2472	2.999	+11.995	2.941	+11.765
TiO ₂	0.39	79.90	0.0049	0.0049	0.0098	0.023	+0.094	0.023	+0.092
Al ₂ O ₃	17.41	101.94	0.1708	0.3416	0.5124	1.642	+4.927	1.611	+4.833
FeO*	21.06	71.85	0.2931	0.2931	0.2931	1.410	+2.819	1.383	+2.765
MnO	0.88	70.94	0.0124	0.0124	0.0124	0.060	+0.119	0.059	+0.117
MgO	2.75	40.32	0.0682	0.0682	0.0682	0.328	+0.656	0.322	+0.643
CaO	19.76	56.08	0.3523	0.3523	0.3523	1.695	+3.389	1.662	+3.324
Сумма	99.72			1.6961	2.4954	8.157	+24.00	8.001	+23.539

Примечание. FeO* = Fe₂O₃ + FeO.

2 группа: минералы, в кристаллических структурах которых имеются (или предполагаются) вакансии.

Примером являются минералы надгруппы амфиболов с кристаллохимической формулой $AB_2^VI C_5(IV T_8 O_{22})W_2$, $A = Na, K, Ca$; $B = Ca, Na, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li$; $C = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti, Mn^{3+}, Li$; $T = Si, Al, Ti$; $W = OH, F, Cl, O$. По характеру заполнения позиции W дополнительными анионами надгруппа амфиболов делится на две группы (Hawthorne et al., 2012): (1) амфиболы, в которых в позиции W преобладают (OH, F, Cl); и (2) оксо-амфиболы, у которых в позиции W преобладает кислород.

В свою очередь, в зависимости от доминирующих катионов в позиции B встречающиеся в природе амфиболы группы (1) разделены на пять подгрупп: (а) Mg–Fe–Mn, (б) Ca, (в) Na–Ca, (г) Na и (д) Li амфиболы. Сумма катионов ($A + B + C + T$) в минералах этих подгрупп непостоянна и может изменяться от 15 до 16 на каждые 23 O в безводной формуле. Поэтому перерасчет результатов микронзондового анализа минералов этих подгрупп на кристаллохимическую формулу с количественной оценкой степени окисления железа возможен только на основе определенных предпосылок, которые базируются на накопленном опыте по изучению их химического состава и структурных особенностей. Так, например, формулы Mg–Fe–Mn амфиболов (антофиллита, жедрита, куммингтонита и др.) рекомендуется рассчитывать на 15 катионов ($B + C + T$), а формулы Ca (тремолита, чермакита и др.), Na–Ca (рихтерита, тарамита и др.) и Na (арфведсонита, рибекита и др.) амфиболов – на 13 катионов ($C + T$).

В качестве примера приведем последовательность расчета формулы кальциевого амфибола группы (1) с одновалентными анионами в виде добавочных анионов. Как отмечалось выше, среди существующих подходов к расчету формул подобных амфиболов предпочтение отдается нормировке на 13 катионов ($C_5 + T_8$) (Schumacher, 1991).

В табл. 6 приведен анализ амфибола, взятый из работы (Kohn, Spear, 1990). Пересчет этого анализа на формулу ведется по стандартной схеме. Для вычисления расчетного фактора используется формула

$$PФ = 13/(C + T) = 13/(Si + Ti + Al + Fe + Mn + Mg) = 13/1.4605 = 8.9011.$$

Расчет баланса зарядов показывает наличие дефицита положительных зарядов: $\Sigma(+)$ = = 45.351. Для компенсации этого дефицита переводим часть железа из двухвалентной формы в трехвалентную

Таблица 6. Расчет формулы амфибола катионным методом ($C + T = 13$) по данным микрозондового анализа

компонент	содержание, мас. %	молекулярная масса	молекулярное количество	атомное количество		к. ф.	заряд
				катион	анион		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
SiO ₂	42.34	60.09	0.7046	0.7046	1.4092	6.272	+25.088
TiO ₂	0.41	79.90	0.0051	0.0051	0.0103	0.046	+0.184
Al ₂ O ₃	16.11	101.94	0.1580	0.3160	0.4740	2.813	+8.439
FeO*	17.70	71.85	0.2463	0.2463	0.2463	2.193	+4.386
MnO	0.05	70.94	0.0007	0.0007	0.0007	0.006	+0.012
MgO	7.57	40.32	0.1877	0.1877	0.1877	1.671	+3.342
CaO	10.13	56.08	0.1837	0.1837	0.1837	1.635	+3.270
Na ₂ O	1.91	61.98	0.0308	0.0616	0.0308	0.549	+0.549
K ₂ O	0.43	94.20	0.0046	0.0091	0.0046	0.081	+0.081
Сумма	96.82		Σ ($C + T$) = 1.4604			13.001	+45.351

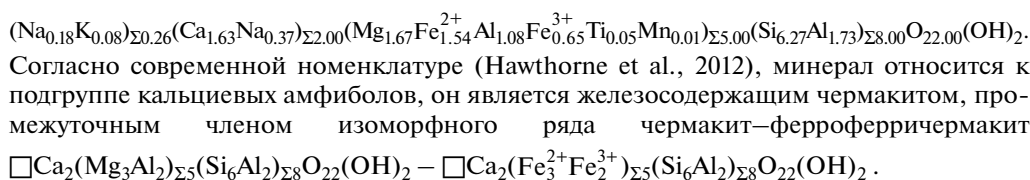
Примечание. FeO* = Fe₂O₃ + FeO.

$$\text{Fe}^{3+} = 46 - 45.351 = 0.649,$$

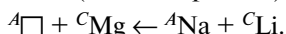
$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} = 2.193 - 0.649 = 1.544.$$

По результатам расчета записываем формулу минерала. Для этого в позицию *T* помещаем Si и то количество Al, которое необходимо для полного заполнения этой позиции ($6.27 + 1.73 = 8.00$); в позицию *C* – оставшийся Al, а также Ti, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Mn ($1.08 + 0.05 + 0.65 + 1.54 + 1.67 + 0.01 = 5.00$); в позицию *B* – Ca и то количество Na, которое необходимо для полного заполнения этой позиции ($1.63 + 0.37 = 2.00$); в позицию *A* – оставшийся Na и K ($0.18 + 0.08 = 0.26$).

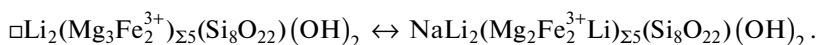
Рассчитанная формула:



Определенную сложность представляет пересчет микрозондовых анализов литиевых амфиболов, поскольку кроме отсутствия данных по содержанию лития в минерале расчеты осложняются тем, что литий может входить не только в позицию *B* (как в холмквистите), но и в позиции *B* и *C* (как в педрисите) по схеме:

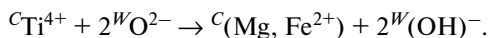


Например, в изоморфном ряду клиноферрихолмквистит–феррипедрисит:



Это приводит к необходимости проведения дополнительных исследований: в первую очередь определения содержания лития и оценки степени окисления железа.

Рассмотрим приемы расчета формул минералов второй группы, которая представлена оксоамфиболами, в позиции *W* которых преобладает кислород. Установлено (Oberti et al., 1992), что вхождение кислорода в позицию *W* обусловлено вхождением Ti⁴⁺ в позицию *C* (*MI*) согласно схеме изоморфизма:



Эта замена уменьшит количество (ОН) в *W* в два раза по сравнению с количеством катионов Ti в *M1*. Таким образом, при повышенном содержании Ti^{4+} в позиции *C* формулы амфиболов рекомендуют рассчитывать не на 24(O, OH, F, Cl) или 23O, а на 22O + 2Ti к. ф. Таким образом, согласно последней формуле, максимальная расчетная основа равна 24O [для 1Ti к. ф., см. например, керсутит $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_3\text{TiAl})_{\Sigma 5}(\text{Si}_6\text{Al}_2)_{\Sigma 8}\text{O}_{22}\text{O}_2$].

Более подробные рекомендации по методам расчета кристаллохимических формул и распределению элементов по позициям можно найти в статьях, посвященных номенклатуре и классификации отдельных групп минералов (Morimoto, 1989; Leak et al., 1997; Rieder et al., 1998; Armbruster et al., 2006; Henry, 2011; Hawthorne et al., 2012; Grew et al., 2013; Bosi et al., 2019) и в ряде других публикаций (Spear, Kimball, 1984; Droop, 1987; Jacobson, 1989; Schumacher, 1991, 1997, 2007; Шумахер, 1998; Ercit, 2002; Locock, 2014).

#4. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ

1. При записи формул сначала указываются катионы, затем – анионы или анионные радикалы. Например, ZnS для сфалерита, NaCl для галита, $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ для форстерита. Комплексные анионы выделяются скобками.

2. Катионы, занимающие разную структурную позицию, за некоторыми исключениями записываются в порядке убывания их координационных чисел. Например, в формуле амфибола (эденита) $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{AlSi}_7\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ катионы натрия имеют координационное число 12, кальция – 8, магния – 6, алюминия и кремния – 4. Однако исключений много, и в основном они представляют собой давно известные минералы, написание формул которых устоялось много лет назад и стало традиционным. Так, например, формулу шпинели приводят как MgAl_2O_4 , но координационное число Mg – 4, а Al – 6, а формулу берилла как $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ при координационных числах Be, Al и Si – 4, 6 и 4 соответственно.

3. Катионы, занимающие одну и ту же структурную позицию, заключают в скобки. Внутри скобок катионы располагаются в порядке убывания их содержаний (коэффициентов в формуле). Пробелы между обозначениями не ставятся. После скобок обязательно указывается коэффициент, суммирующий количества атомов в структурной позиции. Рекомендуется использовать для обозначения этого коэффициента прописную греческую букву сигма, например: $(\text{Mg}_{0.57}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma 1.07}$.

4. При записи формул в табличной форме коэффициенты в формуле располагаются вслед за исходными данными (содержаниями компонентов, мас. %) и группируются по структурным позициям. Дополнительно приводятся коэффициенты, суммирующие количества атомов в структурных позициях. Структурные позиции, если они вносятся в формулу, обозначаются надстрочным индексом и выделяются курсивом или полужирным шрифтом, например: *T* или **T** для тетраэдрических позиций, *M* или **M** для позиций катионов металлов: ${}^M1\text{Ca}_2{}^M2\text{Pb}_3({}^T\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ (гедифан). В самой таблице или в примечании к ней обязательно указываются метод расчета формулы и величина расчетного фактора (например, O = 12.5 или $M + T = 6$).

5. При обсуждении особенностей формул в тексте используются стандартные сокращения: к. ф. (коэффициенты в формуле) или а. ф. (атомов на формулу, русскоязычный эквивалент аббревиатуры *apfu* – atoms per formula unit).

Авторы благодарны проф. И.В. Пекову за ценные и конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борнеман–Старынкевич И.Д.* Руководство к расчету формул минералов. М.: Наука, **1964**. 224 с.
- Булах А.Г.* Расчет формул минералов. М.: Недра, **1964**. 132 с. 2-е изд. испр. и дополн. М.: Недра, **1967**. 144 с.
- Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г.* Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, **2014**. 133 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, **1995**. 260 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 1. Ортосиликаты и кольцевые силикаты. М.: Мир, **1965**. 371 с.
- Доливо-Добровольский В.В., Гульбин Ю.Л.* Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических расчетов процессов минералообразования. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского горного института, **2002**. 70 с.
- Кривовичев В.Г., Золотарев А.А.* Химический состав минералов и графические способы его изображения. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, **2002**. 84 с.
- Шумахер Дж.К.* Оценка соотношения двух- и трехвалентного железа в амфиболах по результатам микросондовых анализов // ЗВМО. **1998**. № 1. С. 101–109.

Recommendations for Mineral Formula Calculations from Chemical Analytical Data

V. G. Krivovichev^{a, *} and Yu. L. Gulbin^{b, **}^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia^bSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: vkrivovi@yandex.ru

**e-mail: ygulbin@yandex.ru

The article contains recommendations on empirical formula calculations. They concern methods of the determination of chemical composition of minerals (wet chemical methods and electron microprobe analysis), formula calculation procedures (anion- and cation-based calculations) and the presentation of calculation results. Examples of the calculations are provided and typical errors made when writing formulae are considered.

Keywords: mineral formulae, chemical analysis, calculation procedures

REFERENCES

- Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Yu., Pasero M.* Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. J. Miner.* **2006**. Vol. 18. P. 551–567.
- Borneman-Starynkevich I.D.* A handbook of the mineral formula calculation. Moscow: Nauka, **1964**. 224 p. (in Russian).
- Bosi F., Biagioni C., Pasero M.* Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 183–192.
- Bulakh A.G.* A calculation of mineral formulae. Moscow: Nauka, **1964**. 132 p. (in Russian).
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G.* Mineral formulae. Thermodynamics in mineralogy and geochemistry. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **1995**. 260 p. (in Russian).
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G.* Structure, isomorphism, formulae, and classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2014**. 133 p. (in Russian).
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* Rock-forming minerals. Vol. 1A. Orthosilicates. 2nd Ed. London: Geological Society, **1997**. 917 p.
- Dolivo-Dobrovolsky V.V., Gulbin Yu.L.* Physical chemistry of geological processes. Methods of physical and chemical calculations. Saint Petersburg: Saint Petersburg Mining Institute, **2002**. 70 p. (in Russian).
- Droop G.T.R.* A general equation for estimating Fe³⁺ in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Miner. Mag.* **1987**. Vol. 51. P.431–437.
- Ercit T.S.* The mess that is “allanite”. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1411–1419.
- Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U.* Nomenclature of the garnet supergroup. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. P. 785–811.

- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 2031–2048.
- Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow D.I., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-super group minerals. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 895–913.
- Jacobson C.E. Estimation of Fe³⁺ microprobe analyses: observations on calcic amphibole and chlorite. *J. Metamorph. Geol.* **1989**. Vol. 7. P. 507–513.
- Kohn M.J., Spear F.S. Two new geobarometers for garnet amphibolites, with applications to southeastern Vermont. *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 89–96.
- Krivovichev V.G., Zolotarev A.A. A chemical composition of minerals and its graphical representation. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2002**. 84 p.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Linthout K., Laird J., Mandarino J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W., Youzhi G. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Minerals Names. *Canad. Miner.* **1997**. Vol. 35. P. 219–246.
- Locock A.J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. *Computers & Geosciences*. **2014**. Vol. 62. P. 1–11.
- Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 143–156.
- Oberti R., Ungaretti L., Cannillo E., Hawthorne F.C. The behavior of Ti in amphiboles. I. Four- and six-coordinated Ti in richterite. *Eur. J. Miner.* **1992**. Vol. 3. P. 425–439.
- Schumacher J.C. Appendix 2. The estimation of the proportion of ferric iron in the electron-microprobe analysis of amphiboles. *Canad. Miner.* **1997**. Vol. 35. P. 238–246.
- Schumacher J.C. Empirical ferric iron corrections: necessity, assumptions, and effects on selected geothermobarometers. *Miner. Mag.* **1991**. Vol. 55. P. 3–18.
- Schumacher J.C. Metamorphic amphiboles: composition and coexistence. *Rev. Miner. Geochem.* **2007**. Vol. 67. P. 359–416.
- Spear F.S., Kimball C. RECAMP – A FORTRAN IV program for estimating Fe³⁺ contents in amphiboles. *Computers & Geosciences*. **1984**. Vol. 10. P. 317–325.