

Изчисляване на количествата на минералите и общите коефициенти на разпределение в скали от Боровишкия вулкански район, Източни Родопи

Методи Караджов, Андрей Андреев

Karadjov, M., A. Andreev. 1998. Calculation of mineral proportions and bulk distribution coefficients in rocks of Borovitsa volcanic area, Eastern Rhodopes. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 33, 99-111

Major and some trace-elements were analyzed in 6 representative samples from Borovitsa volcanic area, their corresponding groundmass and 29 separated mineral phases. Element mass balance model was represented with system of equations where unknown values were mineral proportions W_i . The problem was solved with Albarede and Provost computer program, based on algorithm for least squares fitting and general error analysis. According to formula $KD = \sum W_i \cdot Kd_i$ bulk distribution coefficients of 33 elements were calculated.

Key words: mass balance, mineral proportions, distribution coefficients, geochemistry, Borovitsa volcanic area.

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Science, 1113 Sofia, e-mail: metodi@geology.acad.bg

Ключови думи: масов баланс, минерални пропорции, коефициенти на разпределение, геохимия, Боровишки вулкански район.

Адрес: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София.

Увод

За нуждите на петрогенетичното моделиране, когато кристализират едновременно няколко минерални фази е необходимо да се използва общият (валов) коефициент на разпределение (KD). Той е мярка за разпределението на химическия елемент между кристализиращите твърди фази като цяло и магмената топилка (Хендерсон, 1985). KD е равен (уравнение 1) на сумата от произведенията на пропорцията W на всеки минерал в парагенезата и съответния на минерала частен коефициент на разпределение (Kd):

$$KD = W_1 \cdot Kd_1 + W_2 \cdot Kd_2 + \dots + W_n \cdot Kd_n \quad (1)$$

При наличието на комплексни аналитични данни, изчислението на KD е затруднено поради неизвестните количества от присъстващите минерали. Съвременната аналитична техника позволява директно тяхното определяне

чрез рентгенов количествен фазов анализ, но при него съществува проблем с подбора на подобни стандартни образци, без които резултатите могат да бъдат компрометирани. Друг много по-неточен начин е минералното броене на интеграционна масичка. Съществува и трети начин, демонстриран в настоящото изследване, при който аналитичните данни са включени в задача от мултивариантното числено моделиране. Постановката на задачата може да се опише по следния начин. Ако в дадена скала (R) присъства неизвестно количество от минералите клинопироксен (Cpx), ортопироксен (Opx), биотит (Bi), плагиоклаз (Pl), санидин (San), амфибол (Amf), магнетит (Mt), апатит (Ap), основна маса (OM) и т.н., а са анализирани SiO_2 , MgO и т.н., описанието на баланса на всеки от определените елементи води до система от линейни уравнения

$$\begin{aligned} R_{\text{SiO}_2} &= a \cdot \text{Cpx}_{\text{SiO}_2} + b \cdot \text{Opx}_{\text{SiO}_2} + c \cdot \text{Bi}_{\text{SiO}_2} + \dots \\ R_{\text{MgO}} &= a \cdot \text{Cpx}_{\text{MgO}} + b \cdot \text{Opx}_{\text{MgO}} + c \cdot \text{Bi}_{\text{MgO}} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

и т. н.

Системата има решение, ако броят (N) на неизвестните коефициенти a, b, ... е равен на броя (n) на променливите, характеризиращи R, Cpx, Opx, Bi и т. н. От друга страна, правилото на Гибс за степените свобода изисква $n > N$, което превръща системата линейни уравнения в преопределена и тя трябва да се решава по метода на най-малките квадрати (Ралстон, 1972).

Вулканитите от южната периферия на Боровишката калдера, Източни Родопи, са добре изучени в петрографско и петрохимично отношение. Това е дало основание за моделно изследване на представителни за района скали. Избрани са проби с нарастващо силициево съдържание, както следва: едропорфирен Безводненски шошонит (S1), Кадънски шошонит (S2), Бездивенски латит (L), Маденски кварц-латит (QL), Боровишки нискосилициев риолит (R) и Гьомдъшки високосилициев риолит (HR). След комплексен химичен анализ на скалите, съответната им основна маса и сепарирани от тях мономинерални фракции са определени концентрациите на сравнително голям брой елементи. Настоящото изследване има за цел от тези аналитични данни да се изчислят минералните пропорции и общите коефициенти на разпределение като начална информация за решаване на някои петрогенетични хипотези.

Описание на компютърната програма

Определянето на минералните пропорции, сведено до решаване на задача (2), е постигнато с помощта на специализирана компютърна програма, създадена от Albaredo, Provost (1976), но нейният, написан на разширен Fortran IV листинг, е публикуван частично. Поради това програмата е допълвана и адаптирана за компютри тип ИВМ-370 и персонални компютри. В момента се съхранява при А. Андреев (ГИ — БАН) под името МВЕQ.

Преопределената система линейни уравнения се решава чрез итеративно съчетаване на алгоритъма на най-малките квадрати с анализа за разпространение на грешките. Програмата дава възможност получените решения да се проверяват за достоверност по известния в статистиката χ -тест. Ако при геоложката и аналитичната работа е пропусната значима минерална фаза, този програмен сегмент лесно открива грешката. Авторите (Albaredo, Provost, 1976)

са я демонстрирали чрез петроложки и геохимичен масов баланс на лунни скални проби.

Входният програмен файл трябва да съдържа:

1. Матрица от данни за химичния състав на минералните фази и основната маса, към която е добавен векторът, описващ химичния състав на цялата скала;

2. Втора матрица, наречена матрица на грешките (матрица, която съдържа абсолютното стандартно отклонение на всеки аналитичен резултат, записан в матрицата от данни за химичния състав);

3. Математични и физични ограничения под формата на равенства (например, сумата от минерални фази и осн. маса е равна на 1 или 100%) и неравенства (количеството на която и да е минерална фаза е по-голямо от 0);

4. Желаната достоверност на модела, при която може да се прекрати итеративния изчислителен процес.

Изчислителният процес може да завърши с един от следните изходи:

1. Получаване на еднозначно и стабилно решение, в което са спазени физичните и математичните ограничения и получената достоверност надминава зададената;

2. Получаване на нестабилно или нереално решение, напр. отрицателно количество за някоя минерална фаза;

3. Безкраен итеративен процес, поради лоша сходимост или невъзможност да се достигне желаната достоверност.

Както се вижда, благоприятен е единствено първият изход и за да се достигне до него трябва да се предприеме ревизия на входния файл. Коректното изменение на входните данни допуска:

1. Разширяване на матрицата за химичния състав чрез включване в решението на допълнително анализирани елементи или фази;

2. Вариране на стойностите на грешките във втората матрица или

3. Намаляване на зададената достоверност на модела до определена граница.

По принцип, програмният алгоритъм изисква броя на участващите в изчисленията химични елементи да бъде по-голям от броя на изследваните минерални фази. Колкото този брой е по-голям, толкова по-бързо се достига до благоприятно решение.

Матрица от входни данни

В таблици 1—7 е представен определеният химичен състав на скалите, съответната им основна маса и сепарираниите фенокристали. Някои от числата в тях (специално за магнетита) са заградени в скоби, както и кварца (Q) в най-киселите скали. Това означава, че тези данни са взети от други литературни източници (Ellam et al., 1989; Francalanci, 1989; De Pieri et al., 1984) след внимателно геохимично съпоставяне, защото стойностите са необходими в моделиращата задача. Включеният γ -тест показва, че до коректно решение се достига, ако в изчисленията за скалата S1 и QL участват 33 елемента, за S2 и L — 26 елемента, за R — 31 елемента и за HR — 24 елемента. Същият тест наложи и включването на литературни данни за кварц при най-киселите проби (R и HR). От друга страна, анализираниите елементи под празния ред в таблици 2—7 не участват във входната матрица.

Таблица 1

Химичен състав на представителни скали от Боровишкия вулкански район,
Източни Родопи

Table 1

Chemical composition of representative rocks from Borovitsa volcanic area,
Eastern Rhodopes

[%]	S1	S2	L	QL	R	HR
SiO ₂	54,09	55,79	60,70	65,58	70,60	74,99
Al ₂ O ₃	15,80	15,36	16,84	14,08	13,43	12,47
FeO	6,69	6,47	4,28	3,47	0,89	1,16
MgO	4,54	4,17	2,22	1,71	0,81	0,38
CaO	7,90	7,25	5,62	3,52	2,60	1,23
Na ₂ O	2,86	3,15	3,85	3,43	3,74	3,87
K ₂ O	4,11	3,96	3,98	4,27	4,55	4,84
P ₂ O ₅	0,59	0,61	0,32	0,32	0,11	0,04
з.п.н.	1,85	2,89	2,05	2,60	1,67	1,45
Σ	98,43	99,65	99,86	98,98	98,40	100,43
[ppm]						
Li	9	7	12	16	13,5	8
Rb	203	125	174	347	204	228
Cs	10	6,5	11,5	12	4	8,5
Sr	741	844	663	418	314	102
Ba	2306	1454	1912	1642	357	196
Sc	16,5	16,3	8,8	6	2,2	1,6
Ti	5646	4933	4564	3262	1683	953
V	145	130	125	61	22	8
Ta	1,1	0,6	1,0	1,3	1,3	1,4
Cr	85	94	52	28	24	39
Mn	887	981	750	501	465	444
Co	18,3	16,2	9,7	10,0	1,4	0,9
Ni	16	16	10	4	0,1	0,1
Cu	26	26	18	12	3	1
Zn	64	56	45	29	22	18
Pb	30	30	35	48	34	48
Th	21,6	28,4	24,8	29,5	35,3	43,3
La	38,8	43,6	44,7	47,4	37,7	35,2
Ce	75,1	82,5	84,7	82,5	69,8	70,0
Sm	6,0	7,5	7,2	5,9	3,1	3,1
Eu	1,4	1,4	1,1	0,9	0,4	0,3
Tb	1,2	1,4	1,2	1,4	0,8	0,9
Yb	2,6	2,8	2,5	2,4	2,1	2,7
Lu	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4
Zr	149	177	210	159	125	122
Hf	4	4,5	4,6	4,6	3,3	2,93
Y	20	18	26	31	29	33
Au	13	22	15	21	36	4

S1, S2 — шошонити, L — латит, QL — кварц-латит, R — ниско-Si риолит, HR — високо-Si риолит
S1, S2 — shoshonites, L — latite, QL — quartz-latite, R — low-Si rhyolite, HR — high-Si rhyolite.

В началото на всяко изчисление, числата в матрицата на грешките са зададени като 15% от стойностите в матрицата за химичния състав. Беше възприето, след изчисляване на критичните стойности на корелационните матрици за всяка скала поотделно, че решението е добро, ако изчислената му достоверност превишава 50%. След получаването на адекватно на реалността решение е задавана по-малка процентна стойност в матрицата на грешките. Ако

Т а б л и ц а 2

Химичен състав на минералните фази и основната маса (ОМ)
от Безводненски едропорфирен шошонит S1

T a b l e 2

Chemical composition of mineral phases and groundmass (OM)
in shoshonite S1

[%]	Cpx	Bi	Pl	Mt	Ap	OM
SiO ₂	52,40	35,30	55,19	0,01	0,005	58,89
Al ₂ O ₃	1,53	15,11	28,07	0,32	0,005	16,03
FeO	9,70	9,86	1,02	88,30	0,62	5,06
MgO	14,67	16,34	0,05	0,20	0,02	2,52
CaO	20,48	0,07	12,29	0,05	55,38	4,94
Na ₂ O	0,44	0,16	3,92	0,01	0,005	3,37
K ₂ O	0,01	8,92	0,45	0,01	0,005	5,49
Σ	99,23	85,76	100,99	88,90	56,04	96,30
[ppm]						
Li	9	13	8	19	2	5
Rb	6	370	25	9	2	305
Cs	1,2	20,0	0,6	5,0	1,0	13,0
Sr	105	210	1600	26	380	780
Ba	220	6235	1160	92	260	2750
Sc	74,7	18,2	2,1	(28)	0,1	7,1
Ti	3900	38420	330	55160	1000	4660
V	247	560	7	1076	11	98
Ta	0,1	0,4	0,1	(0,7)	0,2	1,3
Cr	264	225	8	476	3	41
Mn	1800	660	70	9240	230	590
Co	26	48	2,2	279	1	10,6
Ni	44	43	2	204	0,5	8
Cu	41	107	2	350	0,5	15
Zn	46	128	26	255	10	65
Pb	3	13	8	102	3	38
Th	1,3	3,1	2,4	(2,7)	30,0	33,0
La	14,0	15	12,0	(19)	576	36,8
Ce	31,8	18	18	(28)	1184	72,2
Sm	7,5	1,8	1,8	(2,6)	146	4,7
Eu	1,5	0,5	1,9	(0,5)	17,4	1,2
Tb	1,6	1,2	0,1	(1)	10,7	1,3
Yb	3,5	0,8	0,2	(1,4)	14,8	2,5
Lu	0,6	0,1	0,1	(0,2)	1,0	0,3
Zr	63	57	108	70	611	167
Hf	1,3	1,2	0,3	(2,5)	15,0	5,7

В скоби са данните от — „ — „ —

In brackets — data from Ellam et al. (1989), Francalanci (1989), De Pieri et al. (1984).

решението не се променя или промяната е незначителна и изчислената достоверност на модела надминава зададената, при следващото компютърно изчисление намалението продължава. По този начин стана ясно, че най-стабилно решение се достига при следните зададени за всички елементи и минерали грешки в пробите: S1, S2, QL и HR — 8%, в L — 7% и в R — 10%.

Таблица 3

Химичен състав на минералните фази и основната маса (ОМ)
от Кадънски шошонит S2

Table 3

Chemical composition of mineral phases and groundmass (OM)
in shoshonite S2

[%]	Срх	Орх	Bi	Pl	Mt	OM
SiO ₂	51,23	53,37	36,24	53,71	0,01	59,46
Al ₂ O ₃	2,31	0,93	13,90	29,81	0,62	16,13
FeO	7,81	17,85	11,93	0,95	85,49	4,99
MgO	15,27	25,20	15,46	0,05	2,57	1,82
CaO	21,07	1,18	0,05	11,14	0,01	4,78
Na ₂ O	0,34	0,07	0,51	3,96	0,01	3,75
K ₂ O	0,01	0,01	8,99	1,24	0,01	5,03
Σ	98,04	98,61	87,08	100,86	88,72	95,96
[ppm]						
Li	9	6	19	4	14	4
Rb	3	5	320	23	6	160
Cs	1,7	1,0	23,0	0,7	3,0	6,7
Sr	90	120	190	1730	60	820
Ba	160	270	5000	820	185	1650
Sc	87,6	30,6	20,2	2,6	(30)	6,5
Ti	2700	2200	37400	320	51200	4300
V	185	103	465	12	1330	115
Ta	0,1	0,1	0,6	0,1	(0,6)	0,7
Cr	238	159	190	7	435	62
Mn	2920	500	910	60	11555	720
Co	29,1	65	54,2	1,8	230	12
Ni	46	69	48	2	156	8
Cu	51	72	137	3	327	18
Zn	80	174	18	16	175	60
Pb	4	5	13	12	86	40
Th	0,7	1,3	4	2,9	(3)	36,9
Zr	60	49	60	90	101	207
Hf	2,4	0,5	2,0	0,2	(2,5)	5,5
La	25,4	12,2	11,4	14,5		42,0
Ce	67,1	28,8	34,9	27,0		81,6
Sm	10,5	4,0	4,7	1,6		5,9
Eu	1,69	0,51	0,68	1,76		1,02
Tb	0,9	0,2	0,6	0,1		0,7
Yb	3,8	2,2	0,9	0,2		2,8
Lu	0,65	0,3	0,12	0,04		0,36

Таблица 4

Химичен състав на минералните фази и основната
 маса от Бездивенски латит – L

Table 4

Chemical composition of mineral phases and groundmass in latite – L

[%]	Срх	Орх	Bi	Pl	Mt	OM
SiO ₂	51,27	54,76	36,10	52,16	0,11	63,39
Al ₂ O ₃	1,97	0,98	13,12	28,71	0,48	16,24
FeO	8,23	17,05	12,97	0,44	83,20	3,00
MgO	15,17	25,80	12,64	0,05	2,69	1,53
CaO	21,39	1,23	0,23	12,58	0,01	4,07
Na ₂ O	0,38	0,07	0,64	4,34	0,01	4,59
K ₂ O	0,05	0,01	8,32	0,59	0,01	4,58
Σ	98,46	99,9	84,02	98,87	86,51	97,40
[ppm]						
Li	15	13	16	10	28	12
Rb	2	5	350	7	2	202
Cs	2	6,2	23	1	5	14,8
Sr	70	107	110	1810	115	400
Ba	140	260	8170	520	211	2005
Sc	78,7	31,3	18,3	1,3	(40)	6,4
Ti	3560	2600	41660	300	47670	3830
V	220	87	534	8	2279	88
Ta	0,1	0,3	0,3	0,1	(0,5)	1,5
Cr	193	87	106	5	494	43
Mn	2050	455	885	45	3050	695
Co	13	30	67	0,7	190	5,6
Ni	39	67	38	1	160	4
Cu	53	75	43	4	109	13
Zn	65	170	100	13	216	44
Pb	3	5	9	11	57	51
Th	0,5	1,4	0,3	3,0	(6)	34,3
Zr	77	46	30	74	80	240
Hf	1,7	0,5	0,1	0,2	(2)	6,0
La	15,0	11,4	6,8	16,1		55,8
Ce	37,4	16,3	12,9	24,0		112,0
Sm	9,6	2,4	0,9	1,3		7,2
Eu	1,31	0,36	0,23	1,67		1,27
Tb	2,2	0,5	0,7	0,2		1,7
Yb	3,2	1,9	1,0	0,2		3,1
Lu	0,61	0,34	0,2	0,02		0,46

Таблица 5

Химичен състав на минералните фази и основната маса
от Маденски кварцлатит – QL

Table 5

Chemical composition of mineral phases and groundmass
in quartz-latite – QL

[%]	Cpx	Bi	Pl	San	Mt	Ap	OM	СТЪКЛО
SiO ₂	52,29	36,52	58,35	63,92	0,11	0,005	74,84	70,18
Al ₂ O ₃	1,00	13,25	23,16	17,75	0,41	0,005	14,21	13,35
FeO	8,32	17,34	0,37	0,28	87,40	0,62	2,53	2,92
MgO	14,62	13,45	0,01	0,01	1,24	0,02	1,26	1,41
CaO	23,62	0,05	10,55	0,58	0,01	55,38	2,34	3,00
Na ₂ O	0,30	0,50	4,86	2,89	0,01	0,005	3,89	3,60
K ₂ O	0,02	9,06	1,72	12,02	0,01	0,005	4,28	3,34
Σ	100,17	90,17	99,02	97,45	89,19	56,07	103,35	97,80
[ppm]								
Li	22	83	6	6	36	1	16	15
Rb	35	690	115	250	11	10	300	480
Cs	1,1	23,6	0,8	3,3	3,0	0,1	14,1	15,5
Sr	5	35	1210	840	34	120	256	360
Ba	120	3185	1040	4520	62	50	720	910
Sc	95,2	16,9	0,3	0,6	(36)	0,1	4,2	4,5
Ti	1530	29260	300	300	38260	100	2730	2900
V	129	331	3	19	1018	2	37	35
Ta	0,1	0,6	0,1	0,2	(0,9)	0,1	1,2	1,3
Cr	128	79	3	3	400	1	26	28
Mn	3470	1570	25	10	6250	190	350	520
Co	24	63,4	2	2	200	0,1	4,1	4,7
Ni	26	22	0,5	0,4	87	0,1	2	3
Cu	80	47	3	2	95	0,5	10	11
Zn	86	165	5	7	201	2	25	32
Pb	8	20	13	16	67	2	67	58
Th	1,4	3,7	1,7	1,6	(16)	60	39,1	44,0
La	24,8	12,2	11,2	5,1	(24)	1876	37,8	38,0
Ce	68,2	13,6	21,0	6,8	(10)	3714	66,8	69,7
Sm	7,9	3,0	0,5	0,2	(2)	346	4,2	4,4
Eu	1,5	0,3	1,5	0,9	(0,5)	31,9	0,5	0,5
Tb	0,9	0,6	0,3	0,1	(0,3)	22,8	1,5	2,0
Yb	3,4	0,9	0,2	0,1	(1,7)	44,7	2,8	2,7
Lu	0,7	0,3	0,1	0,1	(0,1)	1	0,6	0,6
Zr	83	29	31	65	78	600	220	180
Hf	1,8	1,1	0,2	0,4	(2)	13,0	5,8	4,3

Таблица 6

Химичен състав на минералните фази и основната маса
от Боровишки нискосилициев риолит – R

Table 6

Chemical composition of mineral phases and groundmass
in low-Si rhyolite – R

[%]	Amf	Bi	Pl	San	Mt	Ap	OM	Q
SiO ₂	46,86	36,17	60,35	63,82	0,02	0,005	74,64	(97)
Al ₂ O ₃	5,80	13,46	23,92	19,26	0,99	0,005	12,38	(1)
FeO	14,89	18,81	0,30	0,26	88,43	0,62	1,40	(0,005)
MgO	14,32	12,30	0,01	0,01	1,35	0,02	0,47	(0,003)
CaO	11,73	0,02	7,33	0,91	0,01	55,38	1,80	(0,007)
Na ₂ O	1,45	0,55	6,46	3,65	0,01	0,005	4,01	(0,16)
K ₂ O	0,75	9,13	1,66	11,18	0,01	0,005	4,56	(0,06)
Σ	95,80	90,44	100,03	99,09	90,82	56,04	99,26	(98,24)
[ppm]								
Li	22	54	14	10	31	2	14	(2)
Rb	35	480	87	180	6	3	210	(90)
Cs	2,8	13,0	0,6	1,9	3,0	1,0	5,0	(2)
Sr	130	26	890	770	26	40	210	(20)
Ba	470	2285	370	1290	92	10	235	(17)
Sc	33,6	26,0	0,3	0,2	(18,5)	0,1	1,9	(1)
Ti	9080	25650	240	165	29850	50	1360	(50)
V	234	102	3	8	816	1	32	(8)
Ta	2,9	0,5	0,1	0,2	(1)	0,4	1,2	(0,7)
Cr	167	126	4	10	482	2	34	(5)
Mn	4945	3940	50	45	8240	100	530	(0,2)
Co	4,2	16,7	0,2	0,3	65,0	0,1	0,6	(1)
Ni	3	2	0,1	0,1	16	0,1	0,1	(2)
Cu	17	19	1	1	38	0,5	4	(0,5)
Zn	155	193	10	12	255	3	18	(6)
Pb	16	16	5	11	86	5	58	(2)
Th	6,1	11,2	3,5	4	(18,3)	5	54,2	(5)
La	61,5	28,3	7,5	7,0	(13,1)	1491	38	(2)
Ce	160,7	44,2	15,0	13,0	(6)	2628	75,5	(4)
Sm	17,6	1,7	0,4	0,3	(1,8)	96	2,7	(1)
Eu	1,5	0,1	0,5	0,5	(0,5)	8,9	0,2	(0,2)
Tb	2,0	0,6	0,2	0,1	(0,9)	17,8	0,8	(0,7)
Yb	10,2	1,4	0,2	0,2	(2)	35,6	2,3	(1)
Lu	1,6	0,2	0,1	0,01	(0,1)	1,2	0,4	(0,1)
Zr	123	80	24	11	5		27	
Hf	4,4	1,7	0,1	0,3			2,0	

Таблица 7

Химичен състав на минералните фази и основната маса
от Гьомдъшки високосилициев риолит – HR

Table 7

Chemical composition of mineral phases and groundmass
in high-Si rhyolite – HR

[%]	Amf	Bi	Pl	San	Mt	OM	Q
SiO ₂	48,39	35,20	63,54	65,66	0,10	75,89	(98)
Al ₂ O ₃	5,37	13,77	22,57	18,92	1,09	12,48	(1)
FeO	13,45	17,16	0,25	0,25	81,70	1,09	(0,005)
MgO	13,68	12,80	0,01	0,01	0,67	0,15	(0,003)
CaO	11,86	0,02	5,15	0,48	0,01	0,98	(0,007)
Na ₂ O	1,79	0,53	7,58	3,57	0,02	4,06	(0,16)
K ₂ O	0,57	9,30	1,21	11,75	0,01	5,25	(0,06)
Σ	95,11	88,78	100,31	100,64	83,60	99,90	(99,24)
[ppm]							
Li	12	43	10	5	14	8,5	(3)
Rb	32	480	30	225	5	275	(30)
Cs	4	20	2	3	3	12	(2)
Sr	5	5	590	250	29	47	(40)
Ba	220	1700	250	1030	19	116	(45)
Sc	22,3	15,0	0,1	0,2	(10)	1,3	(1)
Ti	8600	22525	130	120	26280	880	(200)
V	78	104	2	12	313	9	(5)
Ta	0,7	1,8	0,1	0,1	(1,5)	2,0	(0,2)
Cr	187	151	7	14	553	47	(5)
Mn	5785	3610	30	5	8590	535	(50)
Co	17,5	9,3	0,2	0,3	67	0,5	(0,5)
Ni	6	2	0,1	2	18	0,1	(0,1)
Cu	6	7	0,5	2	26	1	(0,5)
Zn	50	180	7	9	239	15	(4)
Pb	12	18	4	8	137	62	(2)
Th	7,0	22,3	1,8	1,3	(20)	55,9	(12)
La	56,4	37,9	14,5	4,8		46,9	
Ce	134,7	74,8	19,3	7,3		85,4	
Sm	22,0	2,8	0,5	0,2		5,5	
Eu	2,2	0,3	1,0	0,7		0,4	
Tb	4,4	0,3	0,1	0,1		2,0	
Yb	8,5	1,2	0,2	0,1		4,1	
Lu	0,2	0,15	0,02	0,01		0,79	
Zr	143	10	30	10	6	36	
Hf	4,9	0,75	0,24	0,07		2,24	

Резултати

Получените числени стойности за минералния състав на шест вида скали е представен в таблица 8. По формула (1) са изчислени и общите коефициенти на разпределение, като резултатите са представени в таблица 9.

Изчисленият количествен минерален състав на скалите е сравнен в табл. 8 с частични непубликувани данни на Марчев за проби S1, S2 и L. Минералните пропорции, определени от Марчев, представляват средна стойност от броене на интеграционна масичка на 3 случайно избрани дюншлифа от образец. Тези данни очевидно не са представителни, защото броенето на минерални фази може да се счита за достоверно, ако са изследвани не по-малко от 100 дюншлифа в една порфирна скална проба (Chayes, 1956). Въпреки този факт, двете групи резултати могат да се приемат за относително близки.

Коректността на решенията е оценявана и по съдържанието на апатит и фосфор в Боровишките вулканити. От таблици 1—7 се вижда, че фосфорът е анализиран само в скалите и не участва в изчисленията за количествения минерален състав. Поради това че P_2O_5 е свързан само с апатита, то количеството на последния може да се определи по химическата му формула и в изследваните скали то е: $Ap(S1)=1,4\%$, $Ap(S2)=1,44\%$, $Ap(L)=0,76\%$, $Ap(QL)=0,76\%$, $Ap(R)=0,26\%$, $Ap(HL)=0,09$. За проби S1, QL и R тези количества са еднакви с моделно изчислените.

Т а б л и ц а 8

Изчислен минерален състав на скали от Боровишкия вулкански район

Table 8

Calculated mineral composition of rocks from Borovitsa volcanic area

[%]	S1	S2	L	QL	R	HR
Срх	12,00	12,11	3,83	1,92	-	-
*	10,48	10,12	2,64			
Орх	-	1,13	2,75	-	-	-
*	4,03	1,76	0,61	-	-	-
Вi	7,12	2,27	3,73	3,62	4,12	2,0
*	2,21	3,73	1,79			
Amf	-	-	-	-	0,09	0,26
Pl	16,69	11,05	12,63	13,41	13,42	7,41
*	17,98	17,01	15,22			
San	-	-	-	10,95	10,3	5,09
Mt	1,33	0,94	0,8	0,88	0,8	0,32
*	1,84	1,26	0,79			
Ap	1,41	-	-	0,78	0,27	-
*	0,57	0,59	0,32			
Q	-	-	-	-	8,63	8,79
Основна маса	61,11	70,56	77,61	30,0	61,56	75,86
*	62,93	65,54	78,44			
стъкло	-	-	-	38,67	-	-
Σ	99,66	98,06	101,35	100,23	99,19	99,73
достоверност на модела	72,9	96,7	60,3	98,0	68,9	72,7

* — интеграционно броене в дюншлифи (Марчев, П., непубликувани данни)

* — integrating point counting of thin-sections (Marchev, P., unpublished data)

Таблица 9

Общи коефициенти на разпределение (KD) на някои елементи
в Боровишките вулканити

Table 9

Bulk distribution coefficients (KD) of some elements
from Borovitsa volcanic rocks

No	S1	S2	L	QL	R	HR
Li	0,724	0,540	0,248	0,326	0,390	0,232
Na	0,213	0,131	0,144	0,255	0,316	0,192
K	0,129	0,068	0,085	0,438	0,363	0,178
Rb	0,103	0,064	0,070	0,227	0,241	0,094
Cs	0,135	0,108	0,075	0,097	0,172	0,069
Mg	1,165	1,380	1,178	0,620	1,171	1,966
Ca	1,072	0,817	0,602	1,013	0,687	0,424
Sr	0,385	0,254	0,598	1,003	0,962	1,210
Ba	0,243	0,138	0,192	0,936	1,188	0,742
Al	0,372	0,242	0,260	0,366	0,469	0,244
Si	0,307	0,228	0,180	0,230	0,333	0,228
Pb	0,106	0,074	0,048	0,074	0,058	0,028
Cu	1,169	0,750	0,544	0,470	0,337	0,382
Zn	0,346	0,258	0,324	0,434	0,708	0,371
Sc	1,495	1,799	0,738	0,606	0,613	0,285
Ti	0,860	0,399	0,569	0,549	0,996	0,653
Zr	0,235	0,097	0,064	0,088	0,296	0,093
Hf	0,088	0,066	0,018	0,043	0,065	0,025
V	0,869	0,417	0,568	0,700	0,370	0,454
Ta	0,046	0,054	0,024	0,050	0,056	0,039
Cr	1,351	0,642	0,426	0,368	0,321	0,139
Mn	0,679	0,688	0,222	0,527	0,460	0,228
Fe	0,644	0,456	0,663	0,809	1,121	0,614
Co	1,003	0,654	0,970	1,220	2,119	0,953
Ni	1,353	1,140	1,540	1,086	2,369	1,257
Th	0,043	0,014	0,009	0,024	0,036	0,016
La	0,299	0,121	0,057	0,471	0,188	0,049
Ce	0,343	0,150	0,048	0,519	0,169	0,045
Sm	0,721	0,271	0,088	0,734	0,162	0,031
Eu	0,637	0,412	0,220	1,183	0,741	0,304
Tb	0,342	0,188	0,088	0,180	0,140	0,016
Yb	0,288	0,188	0,067	0,174	0,092	0,017
Lu	0,366	0,248	0,093	0,085	0,071	0,018

Заклучение

Разширена е аналитичната информация за микрокомпонентния състав на скалообразуващите минерали и апатита в генетично свързани скали от Боровишкия вулкански район и е оценена нейната статистическа сигурност. Адаптирана е компютърна програма и по данни от химичния анализ с нея е изчислен количествено минералният състав на шест представителни вулкански проби. Определени са общите коефициенти на разпределение на 33 химични елемента във вулканити от Боровишкия район, Източни Родопи. Някои от резултатите са уникални за България в областта на петрологията.

Литература

- Ралстон, А. 1972. *Начален курс по числени методи*. С., Наука и изкуство. 628 с.
- Хендерсон, П. 1985. *Неорганическая геохимия*. М., Мир. 338 с.
- Albarede F., A. Provost. 1976. Petrological and geochemical mass-balance equations : an algorithm for least squares fitting and general error analysis. — *Comput. Geosci.*, **3**, 309-326.
- Chayes, F. 1956. *Petrographic modal analysis. An elementary statistical appraisal*. N. Y., Wiley, Chapman and Hall. 113p.
- De Pieri R., A. Gregnanin, R. Stella, M.T.G. Valentini. 1984. Coefficienti di distribuzione cristallo-liquido dei minerali nelle trachiti e rioliti dei colli euganei. — *Memor. Sci. Geol., Padova*, **34**, 461-498.
- Ellam, R. M., C. J. Hawkesworth, M.A. Menzies, N.W. Rogers. 1989. The volcanism of Southern Italy: Role of subduction and the relationship between potassic and sodic alkaline magmatism. — *J. Geophys. Res.*, **94**, 4589-4601.
- Francalanci, L. 1989. Trace element partition coefficients for minerals in shoshonitic and calc-alkaline rocks from Stromboli Islands (Aeolian Arc). — *N. Jb. Miner. Abh.*, **160**, 3, 229-247.

Приета на 16.10. 1997 г.

Accepted October 16, 1997