
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

MINAL – ПРОГРАММА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ
С ХИМИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАМИ МИНЕРАЛОВ

© 2025 г. Д. чл. Д. В. Доливо-Добровольский

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: doliva@inbox.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принята к публикации 27.01.2025 г.

Автором разработана компьютерная программа, ориентированная на рядовую работу с большими массивами химических анализов минералов, в том числе с использованием электронно-микроскопических изображений. В статье кратко описываются основные подходы и функционал программы, отныне доступной широкому кругу пользователей.

Ключевые слова: химические анализы, формулы минералов, методы расчета, компьютерная программа

DOI: 10.31857/S0869605525010086, **EDN:** FTGCXZ

ВВЕДЕНИЕ

Расчет формул минералов в большинстве случаев является рутинной работой, регулярно выполняемой при минералогических и петрологических исследованиях. К настоящему времени исследователями написано и используется большое количество компьютерных приложений различной сложности, облегчающих эту работу. Значительная их часть представляет собой электронные таблицы — документы программы Microsoft Excel, предназначенные для пересчета анализов и классификации либо отдельных минеральных групп: например, амфиболов (Locock, 2014; Ridolfi et al., 2018), биотитов (Li et al., 2021), гранатов (Locock, 2008), пироксенов (Sturm, 2002) и других, либо для ряда наиболее востребованных минералов (например, Brandelik, 2009; Gündüz, Asan, 2023). Лишь небольшая часть программ реализована в форме приложений математического пакета MATLAB (например, Lanari et al., 2014; Walters, 2022), либо как независимые исполняемые файлы (например, Yavuz, Öztas, 1997; Yavuz, 2007; Bernhardt, 2010; Yavuz, 2013; Yavuz, Yildirim, 2020; Yavuz, Yavuz, 2024 и другие программы первого автора). Общим недостатком почти всех этих программ является то, что они представляют собой по сути только калькуляторы формул и классификаторы (зачастую с построением классификационных диаграмм), хотя работа с аналитическими данными включает в себя и выполнение множества других действий (например, сопоставление аналитических данных с текстурными особенностями образцов по изображениям). Хотя из перечисленных выше приложений и выделяется XMapTools (Lanari et al., 2014), этот программный комплекс предназначен для петрологического анализа текстурных взаимоотношений на основе карт составов,

что является узкоспециальной, не рядовой задачей. Кроме того, ряд неудобств связан с особенностями интерфейса приложений: такие процедуры, как подготовка и ввод аналитических данных обычно занимают довольно много времени, иногда недостаточен список химических элементов, ряд программ использует свой уникальный формат данных (при этом не предоставляя средств для его оперативного преобразования), не хватает некоторых функций (например, изменения степеней окисления некоторых элементов во входных данных, оперативной смены определения минерала, схем пересчета и т. д.). Наконец, практически нет приложений, с помощью которых можно было бы осуществлять достаточно простой импорт данных из программного обеспечения микроанализаторов для дальнейшей работы, и особенно для интерактивной работы с изображениями. Поэтому была поставлена задача разработать эффективную и достаточно универсальную и гибкую программную среду для рядовой работы с анализами минералов, по возможности свободную от этих недостатков.

ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ И ФУНКЦИОНАЛ ПРОГРАММЫ

Перенос разнообразных данных из одного приложения в другое в ходе исследований является одной из существенных черт рабочего процесса. Поэтому в MINAL большое внимание уделено особенностям такой работы, отразившимся в форматах файлов и структур данных — как распознаваемых программой, так и копируемых для вставки в другие приложения. Основным форматом является простая текстовая таблица с построчным расположением анализов и символами табуляции в качестве разделителей колонок: этот формат наиболее удобен при взаимодействии с одним из основных инструментов — программой Microsoft Excel, включая большое количество узкоспециальных приложений, разработанных на его основе. Предполагается, что главным режимом работы является импорт табличных данных в MINAL, работа с ними и далее либо сохранение результатов в файл, либо их экспорт в Excel. При этом порядок колонок в исходной таблице может быть произвольным, сама таблица может состоять из нескольких частей с различающимися шапками. В одной таблице могут присутствовать анализы разных минералов: программа определяет методы и параметры расчета их формул по аббревиатурам (или полным названиям, если аббревиатуры отсутствуют). Если минералы еще не определены, то таким анализам присваивается аббревиатура, зарезервированная для неизвестного минерала (имеющего заданные пользователями произвольные параметры расчета). Рабочая таблица, отображаемая в главном окне программы, имеет трехчленное деление (рис. 1, *a*). Первая часть содержит столбцы с текстовыми и некоторыми служебными данными: номера образцов, полей и анализов, аббревиатуры или названия минералов, указания на метод расчета, координаты точек анализов на изображениях, примечания и другую произвольную информацию. Во второй части находятся исходные данные по мас.% оксидов и/или элементов. В третью часть помещаются результаты вычислений, производимых автоматически по мере поступления данных либо при их изменении.

Другим важным режимом работы является импорт данных из программного обеспечения электронно-зондовых аппаратов. Кроме таблиц с анализами, в эти данные также входят электронно-микроскопические изображения в обратно отраженных электронах, на которых видны взаимоотношения зерен минералов и отмечены точки анализов. К сожалению, штатные варианты экспорта данных, предлагаемые фирменным программным обеспечением, в большинстве случаев оказываются не вполне удобными для дальнейшей обработки, так как оформляются в виде готовых отчетов и зачастую не содержат всех необходимых данных, особенно

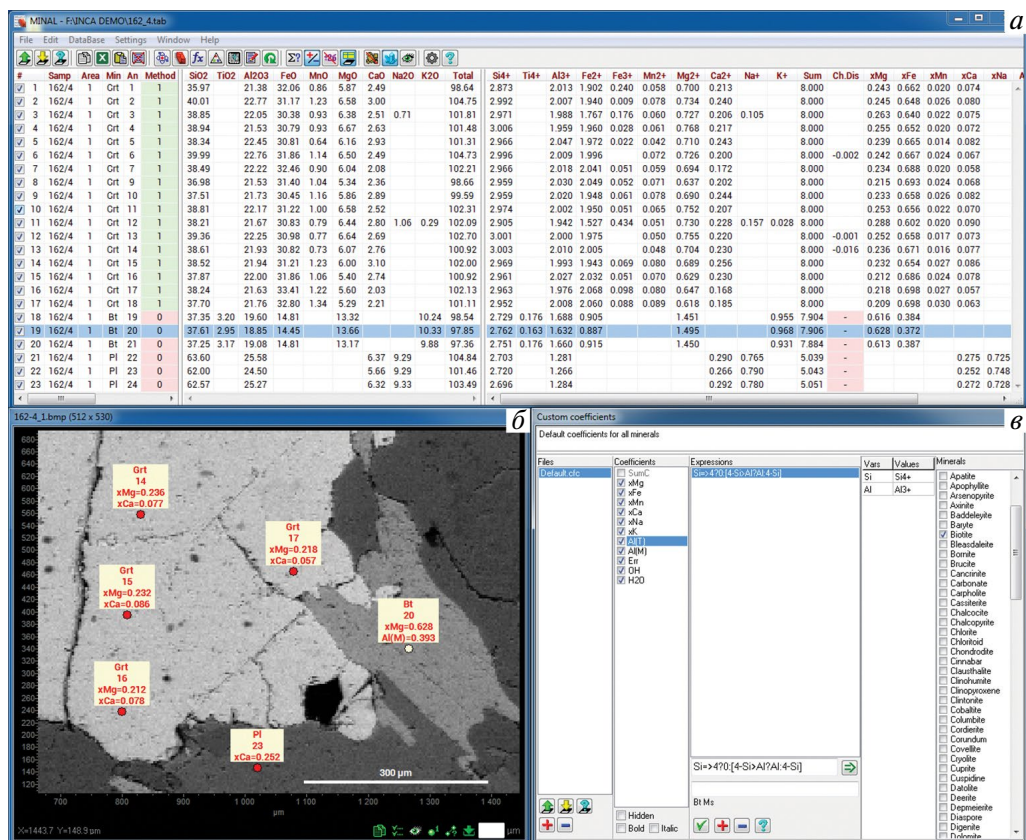


Рис. 1. Внешний вид программы с некоторыми рабочими окнами: главным окном с меню, панелью кнопок основных операций и трехчленной таблицей химических анализов (а), окном для изображений в обратно отраженных электронах с точками анализов и wybranнными характеристиками составов минералов (б), окном редактора пользовательских коэффициентов (в).

Fig. 1. Appearance of the program with some working windows: main window with menu, button bar for basic operations and three-part table of chemical analyses (a), window for BSE images with points of analyses and selected characteristics of mineral compositions (b), window of custom coefficients editor (c).

для работы с изображениями. К настоящему времени в MINAL реализован импорт данных из программ JED Series Analysis Station (фирмы JEOL) и INCA Suite (фирмы Oxford Instruments) для наиболее востребованного типа микрозондового исследования: опробования по отдельным точкам. При этом анализы привязываются к изображениям и в подписях рядом с их точками можно выводить любую информацию, содержащуюся в таблице — что существенно помогает в работе (рис. 1, б). Кроме того, для отдельных анализов есть возможность импортировать стандартные погрешности определения содержаний элементов и оксидов. Изображения в MINAL можно привязывать и вне процедур импорта, указывая на них масштаб и расставляя точки анализов вручную.

Особое внимание уделено экспорту данных из программы для их дальнейшего использования. Наиболее востребованной является опять-таки работа в Microsoft Excel, для чего, помимо простого копирования содержимого таблицы для последующей его вставки (либо загрузки в Excel таблицы, сохраненной в текстовый файл),

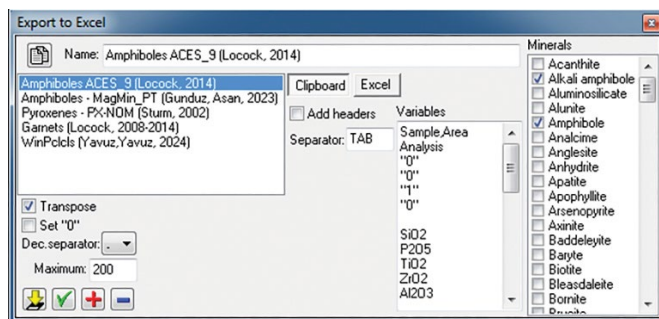


Рис. 2. Окно экспорта данных в сторонние приложения, разработанные в среде Microsoft Excel (либо поддерживающие ввод из файлов электронных таблиц). Показан вариант настроек для работы через буфер обмена Windows.

Fig. 2. Window for exporting data to third-party applications developed in the Microsoft Excel environment (or supporting input from spreadsheet files). The variant of settings for working via Windows clipboard is shown.

в MINAL реализованы варианты экспорта, настраиваемые под форматы конкретных приложений, оформленных в виде документов Excel — например, для не реализованных в MINAL более продвинутых методов расчета отдельных минералов, либо для решения других задач (рис. 2).

При разработке программы автор старался следовать принципу разделения кода и данных, в результате чего MINAL обладает богатым набором сохраняемых настроек и рядом редактируемых файлов с базами данных (по химическим элементам, минералам, форматам экспорта и алгоритмам расчета пользовательских коэффициентов). Минеральная база данных на момент публикации содержит параметры расчетов для более чем 130 минералов и минеральных групп, она пополняется и модифицируется по мере необходимости.

Существует несколько методов расчета кристаллохимических формул минералов, четыре из которых считаются наиболее распространенными (Кривовичев, Гульбин, 2022): анионный, катионный, «на сумму всех атомов» и по зарядам. Однако в MINAL используется более простая классификация, отличающаяся от традиционной. Она основана на двух главных характеристиках минеральной формулы, используемых для вычисления расчетного (нормировочного) фактора. Первой из характеристик является теоретическая сумма отрицательных зарядов в анионной части формулы минерала (в связи с чем этот метод сохранил название «по зарядам»). В большинстве случаев результаты вычислений по зарядному методу аналогичны широко используемому кислородному (анионному) методу. Второй характеристикой является теоретическое количество атомов ряда измеренных элементов в «базисе» — некоторой фиксированной части формулы. Метод, основанный на этой характеристике, в целях обобщения назван «по атомам». В большинстве случаев этот метод отвечает известному катионному методу. Например, кальциевые амфиболы обычно рассчитываются на 13 катионов, входящих в базис из 8 тетраэдрических и 5 октаэдрических позиций, не содержащих щелочные металлы и кальций (соответственно, эти элементы исключаются из базисного набора). Вместе с тем, в базисный набор могут входить любые проанализированные элементы: как катионы, так и анионы. Например, сфалерит этим же методом можно рассчитывать на один атом серы (анион), на один атом цинка и других элементов-катионов или на два атома всех элементов.

Для отдельных минералов можно определить элементы, вхождение ионов которых влияет на содержимое анионной части — и, соответственно, на теоретическую сумму зарядов и нормировочный фактор зарядного метода. Одним из наиболее известных примеров является «оксотитановое» замещение в биотитах и амфиболах, при котором гидроксильные группы замещаются кислородом по схеме $M^{2+} + 2(OH)^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$. В этом случае при вхождении одного атома Ti в формулу сумма зарядов должна увеличиваться на 2. Менее известный пример — замещение Ti^{4+} на катионы со степенью окисления +3 в титаните, при котором кислород в анионной части замещается на гидроксил и галогены. Коррекция зарядов может использоваться и для анионов. Например, галогенсодержащие оксо-амфиболы в MINAL можно рассчитывать на 48 зарядов с коррекцией –1 на вхождение F, Cl (и H, если измерено содержание H_2O), что эквивалентно расчету на $22O^{2-} + 2(O^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-)$. Такая коррекция зарядов, производимая программой еще на этапе вычисления атомных количеств элементов, влияет на результаты расчетов обоими методами.

Минералы можно разделить на две группы по применимости зарядного метода: для значительной части неокислородных соединений (интерметаллидов, сульфидов и их аналогов) он непригоден, исходные данные для них представляются в виде мас.% элементов, а в результатах не указываются их степени окисления. Эта особенность используется в программе: при том, что в одной таблице могут присутствовать минералы, рассчитываемые любым из методов, для удобства работы в ней (за счет сокращения размеров таблиц) можно показывать и скрывать анализы в зависимости от доступности для них метода «по зарядам».

При вычислении по атомам, если доступен также и зарядный метод, производится сравнение полученной суммы положительных зарядов с теоретической суммой отрицательных зарядов. По величине дисбаланса зарядов, отображаемой в отдельной колонке таблицы, можно судить о корректности применяемого метода, качестве исходных данных и правильности определения минерала. Кроме того, эта величина используется для оценки содержаний элементов с разными степенями окисления (чаще всего железа и марганца). Однако качество этой оценки сильно зависит от содержаний и погрешностей определения других элементов (и особенно — обладающих высокими степенями окисления, например, кремния). Вместе с тем, если известны пропорции элементов с разными степенями окисления (например, отношения содержаний Fe^{2+} и Fe^{3+} по результатам мёссбауэровской спектроскопии), то их можно импортировать в программу для частичного перевода в другую оксидную форму. Наконец, для ряда минералов по дисбалансу зарядов можно оценивать содержимое в анионной части формулы (например, соотношение групп OH^- и O^{2-}). Следует подчеркнуть, что отображаемая величина дисбаланса зарядов является характеристикой конкретного расчета (либо его первой стадии), тогда как итоговые формулы в большинстве случаев применения должны оказываться электронейтральными.

Ряд элементов, обладающих положительными степенями окисления, можно указать входящими в анионные радикалы: они не учитываются при вычислении сумм катионов и их зарядов, а также в операции балансировки зарядов за счет элементов с разной степенью окисления. Кроме того, предусмотрен список элементов, которые следует исключать при загрузке данных.

В MINAL реализована такая востребованная функция, как обратный расчет мас.% оксидов или элементов по формульным коэффициентам, с приведением результатов как к фиксированной, так и к теоретической сумме мас.% (с учетом вхождения неанализируемых элементов и галогенов в случае представления результатов в оксидной

форме). При этом можно брать данные как из рабочей таблицы, так и из загружаемого файла с таблицей. Результаты обратных вычислений, как правило, копируются в общую рабочую таблицу.

Помимо стандартных результатов расчетов, по умолчанию предоставляемых программой для всех минералов — формульных коэффициентов, сумм элементов (как правило, катионов) и значений дисбаланса зарядов для атомного метода, — обычно требуется вычисление и ряда дополнительных величин, индивидуальных для каждого минерала: например, коэффициентов магнетиальности, мольных долей компонентов, распределения элементов по разным структурным позициям, оценок содержаний неопределяемых элементов, либо проведения расчета кристаллохимической формулы по альтернативной методике (так как несмотря на достаточную гибкость настроек двух базовых методов, реализованных в программе, они не в состоянии охватить все богатство способов вычисления формул минералов). Для этих целей в MINAL используется инструмент пользовательских коэффициентов (рис. 1, в).

Для каждого пользовательского коэффициента в таблице резервируется отдельная колонка (которая может быть скрытой, если коэффициент является промежуточным результатом). В формулах допускаются основные арифметические действия над числами и численными значениями из других колонок рабочей таблицы, находящихся перед колонкой вычисляемого коэффициента. Кроме того, доступен ряд математических функций и логические операции, а также некоторые параметры расчетов данного анализа. Каждый коэффициент может иметь несколько отличающихся вариантов формул, применяемых к разным наборам минералов. Например, коэффициент $Mg\#$ для гранатов обычно вычисляется по формуле $Mg\# = Mg / (Mg + Fe^{2+} + Mn + Ca)$, тогда как для оливинов или кордиерита используется $Mg\# = Mg / (Mg + Fe^{2+})$; при этом можно определить промежуточный (скрытый) коэффициент для суммы катионов в делителе (например, *Sum*) с различными формулами для разных групп минералов, тогда как сам коэффициент $Mg\#$ далее для всех минералов будет вычисляться по одной и той же формуле $Mg\# = Mg / Sum$. Наборы коэффициентов хранятся в отдельных файлах, которые можно менять в зависимости от текущей задачи. Один из наборов можно сделать общим, содержащим часто используемые коэффициенты и применяемым для разных минералов, тогда как остальные могут быть ориентированы на конкретные группы минералов и методы их расчетов. Все это призвано облегчить работу с полиминеральными таблицами.

Одним из последних нововведений является возможность построения минералоспецифичных диаграмм (рис. 3), основанного на автоматическом взаимодействии с другой авторской программой — TriQuick (Доливо-Добровольский, 2012), в которой производится как непосредственно создание диаграмм и их отображение на экране, так и дополнительная работа с ними (например, навигация по диаграмме, отображение и скрытие меток рядом с точками, перестроение с заданными символами точек и цветами, отображающими влияние других факторов). С помощью этого инструмента можно строить как прямоугольные, так и тройные диаграммы с отображением классификационных полей и надписей, которые создаются в программе TriQuick и сохраняются в ее графических файлах, имеющих простой текстовый формат.

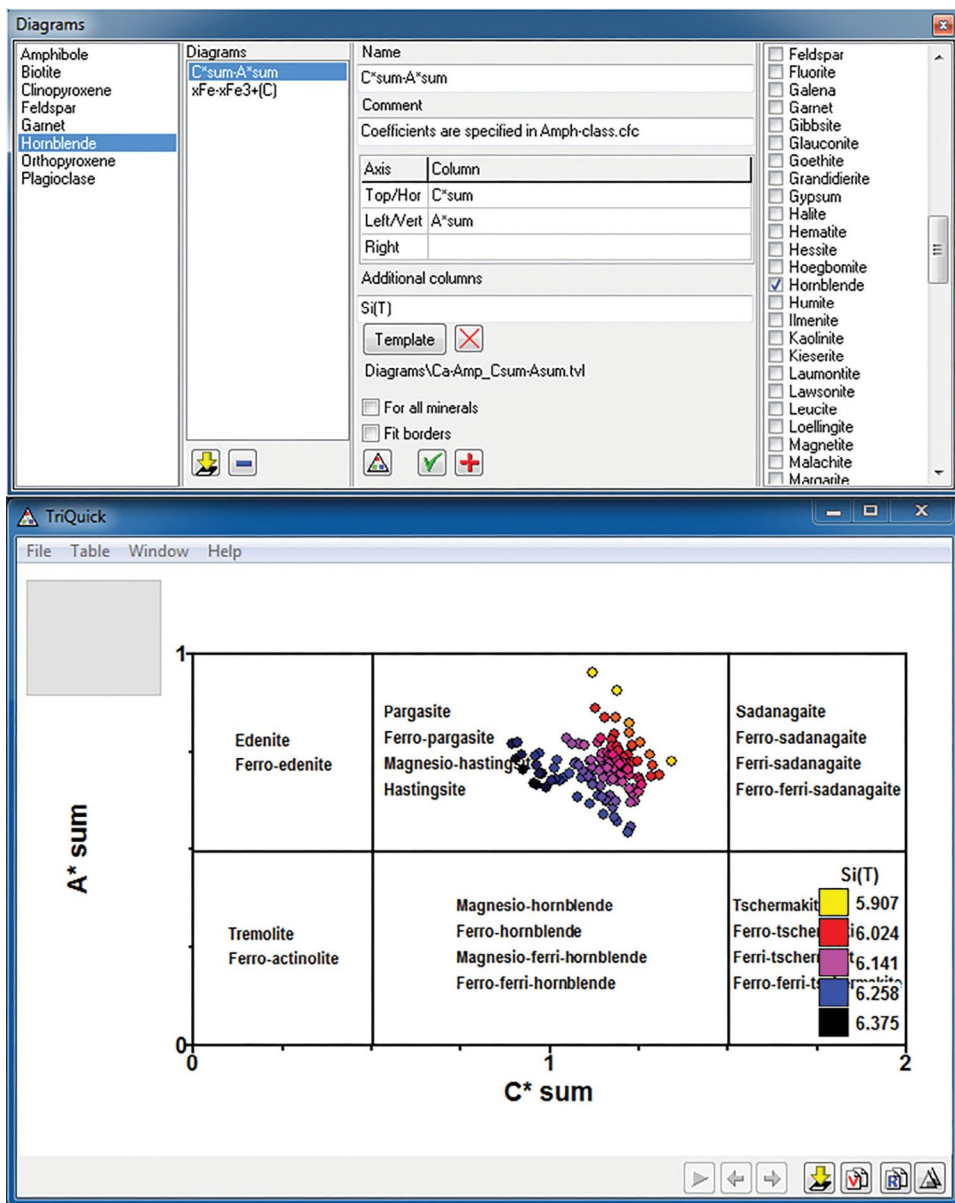


Рис. 3. Построение минералоспецифичных диаграмм. Верхнее окно относится к программе MINAL, нижнее — к взаимодействующей с ней программе TriQuick, в которой производится построение и ряд дополнительных операций с диаграммами.

Fig. 3. Plotting of mineral-specific diagrams. The upper window refers to the MINAL program, the lower window — to the interacting program TriQuick, in which the drawing and additional operations with diagrams are performed.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа MINAL имеет долгую историю разработки и успешного применения в ограниченном кругу пользователей. После добавления нового функционала, существенно расширившего возможности программы, а также обновления документации

и создания ряда обучающих видеоматериалов, было решено сделать ее общедоступной в сети Интернет по адресу: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/minal3>. Разработка программы не завершена, периодически в ней производятся изменения и добавление новых функций. MINAL информирует пользователей о появлении новых версий с помощью встроенного механизма проверки.

Программа работает под управлением операционной системы ©Microsoft Windows и распространяется в виде zip-архива. Для ее установки требуется только распаковать содержимое архива в любой незащищенный каталог.

Благодарность. Автор благодарит сотрудников ИГГД РАН П. Я. Азимова, Ш. К. Балтыбаева, О. Л. Галанкину и А. В. Юрченко за тестирование программы и множество ценных предложений, большая часть которых была реализована в новых версиях. Кроме того, автор благодарен анонимным рецензентам, чьи замечания и советы позволили заметно улучшить статью.

Источник финансирования. Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002 Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Доливо-Добровольский Д. В. TriQuick: программа для построения прямоугольных и треугольных точечных диаграмм, а также для отображения, создания и редактирования диаграммной графики [Электронный ресурс]. 2012. версия 1.0.0.32. URL: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/triquick> (дата обращения 13.12.2024)

Кривовичев В. Г., Гульбин Ю. Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // ЗРМО. 2022. № 1. С. 114—124.

MINAL — A Program for Efficient Work with Chemical Analyses of Minerals

D. V. Dolivo-Dobrovolsky

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

e-mail: doliva@inbox.ru

The author has developed a computer program oriented towards ordinary work with large arrays of mineral chemical analyses, including the use of SEM images. The article describes briefly the main approaches and functionality of the program, which is now available to a wide range of users.

Keywords: chemical analyses, mineral formulae, calculation methods, computer program

REFERENCES

Bernhardt H.-J. MINCALC—V5 a non EXCEL based computer program for general electron-microprobe mineral analyses data processing. *Acta Mineralogica-Petrographica*. 2010. IMA 20th General Meeting Abstract Series 6. XO150G. P. 869.

Brandelik A. CALCMIN — an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses. *Comput. Geosci*. 2009. Vol. 35. P. 1540—1551.

Dolivo-Dobrovolsky D. V. TriQuick: The program for creation and working with rectangular and ternary scatter diagrams and for viewing and editing of diagram graphics [Electronic resource]. 2012. Version 1.0.0.32. URL: <http://www.dimadd.ru/en/Programs/triquick> (accessed 13.12.2024)

Gündüz M., Asan K. MagMin_PT: An Excel-based mineral classification and geothermobarometry program for magmatic rocks. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87. P. 1—9.

Krivovichev V. G., Gulbin Yu. L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. N 1. P. 114—124 (in Russian).

Lanari P., Vidal O., de Andrade V., Dubacq B., Lewin E., Grosch E. G., Schwartz S. XMapTools: A MATLAB®-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Comput. Geosci.* **2014**. Vol. 62. P. 227—240.

Li X., Zhang C., Behrens H., Holtz F. On the improvement of calculating biotite formula from EPMA data: Reexamination of the methods of Dymek (1983), Yavuz and Öztas (1997), Li *et al.* (2020) and reply to the discussion of Baidya and Das. *Lithos.* **2022**. Vol. 412—413. A. 106403.

Locock A. J. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.* **2008**. Vol. 34. P. 1769—1780.

Locock A. J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA2012 recommendations. *Comput. Geosci.* **2014**. Vol. 62. P. 1—11.

Ridolfi F., Zanetti A., Renzulli A., Perugini D., Holtz F., Oberti R. AMFORM, a new mass-based model for the calculation of the unit formula of amphiboles from electron microprobe analyses. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1112—1125.

Sturm R. PX-NOM — an interactive spreadsheet program for the computation of pyroxene analyses derived from the electron microprobe. *Comput. Geosci.* **2002**. Vol. 28. P. 473—483.

Walters J. B. MinPlot: A mineral formula recalculation and plotting program for electron probe microanalysis. *Mineralogia.* **2022**. Vol. 53. P. 51—66.

Yavuz F. WinAmphcal: A Windows program for the IMA-04 amphibole classification. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2007**. Vol. 8. Q01004.

Yavuz F. WinPyrox: A Windows program for pyroxene calculation classification and thermobarometry. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. P. 1338—1359.

Yavuz F., Öztas T. BIOTERM — a program for evaluating and plotting microprobe analyses of biotite from barren and mineralized magmatic suites. *Comput. Geosci.* **1997**. Vol. 23. P. 897—907.

Yavuz F., Yavuz V. WinPclclas, a Windows program for pyrochlore supergroup minerals. *Canad. J. Miner. Petrol.* **2024**. Vol. 62. P. 165—185.

Yavuz F., Yildirim D. K. WinGrt, a Windows program for garnet supergroup minerals. *J. Geosci.* **2020**. Vol. 65. P. 71—95.