

PRAKTYCZNE ASPEKTY WYKORZYSTANIA WYBRANYCH METOD USTALANIA SKŁADU MINERALNEGO W KSENOLITACH PERYDOTYTOWYCH

PRACTICAL ASPECTS OF USE OF SELECTED METHODS IN DETERMINING MODAL MINERAL COMPOSITIONS IN PERIDOTITE XENOLITHS

MONIKA NOWAK¹, ANDRZEJ MUSZYŃSKI¹, MAREK EWERTOWSKI¹

Abstrakt. W literaturze naukowej przytaczanych jest kilka sposobów na ustalenie ilościowego składu mineralnego w ksenolitach perydotytowych. Obecnie używane techniki koncentrują się na: 1) tradycyjnych obserwacjach mikroskopowych, 2) obliczeniach statystycznych opartych na składzie chemicznym badanej skały (i minerałów w niej występujących), 3) ciągle rozwijanych metodach cyfrowego przetwarzania obrazu. Wymienione metody różnią się od siebie wieloma czynnikami, takimi jak: sposób przygotowania materiału, ilość materiału potrzebnego do badań, czas potrzebny do uzyskania wyników itp. Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych, starano się wybrać najbardziej efektywną metodę ustalenia ilościowego składu mineralnego w badanych ksenolitach perydotytowych.

Słowa kluczowe: ksenolity płaszcz, metoda punktowa, metoda najmniejszych kwadratów, metody cyfrowego przetwarzania obrazów.

Abstract. In scientific literature, there are several methods, estimating modal mineral composition in peridotite xenoliths. The main techniques are focused on: 1) traditional microscopic analyses (point counting), 2) statistical recalculations of bulk-rock, and mineral chemical compositions, 3) digital image processing. The above techniques differ from each other in sample preparation, amount of material required for analysis, data acquisition time etc. Based on comparative studies, the most effective method for determination of mineral composition in peridotite xenoliths has been chosen.

Key words: mantle xenoliths, point counting, mass-balance least squares method, digital image processing methods.

WPROWADZENIE

Ilościowe określanie podstawowego składu mineralnego (ang. *modal composition*) skał należy do głównych badań wykorzystywanych w geologii. Przez wiele dziesięcioleci podstawowym sposobem wykonywania takich analiz były metody mikroskopowe (Bolewski, Parachoniak, 1974; Ratajczak, Tumidajski, 1988; Ratajczak i in., 1998) oraz chemiczne (Bolewski, Parachoniak, 1974). Obecnie wykorzystywane techniki, rozwijają się głównie w kierunku analizy obrazów cyfro-

wych, uzyskanych przede wszystkim z preparatów mikroskopowych. Wykorzystuje się obrazy cyfrowe (Higgins, 2006):

- uzyskane w klasycznym spolaryzowanym świetle przechodzącym,
- obrazy ze światła odbitego,
- obrazy BSE (*backscattered electron* – elektronów wtórnie rozproszonych) uzyskane przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM) lub mikroskopy elektronowej (EMPA),

¹ Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Dziegielowa 27, 61-680 Poznań;
e-mail: mnap@amu.edu.pl

– obrazy pokazujące różnice w orientacji krystalograficznej minerałów (OC – *orientation contrast images*), uzyskane m.in. przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM).

W aspekcie praktycznym wymienione metody różnią się od siebie wieloma czynnikami, takimi jak: wymagania techniczne, stopień dokładności, dostępność do metody, koszt wykorzystania oraz czas jaki jest potrzebny do uzyskania wyników.

Niniejszy artykuł koncentruje się na problemie ustalania składu mineralnego w wąskiej grupie skał – ultramaficznych perydotytach (oraz częściowo w maficznych piroksenitach).

Ksenolity perydotytowe i piroksenitowe, to porwane fragmenty głównie skał płaszczą, wyniesione na powierzchnię przez migrujące magmy (Perason i in., 2003). Ustalenie podstawowego składu mineralnego, w trakcie badań ksenolitów ma podwójne znaczenie. Pierwszym aspektem jest poprawna klasyfikacja skały, m.in. według zaleceń Międzynarodowej Komisji Nauk Geologicznych (Le Maitre, 2002), z drugiej

strony prawidłowe ustalenie składu mineralnego może służyć do rozważań petrogenetycznych (Cvetković i in., 2010).

Przedstawione w niniejszym artykule badania porównawcze zostały wykonane za pomocą czterech niezależnych metod: klasycznej punktowej metody mikroskopowej, metody chemicznej opierającej się na normie CIPW, metody chemicznej wykorzystującej statystyczną metodę najmniejszych kwadratów, zmodyfikowanej metody planimetrycznej wykorzystującej techniki cyfrowego przetwarzania obrazu.

Materiał do badań został pobrany z kenozoicznego ciała wulkanicznego, w nieczynnym kamieniołomie znajdującym się na Wzgórzu Wołek w Górach Kaczawskich. Wykorzystano pięć ksenolitów, stanowiących reprezentacyjne próbki dla zgromadzonego materiału badawczego. Badania porównawcze zostały przeprowadzone w celu wybrania najefektywniejszej metody ilościowego określania składu mineralnego w ksenolitach perydotytowych i piroksenitowych.

METODY WYKORZYSTYWANE DO USTALANIA MODALNEGO SKŁADU MINERALNEGO – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

METODY MIKROSKOPOWE

Mikroskopowe metody ustalania składu mineralnego stosowane są już od ponad półtora wieku, czyli od chwili zapoczątkowania ich w sposób makroskopowy przez Delesse'a w roku 1847 (w: Ratajczak i in., 1998). Szczegółowo zostały już bardzo dokładnie opisane przez wielu autorów (np. Bolewski, Parachoniak, 1974; Ratajczak, Tumidajski, 1988; Ratajczak i in., 1998; Higgins, 2006).

Wyróżnia się trzy główne odmiany metod mikroskopowych: planimetryczną analizę powierzchniową, linową metodę Rosivala oraz metodę punktową, zaproponowaną w roku 1933 przez Głagolewa (w: Ratajczak i in., 1998). Ta ostatnia, polegająca na zliczeniach punktów (ang. *point counting*) wzdłuż ustalonego skoku preparatu, zyskała najszerze zastosowanie w praktyce.

Oprócz wymienionych wyżej, stosuje się zmodyfikowaną metodę linową opartą na zliczeniach minerałów lub poszczególnych odcinków, przeciętych przez linię pomiarową w wybranym obszarze (Higgins, 2006).

Główny rozwój metod mikroskopowych przebiegał w kierunku ich jak największego zautomatyzowania. Pierwotnie konstruowano szereg pomocniczych urządzeń, np. stolików integracyjnych (Bolewski, Parachoniak, 1974; Ratajczak, Tumidajski, 1988; Ratajczak i in., 1998) służących do automatycznego przesuwania szlifów. Były one wykorzystywane w metodzie liniowej i punktowej. Obecnie takie urządzenia pomocnicze wychodzą z praktycznego użycia.

METODY CHEMICZNE

Rozwój urządzeń pomiarowych, używanych w petrologii i geochemii (wspominane SEM i EPMA, jak również meto-

dy spektrometrii masowej, np. ICP-MS czy fluorescencji rentgenowskiej XRF) spowodował, że obecnie w stosunkowo krótkim czasie jesteśmy w stanie stworzyć dużą bazę danych zawierających zarówno analizy chemiczne badanych próbek skalnych, jak i minerałów w nich występujących. Badania składu chemicznego są wykorzystywane do ustalania ilościowego składu mineralnego skały już od początku XX wieku.

Norma CIPW

Metoda opracowana w roku 1903 swoją nazwę wywodzi od nazwisk twórców: Crossa, Iddingsa, Pirssona i Washingtona (Rollinson, 1993). Nadal należy ona do podstawowych metod wykorzystywanych w petrologii i geochemii. Głównym, zawsze podkreślanym ograniczeniem metody CIPW jest fakt, że po dokonaniu obliczeń otrzymuje się skład minerałów normatywnych, który od rzeczywistego składu chemicznego minerałów znajdujących się w danej skale, może być bardzo zróżnicowany (Narębski, 1988). Autorzy nie spotkali się z szerszym użyciem tej metody w przypadku skał ultramaficznych.

Statystyczna analiza składu chemicznego – geochemiczne wykorzystanie statystycznej metody najmniejszych kwadratów

(ang. *least-squares analyses, mass-balance method*)

Metoda najmniejszych kwadratów jest podstawową metodą statystyczną. W naukach matematycznych i fizycznych jest wykorzystywana jako jedna z najlepszych metod określania rozmiaru błędu pomiarowego. W geologii jest stosowana m.in. w geologii złożowej, w paleontologii oraz bardzo szeroko w geochemii (Rollinson, 1993). W literaturze angielskojęzycznej istnieją dwa określenia, czasem używane niezależnie, na ustalenie składu ilościowego minerałów

w skale: *least-squares analyses* (Vaselli i in., 1995), *mass-balance method* (Moine i in., 2004), ale w obu przypadkach chodzi o tę samą metodę (Albarède, 1996). Za jej pomocą, ilościowy skład mineralny, ustala się na zasadzie zależności pomiędzy znanym składem chemicznym skały, a hipotetycznym składem chemicznym obliczonym na podstawie składu chemicznego minerałów. Przewaga nad metodą CIPW polega na tym, że wykorzystuje się znany skład chemiczny minerałów z danej skały.

METODY OPARTE NA PRZETWARZANIU I ANALIZIE OBRAZU CYFROWEGO

Wraz z pojawieniem się metod cyfrowej obróbki obrazu, zaistniała możliwość usprawnienia metod mikroskopowych. Materiał analityczny wykorzystywany w tej metodzie używa się, używając zdjęć cyfrowych wykonanych spod mikroskopu polaryzacyjnego, a następnie sklejonych za pomocą programów służących do obróbki obrazów cyfrowych, takich jak Gimp, Photoshop itp. (Higgins, 2006), zdjęć cyfrowych całych szlifów uzyskanych spod mikroskopu

stereoskopowego, wyposażonego w źródło światła przechodzącego oraz polaryzator (*op. cit.*), skanów cyfrowych wykonanych z całych preparatów mikroskopowych za pomocą skanerów filmowych, czyli służących do wykonywania skanów cyfrowych z filmów fotograficznych (Tabor i in., 2010; Tarquini, Favalli, 2010).

Jednocześnie, analizowane obrazy można uzyskać w czasie badań za pomocą SEM-u lub mikroskopy elektronowej (Saltzer i in., 2001).

Programy komputerowe służące do dalszej obróbki danych cyfrowych można podzielić na następujące trzy grupy: specjalnie dedykowane do obserwacji mikroskopowych (np. AxioVision, ImageJ), standardowe, służące do przetwarzania obrazów cyfrowych (Gimp, Photoshop) oraz programy związane z Geograficznymi Systemami Informacji (GIS), które z powodzeniem mogą służyć do technik mikroskopowych (Tarquini, Favalli, 2010).

Analiza obrazów cyfrowych nastręcza szereg trudności, przy czym największy problem w trakcie obróbki obrazu uzyskanego ze skał ultramaficznych stanowi tzw. „szkieletyzacja”, czyli sprowadzenie obrabianych obrazów tylko do obrysu poszczególnych minerałów (Tabor i in., 2010).

PODSTAWY TEORETYCZNE WYKORZYSTYWANYCH METOD

Metody wykorzystywane w geologii do ustalania ilościowego składu mineralnego zostały stworzone na podstawie zasad formalnych i mogą zostać szczegółowo opisane za pomocą wzorów matematycznych.

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE METOD MIKROSKOPOWYCH

Założenia metod mikroskopowych zostały zebrane i szczegółowo opisane m.in. w pracach Ratajczaka i innych (1998) oraz Higginsa (2006). Można je podsumować w następujący sposób:

– planimetryczna analiza geometryczna opiera się na zmodyfikowanej zależności Cavalieriego (1598–1647, w: Ratajczak i in., 1998):

$$\frac{\sum A_A}{\sum A_T} = \frac{\sum V_A}{\sum V_T}$$

gdzie:

- $\sum A_A$ – pole powierzchni minerału „a”,
- $\sum A_T$ – pole powierzchni wszystkich minerałów,
- $\sum V_A$ – objętość minerału „a” w skale,
- $\sum V_T$ – objętość badanej skały;

– linowe analizy mikroskopowe opierają się na zasadzie Rosivala czyli założeniu, że pola minerałów w preparacie (a) są równe długości odcinków odciętych przez te minerały na linii pomiarowej (l), co Rosival zapisał jako:

$$a_1 : a_2 : a_3 : \dots = l_1 : l_2 : l_3 : \dots$$

– natomiast punktowe analizy mikroskopowe opierają się na założeniach prawdopodobieństwa:

$$P_{tr} = \frac{p}{100} = \frac{r}{R} \quad \text{gdzie} \quad p = \frac{m}{n} \cdot 100\%$$

- P_{tr} – prawdopodobieństwo trafienia w dany minerał,
- p – procentowa zawartość minerału w skale,
- m – kryształy danego minerału,
- n – całkowita liczba punktów pomiarowych.

– zmodyfikowana metoda linowa opiera się na ustaleniu obszarów zajmowanych przez dane minerały, na podstawie liczby odcinków testowych ($P_{(L\alpha\beta)}$) w granicach różnych faz mineralnych, przeciętych przez linię testową (P_L):

$$C^{\alpha\beta} = P_{(L\alpha\beta)} / P_L$$

gdzie:

$C^{\alpha\beta}$ – obszar dzielony przez dwie fazy mineralne α i β .

Błąd w metodach mikroskopowych można ustalić m.in. za pomocą nomogramu Van der Plasa i Tobiego z 1965 roku (w: Ratajczak i in., 1998) według zależności:

$$2 \delta = 2 \sqrt{\frac{p(100-p)}{n}}$$

gdzie:

- p – procentowa zawartość minerału w skale (% objętościowy),
- n – całkowita liczba punktów pomiarowych.

Od początku rozwoju metod mikroskopowych problemem do rozwiązania jest, jak duża ilość analiz, w jak dużej ilości preparatów mikroskopowych jest potrzebna, by uzyskane wyniki uznać za reprezentatywne. Na podstawie obliczeń statystycznych przyjmuje się, że minimalna ilość wykonanych pomiarów powinna przekraczać 300 kryształów (Ratajczak i in., 1998). Według reguły Turnau-Morawskiej (1933 w: Ratajczak, Tumidajski, 1988), ilość preparatów, które zostały poddane analizie powinna wynosić minimalnie trzy, aczkolwiek ta reguła nie jest zawsze możliwa do zastosowania (Ratajczak i in., 1998).

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE METOD CHEMICZNYCH

Metoda CIPW

Metoda CIPW rozwijała się przez wiele lat, ostatnie duże zmiany zostały wprowadzone przez Kelseya w roku 1965 i Coxa razem ze współpracownikami w roku 1979 (w: Rollinson, 1993). Szczegółowe przepisy jak wykonywać poszczególne kroki znajdują się w takich podręcznikach akademickich jak „Petrologia skał magmowych” (Majerowicz, Wierchołowski, 1990), lub „Using Geochemical Data” (Rollinson, 1993). Obecnie obliczenia potrzebne do zastosowania normy CIPW wykonuje się za pomocą, często darmowych, programów komputerowych (np. GCDkit) lub też gotowych arkuszy kalkulacyjnych (np. arkusz kalkulacyjny autorstwa Kurta Hollochera z Union College, Schenectady: http://minerva.union.edu/hollochk/c_petrology/norms.htm).

Metoda najmniejszych kwadratów

Metoda najmniejszych kwadratów, w aspekcie wykorzystania jej do ilościowego ustalenia składu mineralnego, została opisana m.in. przez Albarède w roku 1996. Zakłada szukanie minimum funkcji liniowej, opisującej zależność między obliczonym modelem a wartością zmierzoną, według wzoru:

$$C^2 = (y - Ax)^T \cdot (y - Ax) \text{ przy założeniu } y = Ax$$

gdzie:

y – to znany skład chemiczny skały,

A – to macierz zbudowana ze składu chemicznego minerałów tej skały,

x – to procentowa zawartość poszczególnych minerałów.

Poszczególne kroki obliczeniowe znajdują się w załączniku 1 (na końcu artykułu).

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE METOD OPARTYCH NA CYFROWYM PRZETWARZANIU OBRAZU

Podstawowym założeniem wszystkich metod opartych na cyfrowym przetwarzaniu obrazu (podobnie jak metod mikroskopowych) jest wykorzystanie powierzchni płaskiej preparatu mikroskopowego, w celu ustalenia trójwymiarowych zależności pomiędzy poszczególnymi składnikami mineralnymi w skale (fig. 1). Dla prawidłowego obliczenia powierzchni niezbędne jest zarejestrowanie próbek w lokalnym, prostokątnym układzie współrzędnych.

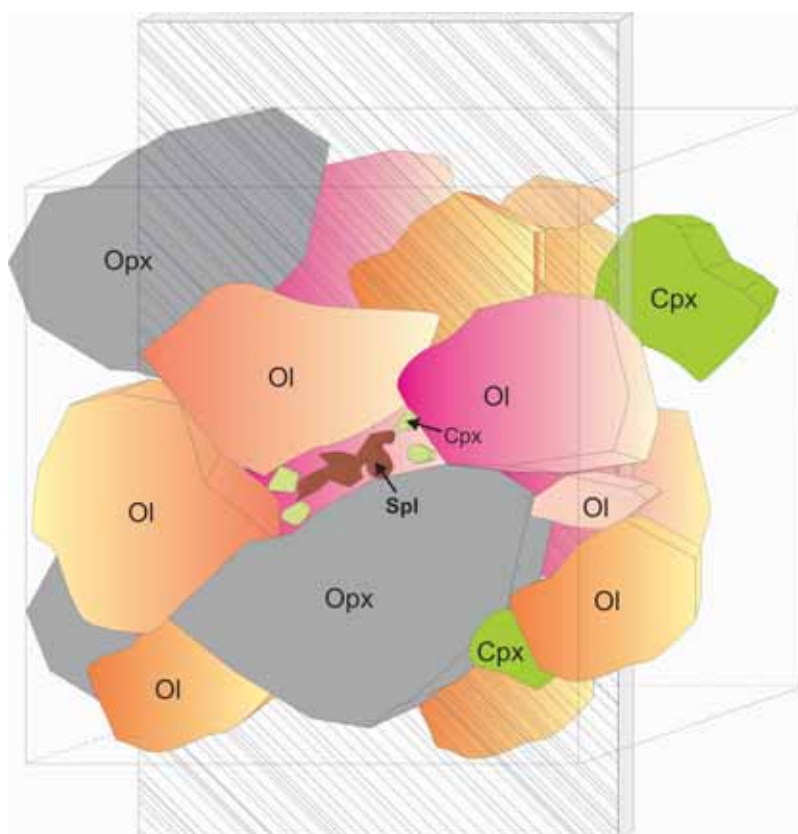


Fig. 1. Schemat pokazujący wykorzystanie powierzchni płaskiej preparatu mikroskopowego w celu ukazania zależności przestrzennych pomiędzy poszczególnymi składnikami w badanych perydotytach

Ol – oliwin, Opx – ortopyroksen, Cpx – klinopyroksen, Spl – spinel

Schematic sketch illustrating planar surface of thin section crossing three-dimensional rock space, showing relationship between minerals within studied mantle xenoliths

Ol – olivine, Opx – orthopyroxene, Cpx – clinopyroxene, Spl – spinel

W przypadku wykorzystania technik cyfrowego przetwarzania obrazu można zastosować wszystkie z wymienionych metod mikroskopowych.

Najnowszym podejściem jest wykorzystanie obrazów zeskanowanych z różnymi ustawieniami światła spolaryzowanego, a następnie rozbitcie ich na kanały RGB. Podstawo-

wymi elementami obróbki uzyskanych obrazów są przede wszystkim wyostrzenie, wygładzenie, poprawa kontrastu i balansu bieli. Następnie dla przeprowadzenia „szkieletyzacji” można użyć teledetekcyjnych metod klasyfikacji obrazów multispektralnych zaimplementowanych w wielu pakietach GIS (Tarquini, Favalli, 2010).

USTALANIE ILOŚCIOWEGO SKŁADU MINERALNEGO W KSENOLITACH PERYDOTOWYCH I PIROKSENITACH – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA KSENOLITÓW

Ksenolity perydotytów i piroksenitów w skałach wulkanicznych zostają wyniesione w postaci fragmentów o wielkości od kilkunastu milimetrów do ponad 1 m (Perason i in., 2003). W rejonie Dolnego Śląska ksenolity występujące w kenozoicznych wulkanitach tylko w nielicznych przypadkach osiągały wielkość ponad 20 cm (Białowolska, 1993, Matusiak-Małek i in., 2010). Średnia wielkość ksenolitów wynosi jednak od około 4 do około 10 cm (fig. 2).

Ksenolity ze skałą wulkaniczną, która wyniosła je na powierzchnię, mogą mieć kontakt ostry lub też może istnieć kilkumilimetrowa obwódka reakcyjna wokół zewnętrznych części ksenolitu. Stopień zwietrzenia jest zróżnicowany i zależy od indywidualnych cech poszczególnych ksenolitów.

Badane skały charakteryzują się dość dużym zróżnicowaniem zarówno strukturalnym, jak i teksturalnym. Według klasyfikacji Merciera i Nicolasa (1975), w badanych ksenolitach przeważają tekstury protogranularne i porfiroklastyczne, natomiast tekstury ekwigranularne są spotykane rzadziej. W niektórych przypadkach piroksenit występuje jako żyłki

przecinające perydotyt (fig. 2A), wykazują wtedy tekstury fluidalne.

Głównymi minerałami występującymi w perydotytach są oliwiny, ortopirokseny, klinopirokseny i spinele (w szczególnych przypadkach, jeśli doszło do tzw. metasomatozy jawnej, w skale mogą występować m.in. minerały uwodnione takie jak amfibole i flogopity). Oprócz minerałów skałotwórczych i akcesorycznych w ksenolitach występują tzw. obszary *melt pockets* (Ionov i in., 1994), w polskiej literaturze określane dawniej jako *bleby* (Białowolska, 1980). Są to przestrzenie pomiędzy głównymi minerałami, z reguły o nieregularnych kształtach, w których występuje często inny zespół mineralny niż w całym ksenolicie (np. skalenie, skalenio-wce, węglany, siarczki). Sposób powstawania tych obszarów nie został do tej pory jednoznacznie wyjaśniony (Shaw, 2009). Oprócz obszarów *melt pockets* w ksenolitach występują tzw. „zlepy” (ang. *clusters*) (fig. 2B), które mogą powstawać m.in. w trakcie rozpadu granatu lub ortopiroksenu (Smith, 1977).

PRAKTYCZNE PORÓWNANIE OPISANYCH METOD W PRZYPADKU WYBRANYCH KSENOLITÓW

Badania porównawcze przeprowadzono w pięciu ksenolitach o wielkości od 4 do ponad 20 cm, występujących w kenozoicznym bazanicie ze Wzgórza Wołek. Skały reprezentowały trzy odmiany teksturalne, od protogranularnej (MN1, MN58, MN76), przez porfiroklastyczną (MN72), aż po ekwigranularną (MN2). Głównymi minerałami występującymi w ksenolitach są oliwiny, ortopirokseny, klinopirokseny, spinele. W jednej próbce (MN76), potwierdzono występowanie amfiboli, w formie wrostków w ortopiroksenie (Nowak i in., 2010), natomiast w próbce (MN1d) wyróżniono obecność żyłki pochodzącej z bazanitu. W obrębie badanych ksenolitów występują liczne obszary *melt pockets*, wykazujące duży stopień zróżnicowania (Nowak, Muszyński, 2010). Minerale pochodzące z ksenolitów charakteryzują się zmiennym składem chemicznym (Napieralska, Muszyński, 2006; Nowak i in., 2010; Nowak, Muszyński, 2010).

METODA PUNKTOWA

Badania metodą punktową przeprowadzono przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego Axiolab produkcji Zeiss, wyposażonego w stolik krzyżowy. Pomiarów wykonywano przy zmiennym skoku badawczym wynoszącym kolejno 0,5×0,5; 0,5×1; 1×1 milimetra przy 10-krotnym powiększeniu obiektywu. Wielkość skoku pomiarowego była ściśle uzależniona od wielkości ksenolitu. Ilość punktów pomiarowych w obrębie jednego ksenolitu wynosiła od 300 do około 500 (maksymalnie).

W czasie badania notowano występowanie: głównych faz mineralnych, stopień zmian wtórnych, *melt pockets* – z oddzielną identyfikacją (faz mineralnych znajdujących się w ich obrębie) oraz inne uwagi o szlifie, np. występowanie szkliwa lub innych faz mineralnych.

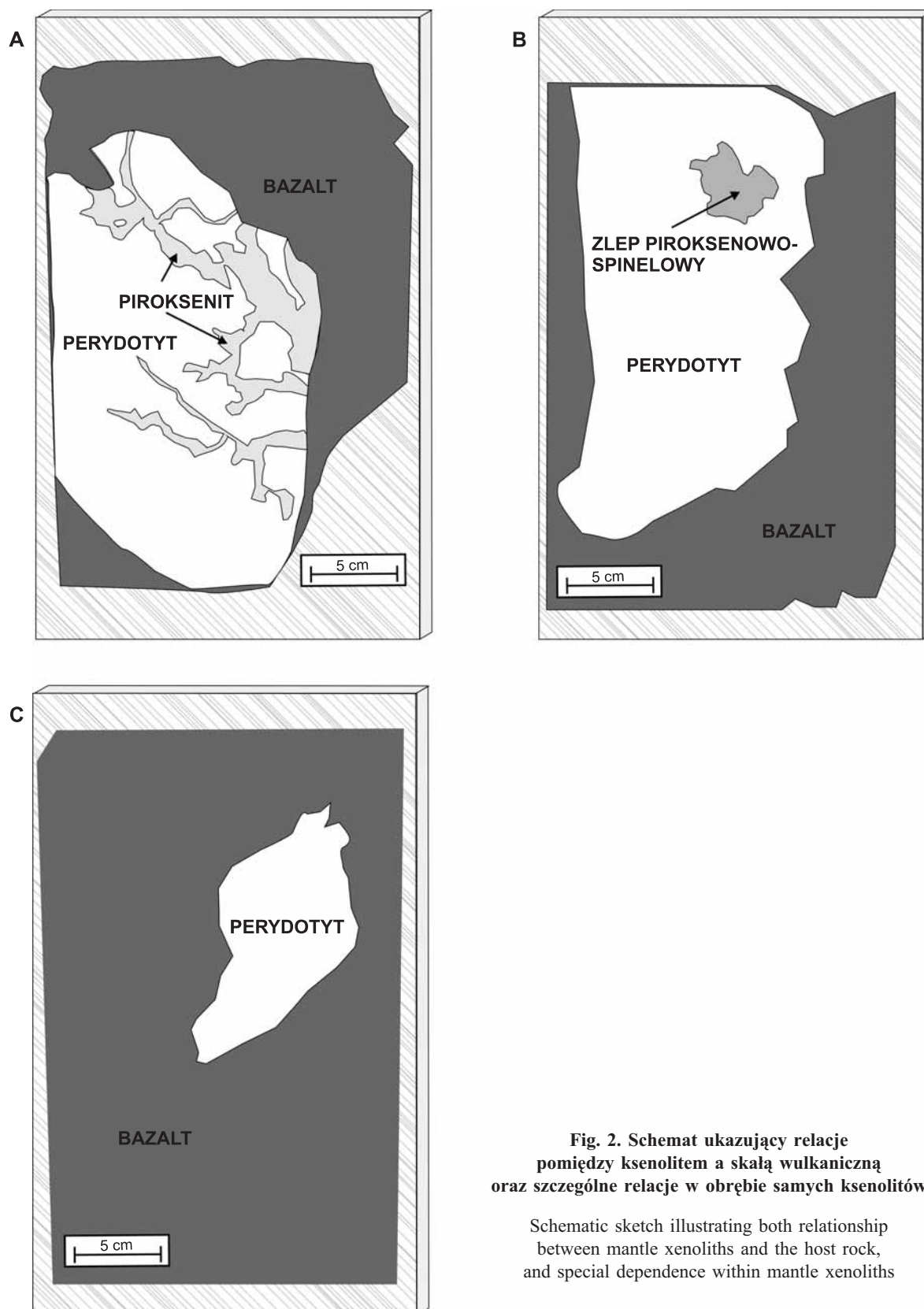


Fig. 2. Schemat ukazujący relacje pomiędzy ksenolitem a skałą wulkaniczną oraz szczególne relacje w obrębie samych ksenolitów

Schematic sketch illustrating both relationship between mantle xenoliths and the host rock, and special dependence within mantle xenoliths

Badaniom porównawczym poddano w sumie siedem szlifów z pięciu próbek (MN1d, MN2c, MN58, MN72, MN76 – tab. 1). Dla uzyskania danych na temat powtarzalności metody w próbce MN1d – trzykrotnie, a w MN2c – czterokrotnie powtórzono badanie w tym samym szlifie (fig. 3A). W próbce MN58 przeprowadzono porównawcze badania przy najmniejszym skoku

0,5×0,5 mm na dwóch połowach badanego szlifu oraz jedno badanie przy skoku 1×1 mm na obszarze całego szlifu (fig. 3B). W próbce MN72 przeprowadzono porównawcze badania w trzech różnych szlifach pochodzących z tego samego ksenolitu (fig. 3C). Otrzymane wyniki procentowego składu mineralnego zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1

Zestawienie wyników procentowego składu mineralnego, uzyskanych przy pomocy zastosowanych metod

Modal composition achieved by the chosen methods

Nazwa próbki	Oliwin	Ortopiroksen	Klinopiroksen	Spinel	Amfibol	Melt pockets	Zmiany wtórne	Inne minerały	RAZEM	Nazwa metody
MN1	68,59	10,73	3,93	0,00	0,00	1,31	16,49	0,00	100,00	I(1)
	66,08	15,63	2,06	0,29	0,00	1,18	14,16	0,59	100,00	I(2)
	63,06	18,02	2,10	0,00	0,00	0,60	16,22	0,00	100,00	I(3)
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	II
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	III
	78,55	18,73	0,72	0,00	0,00	0,61	1,39	0,00	100,00	IV
MN2	55,73	16,28	1,02	2,29	0,00	8,65	16,03	0,00	100,00	I(1)
	61,46	12,40	3,77	2,16	0,00	4,04	20,22	0,00	100,00	I(2)
	51,69	17,29	0,85	1,19	0,00	0,51	27,80	0,68	100,00	I(3)
	60,59	20,96	1,14	0,68	0,00	4,33	11,62	0,68	100,00	I(4)
	45,41	44,97*	4,16	0,75*	–	–	–	4,71	100,00	II
	46,43	41,20	9,83	2,54	–	–	–	–	100,00	III
	61,56	17,61	0,20	0,80	0,00	6,57	12,98	0,28	100,00	IV
MN58	58,60	23,44	2,53	0,00	0,00	5,70	5,29	4,43	100,00	I(1)
	77,32	4,64	0,52	0,26	0,00	5,15	8,50	3,61	100,00	I(2)
	77,86	5,24	1,67	0,00	0,00	3,33	9,52	2,38	100,00	I(3)
	59,34	26,64*	7,45	0,81*	–	–	–	5,76	100,00	II
	51,96	32,08	9,89	1,38	–	–	–	3,91	100,00	III
	59,21	4,94	0,67	0,56	0,00	3,55	30,42	0,65	100,00	IV
MN72	57,98	17,48	0,92	0,00	0,00	5,52	18,10	0,00	100,00	I(1)
	66,48	10,99	1,37	0,00	0,00	1,10	19,78	0,27	100,00	I(2)
	63,45	12,11	0,62	0,00	0,00	3,29	20,33	0,21	100,00	I(3)
	50,25	37,35*	6,00	0,82*	–	–	–	5,58	100,00	II
	45,00	44,00	9,00	2,00	–	–	–	–	100,00	III
	62,75	10,62	0,34	2,41	0,00	12,72	11,17	0,00	100,00	IV
MN76	64,14	19,90	0,52	0,00	0,00	1,31	15,45	0,00	100,00	I
	46,92	43,10	3,67	0,76	–	–	–	5,56	100,01	II
	47,63	45,11	5,10	0,43	1,82	–	–	0,00	100,10	III
	64,53	15,40	0,00	0,61	0,00	0,48	18,98	0,00	100,00	IV

Objaśnienia: I – metoda punktowa, II – metoda CIPW (*w tabeli podany skład normatywny hiperstenu oraz magnetytu), III – metoda najmniejszych kwadratów, IV – metoda cyfrowego przetwarzania obrazu

Explanations: I – point counting under microscope, II – method based on CIPW norm (* modal composition of hypersthene and magnetite given in the table), III – mass balance method, IV – method based on digital image processing

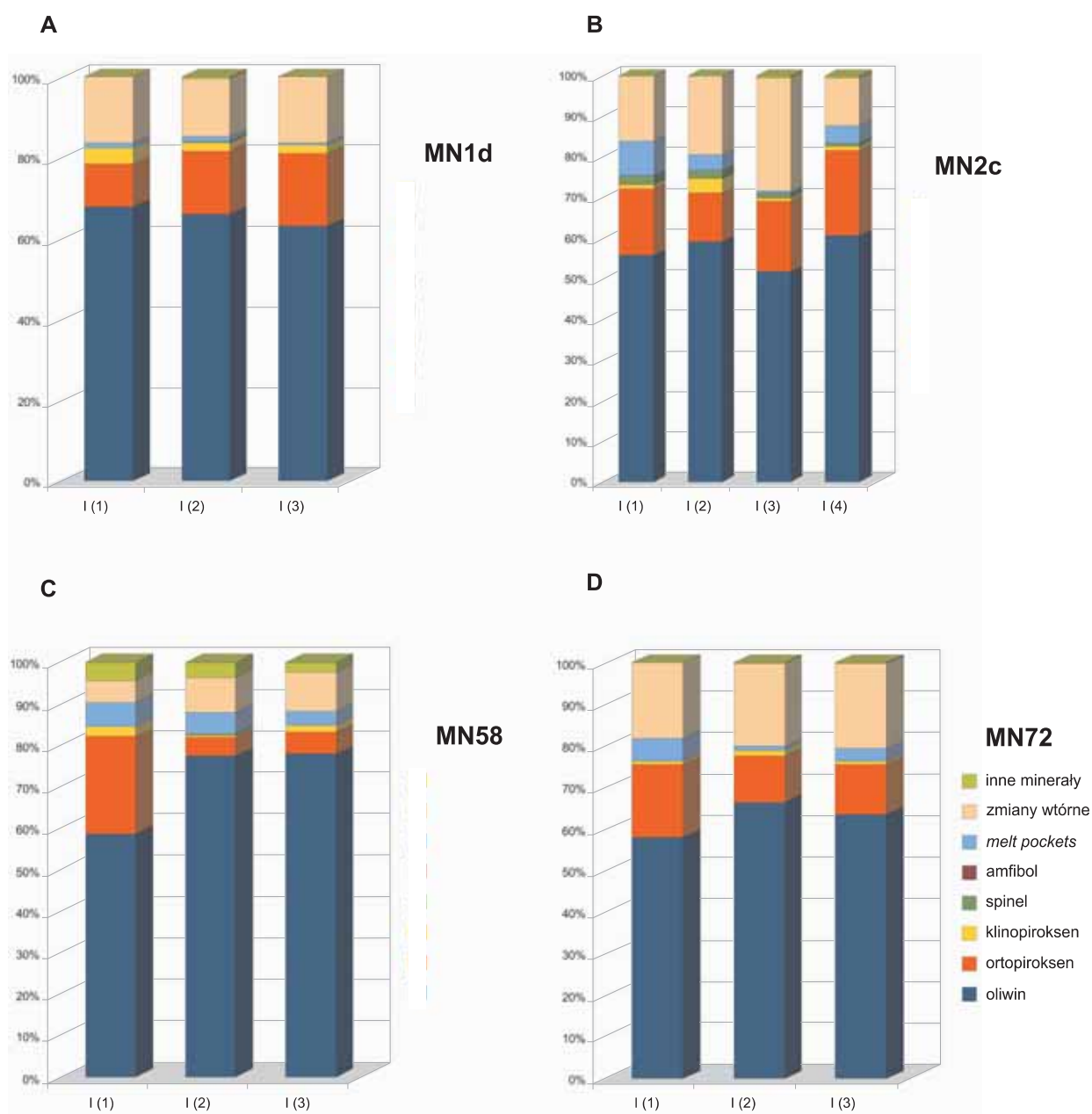


Fig. 3. Diagramy przedstawiające różnice i podobieństwa w wynikach uzyskanych w kolejnych badaniach wykonanych mikroskopową metodą punktową

A – próbka MN1d – badania ($\times 3$) przeprowadzone w tym samym szlifie; **B** – próbka MN2c – badania ($\times 4$) przeprowadzone w tym samym szlifie; **C** – próbka MN58, I (1), I (2) – badania przeprowadzone na dwóch połowach szlifu przy skoku $0,5 \times 0,5$ mm, I (3) – badanie obejmujące całą powierzchnię szlifu, skok 1×1 mm; **D** – próbka MN72 – badania przeprowadzone na trzech różnych szlifach pochodzących z tej samej skały

Diagrams showing differences and similarities in microscopic point counting analysis

A – sample MN1a – analysis repeated three times in one thin section; **B** – sample MN2c – analysis repeated four times in one thin section; **C** – sample MN58, I (1), I (2) analysis from two different parts of thin section, I (3) analysis of entire thin section; **D** – sample MN72 – analysis from three different thin sections

METODA CIPW

Obliczeń zgodnie z metodą CIPW dokonano na wynikach analiz chemicznych, wykonanych za pomocą metody ICP-MS w laboratorium komercyjnym Acme w Kanadzie. Do analiz chemicznych pobrano materiał jedynie z czterech badanych próbek – próbka MN1 została wykluczona z badań chemicznych ze względu na obecność żyłki bazanitu. Do badań chemicznych pobierano od 3,7 (MN72) do 10 g (MN58) materiału. Przeliczeń wyników analiz chemicznych zgodnie z normą CIPW, dokonano za pomocą wspomnianego już arkusza kalkulacyjnego przygotowanego przez Kurta Hollochera. Wyniki obliczeń przedstawia [tabela 1](#).

METODA NAJMNIEJSZYCH KWADRATÓW

Obliczenia metodą najmniejszych kwadratów wykonano za pomocą procedury przedstawionej przez Albarède (1996) – Załącznik 1. Przeliczeń dokonywano na tych samych analizach chemicznych co w przypadku metody CIPW, z tą różnicą, że analizy zostały wpięrow przeliczone do 100%. Analizy składu chemicznego minerałów wykonano przy pomocy mi-

krosнды elektronowej CAMECA SX-100 (w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych w Warszawie oraz w Instytucie Mineralogii Uniwersytetu Leibniza w Hanowerze). W czasie analiz w obu ośrodkach stosowano podobne warunki analizy (średnio: 15kV i 20 nA w Warszawie, oraz 15 kV i 15 nA w Hanowerze). Korzystano ze standardów naturalnych, jak i syntetycznych. Do obliczeń w metodzie najmniejszych kwadratów wykorzystano uśredniony skład chemiczny badanych minerałów (średnią obliczano na podstawie od 3 do 30 analiz w zależności od próbki). W czasie obliczeń wyznaczono również wartość odchylenia standardowego, które zostało przedstawione na [figurze 4](#) w postaci błędu pomiarowego.

Sposób przygotowania danych do wykonania procedury obliczeniowej został przedstawiony na przykładzie próbki MN72 ([tab. 2](#)).

W wyniku zastosowania metody najmniejszych kwadratów otrzymano modelowy skład chemiczny badanych próbek, jego dopasowanie do pomierzonego składu chemicznego zostało przedstawione za pomocą regresji liniowej ([fig. 4](#)). Współczynnik determinacji R^2 , dla obliczonych składów chemicznych w badanych próbkach, we wszystkich czterech przypadkach był zbliżony do 1.

Tabela 2

Dane używane w obliczeniach ilościowego składu mineralnego przy pomocy metody chemicznej wykorzystującej statystyczną metodę najmniejszych kwadratów

Data used in chemical mass-balance calculations using least squares method

	Oliwin	σ	Ortopiroksen	σ	Klinopiroksen	σ	Spinel	σ	Skład chemiczny obliczony [wt %]	Skład chemiczny zmierzony [wt %]
Zawartość w skale	45,00%		44,00%		9,00%		2,00%			
n	32		15		10		8			
SiO ₂	41,20	0,14	56,51	0,29	53,71	0,88	0,01	0,01	48,24	47,86
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	2,38	0,29	0,80	1,20	28,07	4,35	1,68	1,35
V ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,09	0,04	0,01	0,00
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,49	0,07	0,34	0,46	35,45	4,24	0,96	0,67
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,76	0,40	1,32	0,51	6,77	0,67	0,59	0,89
MgO	50,58	0,13	34,76	0,44	17,70	0,49	14,77	0,89	39,95	39,43
CaO	0,02	0,01	0,38	0,16	23,52	1,45	0,01	0,03	2,29	2,06
MnO	0,12	0,03	0,14	0,03	0,06	0,04	0,18	0,05	0,12	0,14
FeO	8,18	0,13	4,83	0,34	0,80	0,60	12,77	0,95	6,13	7,17
NiO	0,39	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,19	0,05	0,20	0,19
Na ₂ O	0,00	0,01	0,02	0,01	0,36	0,18	–	–	0,04	0,17
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	–	–	0,00	0,06
Suma	100,00	0,22	100,00	0,41	100,00	0,49	99,00	0,55	100,00	100,00

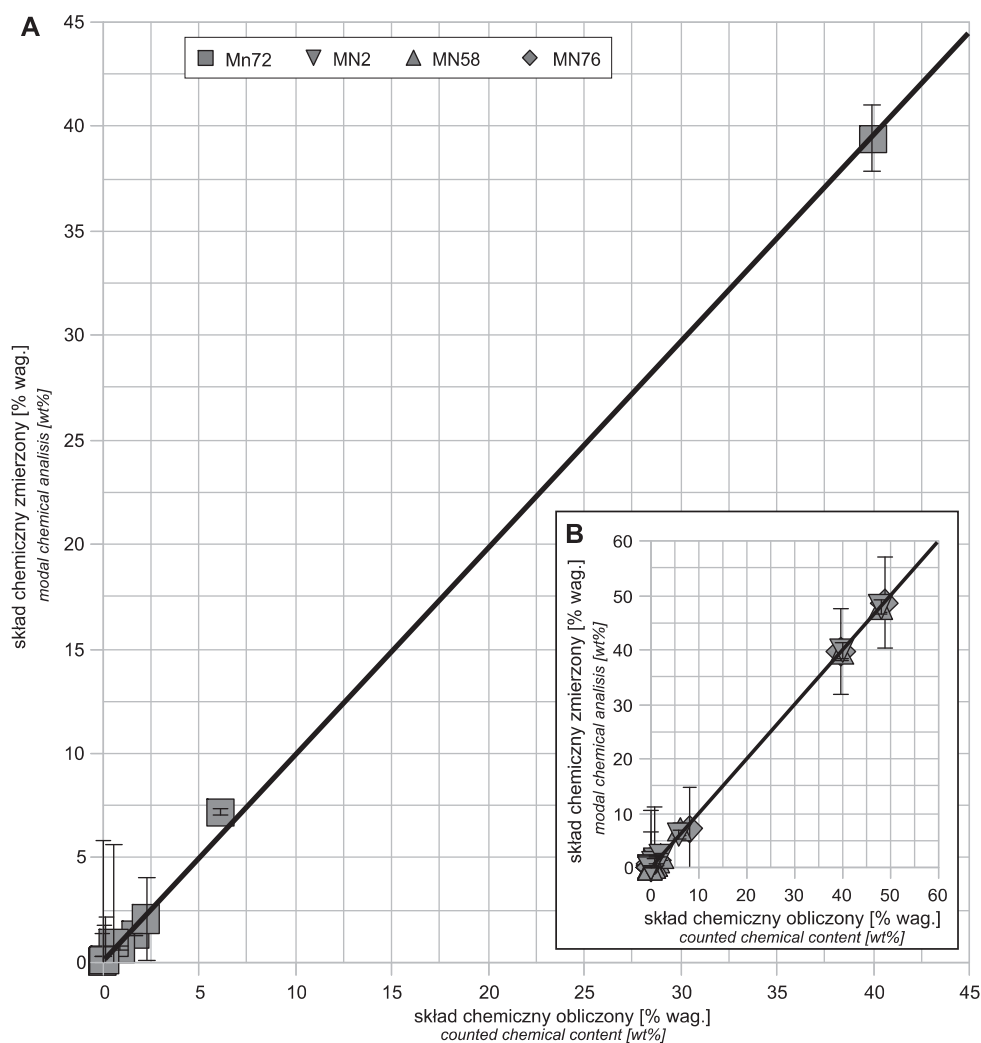


Fig. 4. Zależność pomiędzy składem chemicznym zmierzonym a obliczonym, na podstawie metody najmniejszych kwadratów

A – dla próbki MN72, B – dla próbek MN2, MN58, MN76

Relationship between modal chemical analysis and counted chemical content based on mass-balance least squares method

A – for sample MN72, B – for samples MN2, MN58, MN76

METODA CYFROWEGO PRZETWARZANIA OBRAZU

Analiza obrazów cyfrowych została przeprowadzona na materiale graficznym uzyskanym przy pomocy skanera filmowego ES-10 produkcji Olympus. Obraz spolaryzowany uzyskano dzięki zastosowaniu bezbarwnej folii polaryzacyjnej zakupionej w firmie SonicService z Bydgoszczy. Wykonano po sześć skanów, w różnych ustawieniach polaryzatorów, dla każdej próbki, w rozdzielczości 2400×1600 pikseli. Dalsza obróbka została przeprowadzona przy pomocy programów GIS – TNTmips oraz ArcInfo.

Procedurę analityczną można podzielić na pięć etapów: (1) nadanie współrzędnych poszczególnym obrazom; (2) konwersja do oddzielnych kanałów RGB; (3) przeprowa-

dzenie klasyfikacji nienadzorowanej; (4) „szkieletyzacja” wynikowych klas – zamiana rastra, w którym każdy piksel odpowiadał określonej klasie, na poligony wektorowe reprezentujące kryształy; (5) nadanie atrybutów poligonom – w praktyce przekłada się to na rozpoznawanie poszczególnych minerałów na podstawie obrazu cyfrowego.

W czasie analizy napotkano pewne trudności, które wykluczyły możliwość całkowitego zautomatyzowania metody. Główny składnik skały – oliwiny – charakteryzuje się wysokimi barwami interferencyjnymi, które zależą m.in. od orientacji osi krystalograficznych danego kryształu. To powoduje dużą zmienność barwną analizowanych obrazów, dodatkowo spotęgowaną przez obecność prążków translacyjnych (wywołanych przez przesunięcia w sieci krystalograficznej krysz-

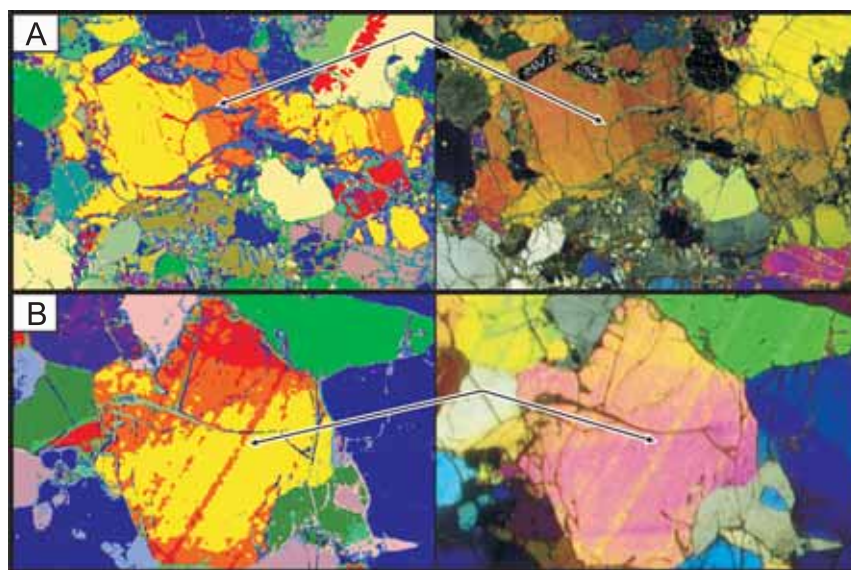


Fig. 5. A. Przykłady wpływu prążków translacyjnych na wynik automatycznej klasyfikacji minerałów (MN58); B. Zakłócenia w obrazie cyfrowym spowodowane artefaktami po szlifowaniu (MN1d)

- A. Examples of the influence of olivine deformation lamellae on the results of automatic mineral classification;
 B. Interference of artifacts on digital images, made during thin section preparation

tałów) (fig. 5A). Taki charakter oliwinów uniemożliwia ponadto ekstrakcję informacji tylko z obrazów czarno-białych. Dlatego obróbka cyfrowa musi zostać przeprowadzona na kolorowym obrazie wielowarstwowym.

Dodatkowym czynnikiem wprowadzającymi zakłócenia w analizowanym obrazie jest występowanie licznych spękań w obrębie oliwinów oraz obecność śladów po szlifowaniu preparatu (w postaci kresek, zadziórów, dziur itp. – fig 5B).

Wymienione czynniki w trakcie obróbki są traktowane jako „szum informacyjny” i usuwane częściowo automatycznie, a częściowo ręcznie.

W wyniku wektoryzacji automatycznej otrzymuje się od 4000 do około 50000 poligonów, którym należy nadać atrybuty. Ze względu na duże zróżnicowanie analizowanych skał nie udało się w sposób automatyczny przełożyć wyników klasyfikacji na poszczególne minerały.

DYSKUSJA

Poszczególne metody zostały porównane w tabeli 3. Czas potrzebny na uzyskanie wyników w przypadku metod chemicznych jest uzależniony od stopnia dostępu do aparatury badawczej, natomiast czas potrzebny do opracowania wyników jest powiększony o ilość czasu koniecznego na przetworzenie surowych analiz chemicznych. Metoda mikroskopowa oraz metoda cyfrowego przetwarzania obrazu są metodami nieporównywalnie efektywniejszymi, biorąc pod uwagę sposób, w jaki powinny zostać przygotowane próbki, czas potrzebny na wykonanie analizy oraz opracowanie wyników.

Analiza składu mineralnego, przy pomocy zastosowanych metod, ujawniła pewne różnice w otrzymanych wynikach (tab. 1). Test powtarzalności metody mikroskopowej wykonany na próbce MN1d, wypadł stosunkowo dobrze

(fig. 3A), natomiast w próbce MN2c, jak widać na figurze 3B, wykazał duże odchylenia pomiędzy poszczególnymi pomiarami. Jest to związane z jednej strony z utrudnioną identyfikacją klinopiroksenów, w szlifach pochodzących ze Wzgórza Wołek (zawyżone wartości tego minerału w trakcie drugiego pomiaru). Z drugiej strony próbka MN2c wykazuje teksturę ekwigranularną (w dużym stopniu uporządkową), co zaważyło na wynikach wykonanych w trakcie trzeciej próby pomiarowej (powtarzający się skok w obrębie wtórnych żyłek przecinających oliwiny).

Test wyboru najlepszego „skoku” przy zastosowaniu metody punktowej na przykładzie próbki MN58 wykazał, że w trakcie wyboru należy kierować się raczej powierzchnią jaką zajmuje dana skała, a nie stosować stałej wartości, która może dać sfalszowane wyniki (fig. 3C). Różnice w trakcie

Tabela 3

Zestawienie zalet i wad metod wykorzystanych w badaniach porównawczych

Table showing strengths and weaknesses of the methods used

Nazwa metody	Klasyyczna metoda punktowa	Metoda CIPW	Metoda najmniejszych kwadratów	Metoda cyfrowej obróbki obrazu
Sposób przygotowania próbek	preparat mikroskopowy	zmielony materiał z ksenolitu	zmielony materiał z ksenolitu preparat mikroskopowy	preparat mikroskopowy
Wykorzystywany sprzęt	mikroskop polaryzacyjny stolik krzyżowy	ICP-MS	ICP-MS EPMA	skaner cyfrowy oprogramowanie komputerowe
Dostęp do metody	dostępna	dostępna	dostępna	wymaga większej znajomości technik obróbki obrazu
Koszty wykorzystania metody	niski	kosztowna	kosztowna	niski
Czas potrzebny do uzyskania wyników	około 1–1,5 godziny	kilka tygodni*	kilka tygodni*	od około 6 do 12 godzin
Czas potrzebny do przetworzenia danych	około 0,5 godziny	około 10 minut	około 3 godzin + czas obróbki danych z mikros sondy	około 15 minut

* kilka tygodni – jest to orientacyjny czas potrzebny na uzyskanie dostępu do sprzętu badawczego lub też czas oczekiwania na wyniki analiz całościowego składu chemicznego próbek, w przypadku zleconych badań w laboratoriach komercyjnych

* couple of weeks – time of expectation for an access to the measurement equipment, or time of waiting for results of the analysis from commercial laboratories

pomiarów wykonanych na dwóch odrębnych połowach szlif MN58, wynikają z faktu, że skała wykazuje teksturę protogranularną, a ortopirokseny w niej występujące grupują się z jednej strony szlif.

Test jednorodności skały wykonany na próbce MN72, pokazał, że jeżeli skała w ksenolicie nie wykazuje, żadnych śladów obecności oddziaływania metasomatozy jawnej, to otrzymane wyniki są porównywalne i występujące różnice nie mają żadnego wpływu na klasyfikację skały (fig. 3D).

Znaczne różnice (tab. 1) pomiędzy wynikami otrzymanymi za pomocą metody mikroskopowej a metodami chemicznymi, są związane z trzema czynnikami. Po pierwsze, metody chemiczne nad metodami opartymi na analizach szlifów mikroskopowych mają przewagę – pokazują zawartość chemiczną z większego fragmentu skały. Jednocześnie, im mniejsza jest ilość materiału przeznaczona do analizy, tym większe rozbieżności wykazują wyniki oparte na analizach chemicznych w stosunku do metody mikroskopowej, jak i cyfrowego przetwarzania obrazu (próbka MN72 – tab.1). Z drugiej strony obie metody chemiczne pokazują wartości nierzeczywiste. Metoda CIPW przedstawia skład minerałów normatywnych (enstatyt zostaje zastąpiony przez hipersten, a spinel chromowy przez magnetyty). Natomiast metoda statystyczna jest tym dokładniejsza im więcej minerałów zostanie włączonych do obliczeń (różnice pomiędzy próbka MN72 a MN76 – tab.1). Ponadto poważnym mankamentem metod chemicznych jest fakt, że nie można przy ich pomocy ustalić ani jaki jest procent występowania minerałów wtórnych, ani obszarów *melt pockets*. Jeżeli ksenolity

wykazują duży procentowy udział obu tych czynników (tak jak jest w przypadku ksenolitów pochodzących z Wzgórza Wołek) – wyniki uzyskane przy pomocy obu metod chemicznych wykazują duże odchylenia.

Różnice pomiędzy metodą mikroskopową, a metodą opartą na cyfrowym przetwarzaniu obrazu, wynikają ze zbyt małej rozdzielczości uzyskanych skanów. Z jednej strony w czasie klasyfikacji nienadzorowanej powstają dodatkowe poligony, które w trakcie ręcznego nadawania atrybutów mogą zostać błędnie sklasyfikowane (próbka MN58 – tab. 1). Z drugiej strony identyfikacja klinopiroksenów występujących w badanych szlifach, ze względu na ich małe rozmiary, jest bardzo trudna.

Stosowanie opisanych metod w przypadku badań ksenolitów wiąże się z:

- 1) ograniczeniami metody punktowej:
 - polegającymi na wątpliwościach w czasie identyfikacji poszczególnych faz mineralnych wywołane przez np. indywidualne właściwości optyczne badanych minerałów lub zmiany w grubości preparatu,
 - utrudnionymi pomiarami w małych ksenolitach (poniżej 3 cm, fig. 2C),
 - ponieważ mierzona jest tylko powierzchnia płaska preparatu, wszelkie zmiany składu mineralnego w obrębie całej próbki, np. wywołane przez metasomatozę, są omijane i mogą zostać określone tylko na podstawie analizy kilku preparatów mikroskopowych,
 - badany szlif w rzeczywistości może zawierać dwie różne skały (fig. 2A), które są trudne do prawidłowej

identyfikacji tylko na podstawie obserwacji mikroskopowych;

2) ograniczeniami metod chemicznych związanymi z:

- zbyt małą wielkością ksenolitów, do wykonania całościowych analiz składu chemicznego skały,
- doborem materiału przeznaczonego do badań chemicznych (istotne są środkowe partie ksenolitu w celu uniknięcia kontaminacji próbki przez skałę, która wyniosła ją na powierzchnię, jak i ze względu na obwódki reakcyjne, które mogą znajdować się na kontakcie obu skał);

3) ograniczeniami metod cyfrowej obróbki obrazu, ponieważ:

- w skałach gruboziarnistych w obrębie preparatu ilość występujących minerałów rzadko przekracza 300 kryształów, co może prowadzić do błędów statystycznych (Higgins, 2006),
- są czasochłonne,
- indywidualne cechy oliwinów implikują obecność zbyt dużej ilości informacji w obrazie cyfrowym, przekładając się na błędy w procesie automatycznej klasyfikacji obrazu.

WNIOSKI

Mikroskopowa metoda punktowa, opracowana ponad 70 lat temu, w pierwszym odczuciu wydaje się metodą przestarzałą i czasochłonną. Można by sądzić, że metody komputerowej obróbki obrazów cyfrowych, są najprostszym sposobem uzyskania ilościowego składu mineralnego, natomiast metody chemiczne są najbardziej precyzyjne. W rzeczywistości, po porównaniu metody punktowej z innymi obecnie wykorzystywanymi metodami, okazuje się być ona nadal metodą stosunkowo najdokładniejszą, a jednocześnie najtańszą, najłatwiejszą i najszybszą. Z drugiej strony duży rozwój metod cyfrowej analizy obrazu, który w ostatnich latach

obrał kierunek na połączenie technik mikroskopowych z technikami GIS, może w przyszłości okazać się kluczowy w ilościowej analizie składu mineralnego skał.

Podziękowania. Opisane badania chemiczne zostały wykonane dzięki finansowaniu projektu badawczego promotorskiego nr NN307040736. Szczególne podziękowania za dyskusję autorzy chcieliby złożyć dr J. Biernackiej, dr. W. Stawikowskiemu, dr J. Rotnickiej, dr. W. Włodarskiemu, mgr. inż. M. Nowakowi, mgr. P. Michalakowi, Prof. M. Grégoire oraz Prof. R. Macdonaldowi.

LITERATURA

- ALBARÈDE F., 1996 — Introduction to geochemical modeling. Cambridge Univ. Pr., Cambridge.
- BIALOWOLSKA A., 1980 — Geochemiczna charakterystyka niektórych bazaltoidów Dolnego Śląska i ich ultramaficznych enklaw. *Arch. Miner.*, **36**, 1: 109–170.
- BIALOWOLSKA A., 1993 — Enklawy w bazaltoidach wzgórz Łysanka i Trupień (Dolny Śląsk). *Arch. Miner.*, **49**, 2: 145–197.
- BOLEWSKI A., PARACHONIAK W., 1974 — Petrografia. Wyd. Geol., Warszawa.
- CVETKOVIĆ V., DOWNES H., HOCK, V., PRELEVIC D., LAZAROV M., 2010 — Mafic alkaline metasomatism in the lithosphere underneath East Serbia: evidence from the study of xenoliths and the host alkali basalts. *W: Petrological evolution of the European Lithospheric Mantle* (red. M. Coltorti i in.). *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, **337**: 213–239.
- HIGGINS M.D., 2006 — Quantitative textural measurements in igneous and metamorphic petrology. Cambridge Univ. Pr., Cambridge.
- IONOV D.A., HOFMANN A.W., SHIMIZU N., 1994 — Metasomatism-induced melting in mantle xenoliths from Mongolia. *J. Petrol.*, **35**: 753–785.
- LE MAITRE R.W., 2002 — Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge Univ. Pr., Cambridge.
- MAJEROWICZ A., WIERZCHOŁOWSKI B., 1990 — Petrologia skał magmowych. Wyd. Geol., Warszawa.
- MATUSIAK-MAŁEK M., PUZIEWICZ J., NTAFLAS T., GRÉGOIRE M., DOWNES H., 2010 — Metasomatic effects in the lithospheric mantle beneath the NE Bohemian Massif: A case study of Lutynia (SW Poland) peridotite xenoliths. *Lithos*, **117**: 49–60.
- MERCIER J.C.C., NICOLAS A., 1975 — Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated xenoliths from basalts. *J. Petrol.*, **16**: 454–487.
- MOINE B.N., GRÉGOIRE M., O'REILLY S.Y., DELPECH G., SHEPPARD S.M.F., LORANDE J.P., RENAC C., GIRET A., COTTIN J.Y., 2004 — Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago. *Lithos*, **75**: 239–252.
- NAPIERALSKA M., MUSZYŃSKI A., 2006 — Peridotite enclaves in microbasalt from Wołek Hill near Nowy Kościół (SW Poland) – preliminary data. *Mineral. Pol. Spec. Papers*, **29**: 128–130.
- NARĘBSKI, W., 1988 — Zarys metodyki analizy chemicznej minerałów – zagadnienia ogólne. *W: Metody badań minerałów i skał* (red. A. Bolewski, W. Żabiński). Wyd. II. Wyd. Geol., Warszawa.
- NOWAK M., MUSZYŃSKI A., 2010 — Mineral assemblages in melt pockets from mantle xenoliths, Wołek Hill (SW Poland). *Mineralogia Spec. Papers*, **37**: 97–98.
- NOWAK M., PUZIEWICZ J., MUSZYŃSKI A., 2010 — Amphibole from peridotite xenoliths, Wołek Hill, north-eastern part of Central European Volcanic Province (SW Poland). *Geophysical Research Abstracts* 12, EGU2010-9299.
- PEARSON D.G., CANIL D., SHIREY S.B., 2003 — Mantle samples included in volcanic rocks: Xenoliths and Diamonds.

- W*: The mantle and core (red. R.W. Carlson), 2: 171–275. Treatise on Geochemistry (red. H.D. Holland, K.K. Turekian). Elsevier-Pergamon, Oxford.
- RATAJCZAK T., TUMIDAJSKI T., 1988 — Analiza geometryczna skał na podstawie obserwacji mikroskopowych. *W*: Metody badań minerałów i skał (red. A. Bolewski, W. Żabiński). Wyd. II. Wyd. Geol., Warszawa.
- RATAJCZAK T., MAGIERA J., SKOWROŃSKI A., TUMIDAJSKI T., 1998 — Ilościowa analiza mikroskopowa skał. Wyd. AGH, Kraków.
- ROLLINSON H.R., 1993 — Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Harlow.
- SALTZER R.L., CHATTERJEE N., GROVE T.L., 2001 — The spatial distribution of garnets and pyroxenes in mantle peridotites: pressure-temperature history of peridotites from the Kaapvaal Craton. *J. Petrol.*, **42**: 2215–2229.
- SHAW C.S.J., 2009 — Textural development of amphibole during breakdown reactions in a synthetic peridotite. *Lithos*, **110**: 215–228.
- SMITH D., 1977 — The origin and interpretation of spinel-pyroxene clusters in peridotite. *J. Geol.*, **85**: 476–482.
- TABOR F.A., TABOR B.E., DOWNES H., 2010 — Quantitative characterization of textures in mantle spinel peridotite xenoliths *W*: Petrological evolution of the European Lithospheric Mantle. (red. M. Coltorti i in.). *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, **337**: 195–211.
- TARQUINI S., FAVALLI M., 2010 — A microscopic information system (MIS) for petrographic analysis. *Computers & Geosciences*, **36**: 665–674.
- VASELLI O., DOWNES H., THIRLWALL M., DOBOSI G., CORADOSSI N., SEGHEDI I., SZAKACS A., VANNUCCI R., 1995 — Ultramafic xenoliths in Plio-Pleistocene alkali basalts from the Eastern Transylvanian Basin: depleted mantle enriched by vein metasomatism. *J. Petrol.*, **36**: 23–53.

ZAŁĄCZNIK 1

Poszczególne kroki ustalania podstawowego składu mineralnego skały za pomocą metody najmniejszych kwadratów, opracowane na podstawie Albarède z roku 1996, z przeznaczeniem do obliczeń w arkuszach kalkulacyjnych (przytoczone komendy, są przeznaczone do arkuszy kalkulacyjnych Microsoft Office Excel 2003).

1. Transponować macierz A (komenda: TRANSPONUJ)
2. Pomnożyć transponowaną macierz (A^T) przez macierz A (komenda: MACIERZ.ILOCZYN)
3. Z uzyskanego wyniku, stworzyć macierz odwrotną (A^{-1}), (komenda: MACIERZ.ODW)
4. Uzyskaną macierz odwrotną (A^{-1}), pomnożyć jeszcze raz przez macierz transponowaną (A^T) (komenda: MACIERZ.ILOCZYN)
5. Uzyskany wynik pomnożyć przez zmierzoną wartość składu chemicznego (y) (komenda: MACIERZ.ILOCZYN)

Do otrzymania poprawnych wyników ważne jest zachowanie właściwej kolejności poszczególnych kroków.

Albarède poleca stosować również korekcję uzyskanych wyników za pomocą mnożnika Lagrange'a (Albarède, 1996). Arkusz kalkulacyjny do pobrania, z przykładową analizą oraz poszczególnymi krokami obliczeń, znajduje się na stronie: http://geoinfo.amu.edu.pl/wngig/IG/UAM_Mineral/Mineralogia.htm (zakładka Download)