

бурибаевской свиты ( $D_1e$ ) [1]. Отличаются габброиды зоны ГУР от указанных вулканитов, главным образом, повышенными содержаниями оксида калия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. Петролого-геохимические особенности раннедевонско-эйфельских островодужных вулканитов магнитогорской зоны в геодинамическом контексте // Литосфера. 2005. № 4. С. 22-41.
2. Салихов Д.Н., Беликова Г.И. Габброиды зоны меланжа Главного Уральского разлома // Геологический сборник № 6 / ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2007. С. 106-125.
3. Феритатер Г.Б. О природе силурийско-раннедевонских мафит-ультрамафитовых интрузивов, ассоциированных с офиолитами Южного Урала // Литосфера. 2004. № 4. С. 3-29.
4. Meschede M., A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram // Chemical Geology. 1986. V. 56. P. 207-218.
5. Pearce J.A., Cann J.R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determining using trace element analyses // Earth and Planetary Science Letters. 1973. V. 19. P. 290-300.
6. Wood D.A., The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectono-magmatic classification and establishing the nature of crustal containing of basaltic lavas of the British tertiary volcanic province // Earth and Planetary Science Letters. 1980. V. 50. P. 11-30.
7. [http://www-odp.tamu.edu/publications/195\\_IR/chap\\_04/images/04\\_f47.gif](http://www-odp.tamu.edu/publications/195_IR/chap_04/images/04_f47.gif)

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ХРОМИТОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

Салихов Д.Н.\*, Беликова Г.И.\*, Мороз Т.Н.\*\*

\*Институт геологии УНЦ РАН, Уфа, Россия

e-mail: magm@anrb.ru

\*\*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: moroz@igm.nsc.ru

### PHYSICOCHEMICAL FACTORS OF CHROMITE MINERALIZATION IN THE SOUTH URALS

Salikhov D.N.\*, Belikova G.I.\*, Moroz T.N.\*\*

\*Institute of Geology USC RAS, Ufa, Russia

e-mail: magm@anrb.ru

\*\*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: moroz@igm.nsc.ru

The paper considers the properties of two types of chromite ores recognized within the mélange of the Main Ural Fault (the South Urals). Being of magmatic nature, the ores vary essentially in their properties. Massive, disseminated and banded varieties of type 1 ores occur within serpentinites, among which one can recognize peridotites, dunites and pyroxenites. Type 2 ores are poorly distributed and controlled by lenses of pegmatoid pyroxenites. Highly magnesian chrome-spinelids of type 1 ores differ from ferruginous low magnesian type 2 ores by the extent of iron oxidation, acid-basic properties, content of foreign elements (particularly REE), formational temperatures, and  $K_f$  coefficients showing the relationship between chromite and spinel components.

Среди хромитовых руд, представляющих различающиеся по геологическому строению мелкие отработанные месторождения и рудопроявления меланжевой зоны Главного Уральского разлома, выделено два типа. Хромититы I типа залегают в серпентинитах, среди которых можно выделить перидотиты, дуниты и пироксениты. Почти всегда встречаются в рудных полях небольшие жилы и дайки пироксен-гранатовых пород, пересекающие рудную зону и сами руды.

Данный тип руд проявляется в виде массивных (сливных с минимальным количеством вторичных минералов и отсутствием признаков текстурных неоднородностей), нодулярных, вкрапленных и ленточных разновидностей.

Хромититы II типа относятся к малораспространенным гипербазитовым рудам Урала, контролируемым линзами пегматоидных пироксенитов. В изученном Сангалыкском рудопоявлении, массивная, а по периферии со стороны пироксенита прожилково-вкрапленная руда приурочена к эндоконтактной части линзы. Линза сложена крупно и гигантозернистыми зональными кристаллами диопсида и волластонита с небольшой примесью энстатита, гиперстена, авгита.

Хромититы обоих типов имеют ряд отличительных особенностей.

**1. Существенные различия в составе главных рудных компонентов.** Формулы конкретных минералов, выраженные через катионные пропорции наглядно подтверждают это:  $(\text{Fe}_{0,21}\text{Mg}_{0,79})(\text{Cr}_{0,66}\text{Fe}^{3+}_{0,09}\text{Al}_{0,25})\text{O}_4$  – для I типа;  $(\text{Fe}_{0,80}\text{Mg}_{0,20})(\text{Cr}_{0,65}\text{Fe}_{0,06}\text{Al}_{0,29})\text{O}_4$  – для II типа. Руды I типа – высокомагнезиальные хромититы со значительным количеством глинозема, для руд II типа характерны повышенная железистость, низкая магнезиальность, близкие к рудам I типа содержания глинозема и заниженные количества хрома.

**2. Кислотно-основные и ок/red свойства.** В хромшпинелидах обоих типов проявлена высокая степень изоморфизма, свойственная этим соединениям при высокой температуре:  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe}$ ,  $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cr}$ ,  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Cr}$ , что не могло не отразиться на кристаллической структуре минералов. В наибольшей степени привлекли внимание взаимозамещения, связанные с железом.

Для выявления особенностей локальной кристаллической структуры в связи с контрастной железистостью минералов использовался метод ЯГР-спектроскопии. Спектры Мессбауэра были сняты на спектрометре СМ-2201 (ИМин УрО, Миасс, аналитик Н.К. Никандрова) при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений, диапазон скоростей  $-4,0 \dots +4,0$  мм/с, с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в Cr-матрице, изомерный сдвиг определялся относительно нитропрусида натрия (SNP). Спектры обрабатывались с помощью программы UNIVEM. Параметры спектров хромшпинелидов из-за железосодержащих компонентов искажены.

Величины изомерных сдвигов выделенных компонент свидетельствуют о наличии в структуре  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  ионов. Значения квадрупольного расщепления, характеризующие структурное состояние ионов железа, т.е. долю ионов железа с октаэдрическим либо тетраэдрическим окружением, предполагают присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрической, частично в октаэдрической позиции. По данным Мессбауэровских спектров хромшпинелиды из руд I и II типа различаются редокс-свойствами: для месторождения Верхне-Убалинское (I тип) степень окисления железа 0,54, для рудопоявления Сангалык – 0,19. Разная степень окисленности железа указывает на различия в кислотности (основности) свойств хромшпинелидов.

Корреляционные связи между кислотно-основными свойствами хромшпинелидов и степенью окисления ионов железа в них выявлялись на основе расчетов показателей, используемых А.А. Маракушевым [1]. Метод не позволяет отождествлять кислотно-основные свойства минералов с кислотно-основными свойствами среды их формирования, но отражает общее изменение режима кислотности процесса минералообразования. В сопоставительном плане показатели относительной основности дают определенную генетическую информацию. Сравнительный подход для изучаемых хромшпинелидов тем более оправдан, что практически сопоставляются свойства минералов одного класса. Для рудных минералов хромитовых месторождений метод А.А. Маракушева предпочтителен и потому, что позволяет производить расчеты при различных температурах для конкретных ок/red форм, в нашем случае это выявленные различия в степени окисления железа в хромшпинелидах I и II типов. Главной функцией в расчете кислотно-основных свойств веществ в методе является химическое сродство оксидов, составляющих минерал, к протону. Мера сродства определяется изменением свободной энергии ( $\Delta Z_T$ ) присоединения одного протона при температуре T. Вода во всех этих расчетах рассматривается в газообразной фазе.

Из термодинамики электродных процессов известно, что устойчивость окисленной формы элемента связана с кислотными условиями среды (общепринятый нулевой стандарт – реакция на стандартном водородном электроде:  $\text{SH}_2 = \text{H}^+ + \bar{e}$ ). Исходя из этого главный вклад в величину основности хромшпинелидов должно вносить соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , т.е. степень окисленности железа. При расчете показателей основности выяснилось, что с ростом степени окислен-

Таблица 1

Усредненные содержания элементов – примесей  
в хромшпинелидах (ppm)

Элемент	I тип	II тип	Элемент	I тип	II тип
Ti	879	2470	La	3,33	35,11
Ni	1008	487	Ce	6,90	57,85
Y	0,19	45,70	Pr	0,65	8,82
Zr	5,66	274,3	Nd	2,08	39,90
Mo	1,07	32,90	Sm	0	16,2
Cd	0	6,92	Eu	0,098	1,19
Sn	0	116,4	Gd	0,14	26,92
Hf	0,32	7,92	Tb	0,01	3,11
Hg	2,25	7,02	Dy	0,15	16,57
Bi	0,17	1,18	Ho	0,05	2,83
Th	0,11	1,58	Er	0,16	7,97
U	0,40	0,20	Tm	0,02	1,06
			Yb	0,07	6,46
			Lu	0,03	1,17

ности железа, основность хромшпинелидов действительно снижается (за счет отрицательного знака  $\Delta Z_T \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), но в количественном отношении определяющим является вклад, вносимый оксидом магния, присутствующим в хромшпинелидах I и II типов в разных количествах. Из всех оксидов, составляющих изучаемые хромшпинелиды, оксид магния является самым щелочным, его показатель основности на 10 ккал/моль превышает аналогичный показатель для FeO (7,83 ккал/моль). Показатели основности хромшпинелидов, рассчитанные для температуры  $T = 1200^\circ\text{K}$  через суммы основностей оксидов, составляют: для хромшпинелидов I типа 7,433 ккал, для II типа – 5,99 ккал. Расчеты основности хромшпинелидов (с учетом  $\Delta Z_{1200}$  реакций их взаимной нейтрализации и реальных стехиометрических коэффициентов в формулах минералов) составляют для I типа – 32,03 ккал/моль, для II типа – 27,68 ккал/моль. Хромшпинелиды II типа имеют несколько более основной характер, относительно хромшпинелидов I типа; если соотносить кислотно-основные характеристики минералов с их red/ox свойствами по общепринятым нормам, то можно предполагать, что руда II типа формировалась в более восстановительных условиях по сравнению с рудой I типа, что отразилось на степени окисленности железа, выявленной в спектрах Мессбауэра.

**3. Существенно отличаются хромиты** по содержаниям примесных, особенно редкоземельных элементов и их аналогов (Zr, Hf, Th, а также Y). Хромшпинелиды I типа обеднены редкоземельными элементами всех трех подгрупп: LREE, MREE, HREE. Среди REE обращают на себя внимание низкое содержание Nd и отсутствие Sm в руде I типа и повышенные содержания данных компонентов в руде II типа (табл. 1). Величины La/Yb = (47,5 для I типа и 5,4 для руды II типа), а также Gd/Yb (2 для I типа и 4,1 для II типа) указывают на высокую степень дифференциации REE.

**4. Температурные условия.** На высокие температуры образования (около  $1300^\circ\text{C}$ ) руд I типа указывают обнаруженные ранее в хромшпинелидах Верхне-Убалинского месторождения расплавные включения [4], а также находки в рудах Красовского месторождения высокотемпературных разновидностей кремнезема –  $\beta$ -тридимита и  $\beta$ -кристобалита, подтвержденные инструментальными исследованиями [3].

При высоких температурах о направлении реакций образования хромшпинелидов из оксидов надежнее судить по изменению свободной энергии  $\Delta Z_T$ . Для стехиометричных составов хромшпинелидов  $\Delta Z_{1200\text{K}}$  имеют отрицательные значения (эндотермические эффекты, в ккал/моль): магнезиоферрит ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) – 240,18, хромит ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) – 250,4, магнезиохромит ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) – 317,66; шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) – 430,14.

Из этого следует, что при прочих равных условиях при образовании магнезиальных хромшпинелидов из расплава ( $T = 1200^\circ\text{K}$ ), энергетические затраты выше и требуется большее тепловое воздействие для продолжения реакции. Таким образом, в соответствии со значениями термодинамических функций образование магнезиальных хромшпинелидов происходит в более высокотемпературных условиях, чем железистых. Действительно, согласно справочным данным температуры плавления хромшпинелидов тем выше, чем меньше в них содержится железа [2]. На основе сопоставления коэффициентов насыщения  $K_p$  показывающих порядок превышения в хромшпинелиде хромитовой компоненты относительно шпинелевой, температуры образования руд II типа оцениваются как более низкие по сравнению с рудами I типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства химических элементов и их экстремумы. Кислотно-

основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982. С. 5-39.

2. Минералы. Под ред. Ф.В. Чухрова. Справочник, Т. II, вып. 3. М.: Наука. 1967, 676 с.

3. Салихов Д.Н., Беликова Г.И. К проблеме систематизации хромитовых руд Учалинского рудного района // Геологический сборник №7 / ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. С. 135-143.

4. Симонов В.А., Салихов Д.Н., Ковязин С.В. и др. Особенности кристаллизации хромитовых руд Верхне-Убалинского месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов. Миасс: Имин УрО РАН, 2006. С. 140-145.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ МАССИВНЫХ РУД ЧАЙСКОГО Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Светлицкая Т.В.\*, Кислов Е.В.\*\*

\*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: svt@uiggm.nsc.ru

\*\*Институт геологии СО РАН, Улан-Удэ, Россия

e-mail: evg-kislov@yandex.ru

## DEFINITION OF SULFIDES FORMATION TEMPERATURES OF MASSIVE ORES CHAJSKY Cu-Ni DEPOSIT (NORTHERN CISBAIKALIA)

Svetlitskaya T.V.\*, Kislov E.V.\*\*

\*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: svt@uiggm.nsc.ru

\*\*Institute of Geology SB RAS, Ulan-Ude, Russia

e-mail: evg-kislov@yandex.ru

Massive ores of Chajsky Cu-Ni deposit are presented by association monoclinic pyrrhotite + nickel-rich pentlandite + chalcopyrite + pyrite ± valleriite, sphalerite. Two generations of pyrrhotite, two generations of pentlandite and three generations of pyrite were determined as a result of study of relationships between sulfides and their chemical composition. The calculation of formation temperatures of sulfide associations was carried out in accordance with methods described in [1, 2]. Crystallization temperature of pyrrhotite I generation and pyrite III generation are calculated by pyrite-pyrrhotite geothermometer using the distribution coefficients of Co between pyrrhotite and pyrite:

$$T, ^\circ\text{C} = (1000/1,907 + 0,538 \lg K_D^{Co}) - 273.$$

Crystallization temperature of pyrrhotite II generation and chalcopyrite are calculated by pyrite-pyrrhotite geothermometer using the distribution coefficients of Co between pyrrhotite and chalcopyrite:

$$T, ^\circ\text{C} = (1000/0,92 \lg K_D^{Po-Cp} + 1,568) - 273.$$

The calculated temperatures are 640-800°C (on the average 720°C) for pyrrhotite I generations; 370-410°C (on the average 395°C) for pyrrhotite II generations and chalcopyrite; 250-280°C for a pyrite III generations.

Чайский массив, вмещающий одноименное Cu-Ni месторождение, входит в число ультрамафит-мафитовых плутонов, образующих субширотный пояс никеленосных интрузий Байкало-Становой металлогенической зоны. Он расположен на северо-западных склонах Верхнеангарского хребта, примерно в 90 км северо-восточнее оз. Байкал. Традиционно Чайским массивом именуется юго-западная часть крупного Безымянного плутона, отделенная от последнего правосторонним сдвигом, проходящим по долине р. Огиендо. Южная часть – собственно Чайский массив – имеет размеры 1,5×5,0 км и слагает водораздел в междуречье Чаи и Огиендо. В нем сосредоточена большая часть ультраосновных пород и практически все медно-никелевое оруденение [4].

В плане массив имеет груболинзовидную форму и залегает субсогласно с породами рамы, представленными здесь кристаллическими сланцами, метаморфизованных в условиях эпидот-