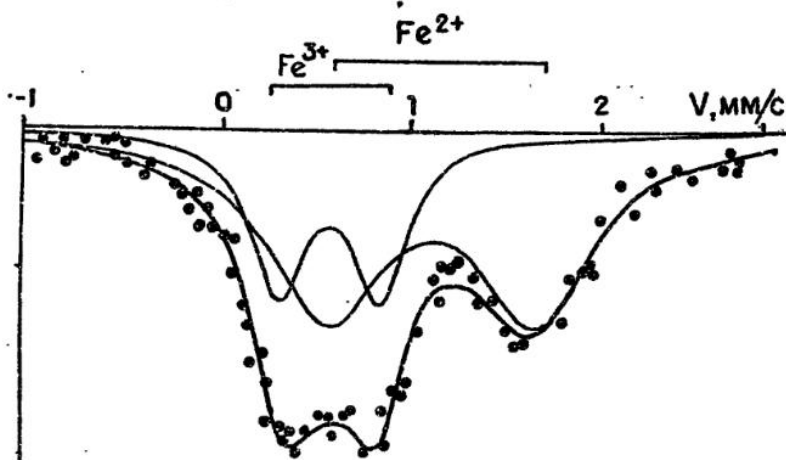


С.Л.ВОТЯКОВ, И.С.ЧАЩУХИН, А.Б.МИРОНОВ, Д.Р.БОРИСОВ, В.Н.БЫКОВ

О СТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА ХРОМШПИНЕЛИДОВ ИЗ УЛЬТРАБАЗИТОВ

На большом аналитическом материале показано /4/, что лишь в 10% анализов аксессуарных и рудных хромшпинелидов из гипербазитов Кемпирсайского массива наблюдается стехиометрическое соотношение двух- и трехвалентных компо-

Рис. 1. Спектры ЯГР хромшпинелида из дунита Нижнетагильского массива ( $f^{11} = 55\%$ ,  $Cr^{11} = 78\%$ ) и его разложение на составляющие дублеты. Эта - лон - нитропруссид натрия



нентов, в остальных анализах оно существенно иное. Причинами этого отклонения авторы работы считают метаморфизм, приводящий к избытку  $Me^{3+}$  над  $Me^{2+}$ , а анализы с избытком  $Me^{2+}$  объясняют присутствием тонких включений периклаза и оливина.

В дальнейшем трудоемкий химический анализ был вытеснен рентгеноспектральным микроанализом, имеющим существенный недостаток - он не позволяет прямое определение соотношений  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Для разрешения возникшей проблемы была принята стехиометрическая модель кристаллохимической структуры хромшпинелида, не учитывающая возможность вхождения ионов  $Me^{3+}$  в тетраэдр, а  $Me^{2+}$  - в октаэдр, т.е. при пересчетах суммарного железа на  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  степень обратности структуры ( $\lambda$ ) принималась равной 0. Однако экспериментально из рентгеноструктурных данных [1] установлено, что как в синтетических, так и в некоторых природных шпинелях, в зависимости от их состава (прежде всего от количества ионов  $Fe^{3+}$ ),  $\lambda$  может принимать значения от 0 до 1. С другой стороны, исследователи, выполнившие прямое определение степени окисления железа методом ЯГР-спектроскопии ( $\mathcal{J}^{ЯГР}$ ), пришли к выводу о нормальной структуре природных хромшпинелидов [3] и близком совпадении величины  $\mathcal{J}$ , рассчитанной по зондовым анализам ( $\mathcal{J}^{крст.}$ ) и  $\mathcal{J}^{ЯГР}$  [5].

Нами проведено комплексное исследование кристаллохимии хромшпинелидов, включающее ЯГР-спектроскопию и рентгеноспектральное изучение состава хромшпинелида. Объекты исследования - хромшпинелиды из дунитов Нижнетагильского (7 образцов), гарцбургитов и лерцолитов Южнокраинского (11 образцов) массивов, относящиеся к зональным и альпинотипным комплексам соответственно. Образцы подобраны так, чтобы охватить по возможности самый широкий спектр составов хромшпинелидов: вариации хромистости ( $Cr^{11} = Cr / (Cr + Al)$ ) составляют 14-80%, железистости ( $f^{11} = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$ ) - 29-73%. Микроскопические исследования образцов и рентгеноструктурный анализ показали отсутствие примесных фаз, микронзондовым сканированием установлено некоторое увеличение содержания железа и уменьшение - магния к краям зерен хромшпинелида из дунитов Нижнетагильского массива.

Типичный ЯГР-спектр и данные его математической обработки по программе Peakfit для простейшей модели двух дублетов, соответствующих разнозарядным ионам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , приведен на рис. 1. При этом в подавляющем большинстве образцов удалось достичь удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных данных. Дублет с меньшими значениями химического сдвига ( $\delta$ ) и

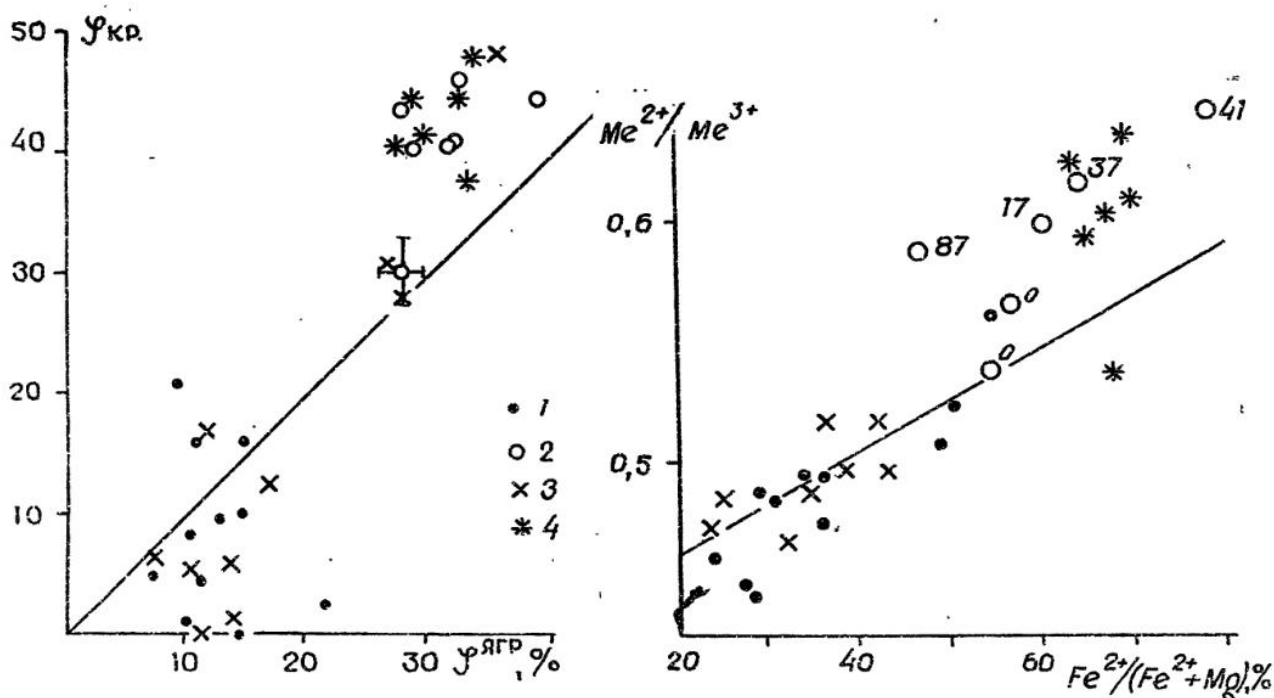


Рис. 2. Сопоставление степени окисления железа в хромшпинелиде по данным ЯГР-спектроскопии и рассчитанной по стехиометрии катионным методом.

1 - гарцбургиты и дерцолиты массива Ю.Крака, 2 - дуниты Нижнетагильского массива, 3 - ксенолиты в кимберлитах и щелочных вулканиках /3/, 4 - расслоенная интрузия Маскокс, Канада /5/

Рис. 3. Зависимость  $Me^{2+}/Me^{3+}$  от железистости хромшпинелида.

Условные обозначения те же, что на рис. 2. Цифры у точек - степень ранней серпентинизации дунитов Нижнетагильского массива

квадрупольного расщепления ( $\Delta$ ) приписан, согласно /3/, ионам  $Fe^{3+}$ . Нами установлено, что параметр  $\Delta$  зависит от железистости образцов - с ее ростом он уменьшается от 0,7 до 0,5. Это указывает на то, что ионы  $Fe^{3+}$  занимают преимущественно октаэдрические позиции; это соответствует случаю нормальной шпинели с низкими значениями степени обращенности структуры. Количественное соотношение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  во второй координационной сфере иона  $Fe^{3+}$  влияет на параметр  $\Delta$  его ЯГР-спектра. Для хромшпинелидов Нижнетагильского массива характерны колебания  $f^{11}$  по энам роста отдельных кристаллов (данные микрозонда). Вследствие этого значения  $\Delta$  непостоянны по объему этих проб, что вызывает появление в ЯГР-спектре иона  $Fe^{3+}$  неразрешенной дублетной структуры и, как следствие, - уширение линий до 0,34 мм/с в нижнетагильских образцах.

Дублет с большими значениями  $\delta$  и  $\Delta$  (см. рис. 1) приписан ионам  $Fe^{2+}$ ; прослеживается зависимость параметра  $\Delta$  от величины  $Cr/(Al+Cr)$ , что отмечалось и ранее /3/. Это указывает на преимущественное вхождение ионов  $Fe^{2+}$  в тетраэдрические позиции (шпинель - нормальная), вторая координационная сфера которых образована трехвалентными катионами  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Линии ЯГР от

ионов  $Fe^{2+}$  как в Южнокракинском, так и в Нижнетагильском массивах значительно уширены по сравнению с линиями от ионов  $Fe^{3+}$ : их ширина составляет 0,63–0,83 мм/с. Неоднородность, зональность зерен не может столь значительно увеличить ширины линий: при существенном различии степени однородности хромшпинелидов наших массивов они остаются фактически одинаковыми. Основная причина уширения связана с наличием внутри дублета от ионов  $Fe^{2+}$  неразрешенной структуры от ионов  $Fe^{2+}$ , имеющих различия во второй координационной сфере (о непостоянстве конфигурации этой сферы свидетельствуют вариации соотношения ионов  $Al-Cr-Fe^{3+}$ ). Возможен также вклад от ионов  $Fe^{2+}$  в октаэдрической позиции структуры, что реализуется для частично обращенной шпинели. Как известно /1/, степень обращенности структуры синтетических шпинелей близкого химического состава составляет 0,10+0,20.

С целью более детального анализа вхождения ионов  $Fe^{2+}$  в структуру шпинели нами было проведено разложение ЯГР-спектров на большее число дублетов. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных удалось достичь при аппроксимации спектров суперпозиции одного дублета, соответствующего ионам  $Fe^{3+}$ , с двумя (тремя или в отдельных случаях четырьмя) дублетами, имеющими близкие интенсивности и соответствующими ионам  $Fe^{2+}$ . При этом сопоставление последних ионам  $Fe^{2+}$  в октаэдрах и тетраэдрах, как это предлагалось в работе /2/, некорректно. Можно считать, что все они соответствуют тетраэдрическим ионам  $Fe^{2+}$  с различными конфигурациями ионов  $Cr$ ,  $Al$  и  $Fe^{3+}$  во второй координационной сфере.

Детальный анализ полученных нами результатов будет проведен в дальнейшем. Отметим, что данные по степени окисления железа  $f$ , полученные при расчетах в рамках всех перечисленных моделей, практически совпадают – их различия по  $f^{ЯГР}$  не превышают 1–1,5%.

Величина  $f^{ЯГР}$  значительно варьирует по образцам (рис. 2). По данным зондовых анализов исследованных ЯГР-спектроскопией хромшпинелидов, в том числе и заимствованных из литературы /3, 5/, стандартным катионным методом были рассчитаны значения  $f^{кр.ст.}$  Они значимо (выше пределов погрешности методов) отличаются от величин  $f^{ЯГР}$ . Отличия носят закономерный характер: в высокожелезистых хромшпинелидах из дунитов Нижнетагильского массива и кумулятов интрузии Маскоккс /5/  $f^{кр.ст.} > f^{ЯГР}$ , из гарцбургитов и лерцолитов массива Ю.Крака и из ксенолитов в кимберлитах и щелочных вулканитах /3/, напротив,  $f^{кр.ст.} < f^{ЯГР}$ . Расхождения полученных нами данных по  $f$  свидетельствуют об отклонении катионного состава хромшпинелидов от стехиометрического. Расчет кристаллохимических формул с учетом данных ЯГР действительно показывает, что отношение  $Me^{2+}/Me^{3+}$  значимо варьирует (рис. 3): наибольших значений оно достигает в образцах из Нижнетагильского и Маскоккского массивов, причем в них избыточными являются двухвалентные катионы, которые, по-видимому, начинают заполнять октаэдрические позиции структуры. Оценки степени обращенности структуры, основанные на сопоставлении с данными по синтетическим образцам шпинелидов /1/, дают значения  $\lambda$  порядка 0,1. Близкие к стехиометрическому и несколько пониженные значения  $Me^{2+}/Me^{3+}$  характерны для кракинских образцов, при этом в нестехиометрических разностях избыточными являются катионы  $Me^{3+}$ , которые входят в тетраэдры ( $\lambda \approx 0,01$ ). Величина отношения  $Me^{2+}/Me^{3+}$ , как и

степень обращенности структуры /I/, контролируется химическим составом минерала - железистостью (хромистостью), степенью окисления железа и массовой долей титана. Особенно тесно и независимо от формационной принадлежности хромшпинелидов величина  $Me^{2+}/Me^{3+}$  коррелирует с железистостью минерала. На рис. 3 усредненная линия проведена по точкам состава, соответствующим анализам хромшпинелидов из ксенолитов в кимберлитах и щелочных вулканитах /3/. Межпозиционное распределение катионов в минерале в силу быстрого выведения на поверхность наименее трансформировано в условиях земной коры и близко к первичному. Как нам представляется, эта зависимость позволяет привести величину  $Me^{2+}/Me^{3+}$  к значению постоянной железистости, тем самым свести к минимуму влияние первичного состава на стехиометрию хромшпинелидов и оценить влияние на них условий становления гипербазитов. Проведенная операция позволила установить прямую связь значений  $Me^{2+}/Me^{3+}$  со степенью ранней серпентинизации дунитов Нижнетагильского массива: в свежих, не затронутых гидратацией дунитах хромшпинелид (с учетом железистости) имеет стехиометрический состав  $[(Me^{2+}/Me^{3+})^{r''} = const = 0,50]$ , а в практически полностью серпентинизированных разностях это отношение достигает 0,57.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 93-05-8457.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Карабцов А.А., Худоложкин В.О., Урусов В.С. Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей  $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$  // Минералогический журн. 1980. Т.2, № 2. С.24-32.
2. Макеев А.Б. Минералогия альпийских ультрабазитов Урала. Спб: Наука, 1992.
3. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др. Шпинелиды мантийных пород. Киев: Наукова думка, 1989.
4. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968.
5. Osborn M.D., Fleet M.E., Vanacroft G.M.  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  ordering in chromite and Cr-bearing spinels // Contrib. Mineral Petrol. 1981. Vol. 77, N 3. P.2562261.