

И.С. Чашухин, С.Л. Вотяков, А.А. Ефимов, Ю.В. Щапова, В.А. Семенкин

**ХРОМШПИНЕЛИДЫ КОНДЕРСКОГО ДУНИТОВОГО МАССИВА  
(АЛДАНСКИЙ ЩИТ): ЯГР ИССЛЕДОВАНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СВЯЗИ  
МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ,  
ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОКСИТЕРМОБАРОМЕТРИИ УЛЬТРАМАФИТОВ**

Кондёрский массив, расположенный в восточной части Алданского щита, в плане представляет собой почти круглое тело дунитов размером  $5,2 \times 6,1$  км, окруженное непрерывным кольцом клинопироксенитов шириной до 150 м (рис. 1), и залегает в осадочном чехле щита, имеющем синийский возраст [Рожков и др., 1962]. На основе детальных работ на Платиноносном поясе Урала и по литературным данным А.А. Ефимовым [1966] было высказано предположение о генетическом единстве дунитов двух геологически несходных провинций, позднее подтвержденное детальными геолого-геофизическими работами на Кондёрском масси-

ве [Ефимов, Таврин, 1978]. К настоящему времени Кондёрский массив хорошо изучен; детальное описание фациальных разновидностей дунитов и их распределение в массиве приведены в монографиях [Рожков и др., 1962; Геология, петрология..., 1994; Петрология..., 1994].

Настоящая работа, продолжающая наши экспериментальные и теоретические исследования по кристаллохимии хромшпинелей (ХШ) в связи с проблемами окситермобарометрии ультрамафитов [Вотяков и др., 1998, 2002; Чашухин и др., 1998], посвящена ЯГР-исследованию акцессорного ХШ дунитов Кондерского массива – вещественного аналога уральских

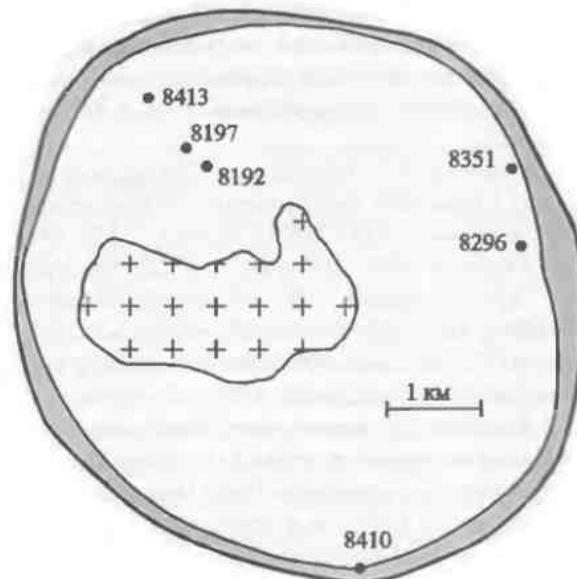


Рис. 1. Схема отбора изученных образцов Кондерского массива.

1 – дуниты, 2 – клинопироксениты, 3 – поле развития титаномагнетит-флогопит-клинопироксеновых метасоматитов.

платиноносных дунитов. Для получения представительных данных изучено шесть образцов (места отбора показаны на рис. 1) с железистостью от 10 до 18%, характеризующих практически весь химический диапазон дунитов Кондера. Полученные данные (квантово-химическое моделирование электронного строения минерала, оценки редокс-состояния) сопоставляются с таковыми для Платиноносного пояса Урала.

Изученные дуниты представлены слабо серпентинизированными разностями; массовая доля серпентина, рассчитанная по величине потерь при прокаливании (табл. 1), варьирует от 10 до 20%. В обр. 8296, содержащем значительное количество иддингита, п.п.п. возрастает почти до 5 мас. %. Образцы сложены крупнозернистым (4–6 мм) оливином; исключение составляет тот же обр. 8296 с размером зерен 2–3 мм. ХШ располагается как внутри зерен оливина, так и в межзерновом пространстве последнего; в первом случае размер его кристаллов не превышает первых долей мм, во – втором достигает 1 мм. В значительной части крупных зерен оливина постоянно (за исключением обр. 8296) наблюдаются закономерно ориентированные тонкие включения хромшипели, интерпретированные как продукты распада оливина [Ярош, 1980]. Сопоставление приведенного в цитированной работе состава этого минерала с изученными нами зернами акцессорного ХШ (табл. 1) показало их идентичность. Повидимому, присутствие экссолюционных выде-

лений ХШ в оливиновой матрице явились причиной постоянно наблюдаемой разницы между величинами железистостей дунита и оливина, достигающей 3% и не компенсируемой ни количеством акцессорной хромшипели (около 1 мас. %), ни содержанием магнетита в породе (табл. 1).

Типичный для пяти (8351, 8413, 8192, 8197, 8410) из шести изученных проб ЯГР-спектр монофракции ХШ Кондерского массива при комнатной температуре приведен на рис. 2а. Видно, что он представляет из себя сложную суперпозицию сильно перекрывающихся дублетов от разнозарядных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в paramagnитной составляющей и двух малоинтенсивных сикстетов (далее "а" и "б-сикстеты") в магнитноупорядоченной. Таким образом, он качественно отличается от спектров, типичных как для ХШ изученных ранее ультрамафитов, так и для синтетических образцов [Вотяков и др., 1998; Зайцева и др., 2001; Andreozzi et al., 2001] и представленных лишь одной paramagnитной составляющей. Спектр ЯГР пробы 8296 (рис. 2б) характеризуется как значительным уширением всех линий поглощения, так и значительно более высокой долей на спектре сикстетов по сравнению с дублетами. В отмеченных выше пяти исследованных пробах Кондерского массива дублетные линии достаточно хорошо разрешены, в том числе, дублет от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  относительно высоконтенсивен и выделяется на спектре достаточно четко. Значения па-

Таблица 1

Химический состав существующих хромшпинелей и оливина и результаты расчетов температуры оливин-хромшпинелевого равновесия и летучести кислорода в дунитах Кондёрского массива

Состав	Номер образца							
	8192		8197		8296		8351	
	ц	ц	ц	к	ц	ц	ц	к
Химический состав хромшпинелей, мас. %								
TiO <sub>2</sub>	0,59	0,78	1,34	1,31	1,67	1,42	0,64	0,70
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,17	5,57	3,90	3,82	6,53	3,46	6,38	6,67
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,59	49,14	33,50	31,97	41,01	32,10	49,77	45,16
FeO*	36,64	34,34	56,21	58,46	47,42	58,53	35,18	39,88
MnO	0,55	0,57	0,55	0,53	0,62	0,62	0,61	0,60
MgO	9,30	8,81	4,05	4,02	5,92	4,56	7,51	7,05
ZnO	0,18	0,16	0,15	0,25	0,21	0,24	0,24	0,18
Сумма	99,02	99,37	99,70	100,38	103,43	100,93	100,33	100,24
Количество ионов в расчете на 3 катиона								
Ti	0,015	0,020	0,035	0,034	0,041	0,037	0,016	0,018
V	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Al	0,206	0,222	0,161	0,156	0,255	0,141	0,254	0,266
Cr	1,248	1,317	0,927	0,878	1,078	0,874	1,331	1,209
Fe <sup>3+</sup>	0,462	0,507	0,268	0,277	0,508	0,657	0,401	0,455
Fe <sup>2+</sup>	0,577	0,466	1,377	1,422	0,799	1,031	0,594	0,674
Mn	0,016	0,016	0,016	0,016	0,017	0,018	0,017	0,017
Mg	0,470	0,445	0,211	0,208	0,293	0,235	0,379	0,356
Zn	0,006	0,005	0,005	0,008	0,006	0,008	0,007	0,006
f'	55,03	51,17	86,70	87,23	72,64	81,45	61,08	65,46
Cr"	65,10	64,35	68,36	66,96	58,54	52,30	67,00	62,63
Fa, %	8,9	9,6	16,2		11,3	11,5	9,5	
T, °C	1010	1150	910	890	1100	1000	940	910
dlogfO <sub>2</sub> (FMQ)	3,2	3,0	2,0	2,1	3,1	3,8	2,8	3,1
Параметры состава дунитов								
F, %	10,7	11,0	18,3		13,4	14,6	12,0	
Mt, мас. %	0,59	0,49	0,68		0,28	0,82	0,20	
П.п.п., мас. %	3,63	3,27	4,87		1,69	2,13	4,44	

Примечание. f'' = Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Mg), Cr'' = Cr/(Cr+Al+Fe<sup>3+</sup>); расчет Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> проведен с учетом данных ЯГР-анализа (погрешность для всех обр., кроме 8296, не превышает 5–7%); ц – центр, к – край зерен хромшпинелей. F – железистость дунитов, Mt – массовая доля магнетита в породе, п.п.п. – потери при прокаливании, мас. %.

раметров ионов Fe<sup>3+</sup> (как и Fe<sup>2+</sup>) типичны для XIII. Степень окисления железа в пробах варьирует от 39 до 52%, относительная ошибка ее определения не превышает 5–7% (для пробы 8296 оценки степени окисления железа могут носить

лишь прикидочный характер, ошибка может достигать 100%). Анализ значений ЯГР-параметров сикстетов (IS<sub>a</sub>=0,65 мм/с, QS<sub>a</sub>=0,05 мм/с, H<sub>зфф.а</sub>=495 кэ и IS<sub>b</sub>=0,65 мм/с, QS<sub>b</sub>=0,1 мм/с, H<sub>зфф.б</sub>=465 кэ, IS – относительно нитропруссида

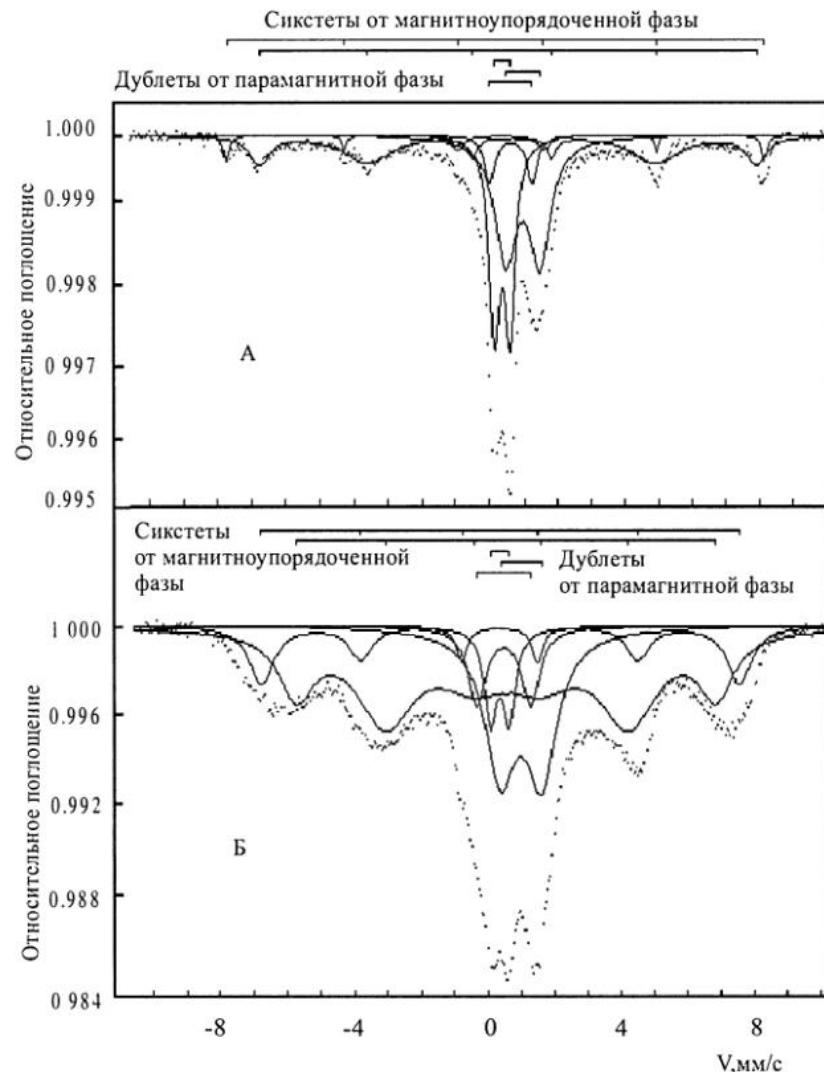


Рис. 2. Спектры ЯГР хромшпинелидов (а – проба 8351, б – 8296) из Кондерского массива и их разложение на элементарные составляющие – дублеты и сикстеты.

натрия) указывает на их близость к таковым для магнетита (см. например, [Мазуров и др., 1987]). Следует отметить при этом, что исследованные образцы по оптическим, микрозондовым и рентгеноструктурным данным однофазны. Использование различных методических приемов для разделения проб на фракции по магнитным свойствам не приводило к значимым изменениям соотношения дублетов и сикстетов на ЯГР-спектрах. Можно предположить, что выделения магнитоупорядоченной фазы происходят на субмикронном (клластерном) уровне. Характеризуя пробу 8296, отметим лишь низкую степень упорядоченности ее структуры – низкую степень кристалличности.

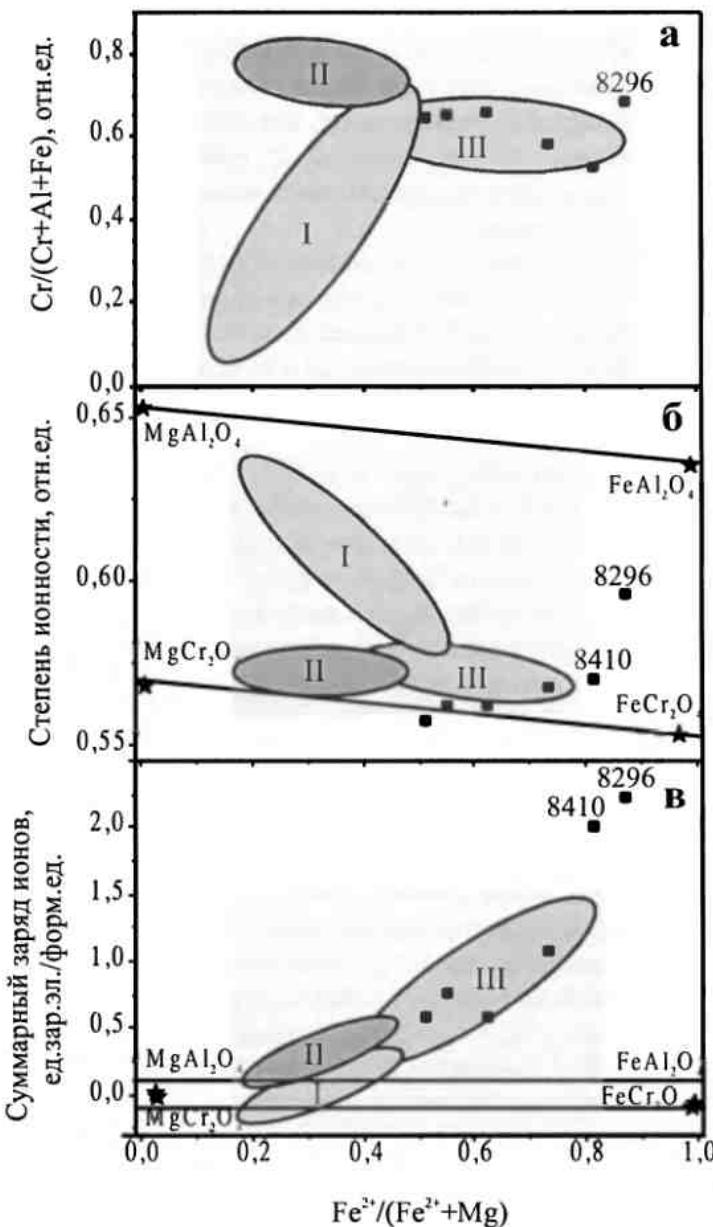
Химический состав исследованных проб ХШ из Кондерского массива по данным микрорентгеноспектрального анализа приведен в табл. 1 (аналитик В.Г. Гмыра); степень окисления железа определена по данным ЯГР-спект-

ра парамагнитной составляющей. По микрозондовым данным фиксируется значительная неоднородность по зерну. Образцы характеризуются существенно разной железистостью (при близком значении хромистости) – взаимосвязь хромистости и железистости не прослеживается. На диаграмме “железистость–хромистость” (рис. 3а) соответствующие им точки лежат в поле ХШ из дунитов и хромититов Платиноносного пояса Урала. С учетом относительно низкого содержания в них магнетитового и магнезиоферритового минералов и данных [Карабцов и др., 1980] при моделировании электронного

строения минерала мы ограничились приближением нормальной схемы распределения катионов в шпинельевой решетке. В качестве модельных кластеров в квантово-химических расчетах, следуя [Щапова и др., 2000; Вояков и др., 2002], были выбраны 51-атомные фрагменты структуры  $[{}^{VI}M{}^{IV}Fe{}^{IV}Mg_{6-n}{}^{VI}Cr_m{}^{VI}Al_{6-m}O_{38}]^{43-}$ , n, m=0+6 (табл. 1), содержащие центральный октаэдр  ${}^{VI}MO_6$  ( $M=Al, Cr, Fe$ ), координированный шестью тетраэдрами ( ${}^{IV}MgO_4$  и/или  ${}^{IV}FeO_4$ ) и шестью октаэдрами ( ${}^{VI}AlO_6$  и/или  ${}^{VI}CrO_6$ ). Кационный состав кластеров (значения n,m) выбирали с учетом содержания минералов в исследованных ХШ – были проанализированы структурные фрагменты шпинелей  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  и  $FeCr_2O_4$ ; также были изучены кластеры, описывающие состояние примесных атомов окисного железа в этих минералах; исследованы фрагменты шпинелей промежуточных (природных) составов, моделирую-

Рис. 3. Хромистость (а), средняя степень ионности (б) и суммарный заряд анионной и катионной подрешеток (в) хромшпинелидов из пород дунит-клинопироксенитового комплекса Кондерского массива (Алданский щит) в зависимости от их железистости  $f = {}^{IV}Fe / ({}^{IV}Fe + Mg)$ .

Поля I–III соответствуют хромшпинелидам из ультрамафитов Урала: I–II – альпинотипные комплексы (массивы Кемпирсайский, Северный, Средний, Узянский и Южный Крака, Нуралинский, Алапаевский, Салатимский); I – ультрамафиты и хромитовые руды с высокоалюминиевым хромшпинелидом (Главное рудное поле Кемпирсайского массива, месторождение Б. Башарт массива Южный-Крака, Нуралинский массив); III – дуниты и хромититы Платиноносного пояса (г. Соловьева, Кытлымский, Уктусский массивы). Звездами обозначены шпинелевые минералы  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  и  $FeCr_2O_4$ .



щие возможные 20 типов позиций кислорода с различными катионными составами первой координационной сферы (далее  $O({}^{VI}M_{1,3}, {}^{IV}M_4)$ , где  ${}^{VI}M_{1,3} = Al, Cr, Fe$  и  ${}^{IV}M_4 = Mg, Fe$ ). Расстояния M–O фиксировались равными 2.09 и 1.82 Å в окта- и тетрапозициях, соответственно, что отвечает постоянной решетки высоких хромистых шпинелей 8.12 Å; искажения структурных полизидров не учитывали. Величины эффективных зарядов атомов ( $q$ ) рассчитывали по процедуре [Рыжков, 1998]. Значения  $q$  (в единицах заряда электрона  $e$ ), отражающие пространственную локализацию электронов в атомах, соответствуют используемым в структурной химии понятиям “собственного” или “физического” заряда [Бацанов, 1986] и могут служить мерой

степени ионности химической связи. Количественно степень ионности (СИ) связей M–O определяли как  $\varepsilon = q/q_{ion}$ , где  $q_{ion}$  – формальная степень окисления атомов M.

Результаты проведенных расчетов суммированы в табл. 2 и на рис. 3б, 3в. Видно, что значения зарядов катионов в миналах заметно отличаются от их формальных степеней окисления, принятых в ионной модели, причем заряд Al в октапозициях выше, чем заряд Cr. Заряды Mg и Fe в тетраэдрах близки между собой и слабо зависят от состава минала. Значения зарядов ионов кислорода  $O({}^{VI}M_{1,3}, {}^{IV}M_4)$  определяются типом окружающих их четырех катионов, уменьшаясь при замещениях  $Fe \rightarrow Mg$  и, более заметно, при замещениях  $Cr \rightarrow Al$ . Средние зна-

чения СИ миналов, рассчитанные по соотношению  $\langle \epsilon \rangle = 1/3(\epsilon_A + 2\epsilon_B)$  ( $\epsilon_A, \epsilon_B$  – СИ связей А-О и В-О шпинели  $AB_2O_4$ ), для алюминийсодержащих шпинелей в среднем выше, чем для хромсодержащих, при этом значения  $\langle \epsilon \rangle$  снижаются при переходе от магнезиальных миналов к железосодержащим.

Результаты расчетов эффективных зарядов ионов использованы для оценки суммарного заряда формульной единицы решетки шпинели  $AB_2O_4$  по соотношению  $\Delta q = q_A + 2q_B - 4q_O$  (табл. 2, рис. 2в). Для двух магнезиальных миналов заряды анионов и катионов практически компенсируют друг друга ( $|\Delta q| \leq 0.01$  е/форм. ед.). Напротив, для железосодержащих миналов полной взаимной компенсации зарядов подрешеток не достигается ( $|\Delta q| \sim 0.1$  е/форм. ед.). Величина  $|\Delta q| = 0.1$  е/форм. ед., полученная для шпинелей с максимальным содержанием закисного железа, принята далее в качестве “предела погрешности” суммарного заряда решетки природных ХШ, связанной с ограниченностью использованных моделей.

Величины зарядов атомов в чистых миналах (табл. 2) и в миналах с примесью окисного железа, приведенные в работе [Вотяков и др., 2002], использованы для оценки средней СИ и суммарного заряда подрешеток образцов ХШ из Кондерского массива по формулам:  $\langle \epsilon \rangle = 1/3 \sum \epsilon_i x_i$  и  $\Delta q = \sum q_i x_i - \sum q_{j_O} x_{j_O}$ . Здесь  $\epsilon_i = 0.68, 0.66, 0.50, 0.64, 0.46$  и  $q_i = +1.35, +1.32, +1.50, +1.92, +1.38$  е – усредненные по миналам значения СИ связей ( $M_i$ -O) и эффективных зарядов катионов  $M_i$  ( $M_i = ^{IV}Fe, ^{IV}Mg, ^{VI}Cr, ^{VI}Al, ^{VI}Fe$ ), соответственно;  $x_i$  – катионный состав ХШ, ат./форм. ед.;  $q_{j_O}$  и

$x_{j_O}$  – заряды (в единицах  $e$ ) и концентрации (в ат./форм. ед.) 20 различных структурных типов кислорода  $O(^{VI}M_{1,3}, ^{IV}M_4)$  (в табл. 3 приведены данные лишь для 14 структурных типов кислорода, имеющих в кондерских ХШ концентрацию более 0.001 и дающих значимый вклад в суммарный заряд анионной подрешетки). Концентрации последних рассчитывались как зависящие от состава пробы вероятности соответствующих катионных конфигураций ( $^{VI}M_{1,3}, ^{IV}M_4$ ) в предположении случайного распределения катионов Cr, Al, Fe в окта- и Fe, Mg в тетрапозициях.

Полученные значения СИ  $\langle \epsilon \rangle$  и заряда подрешеток  $\Delta q$  для шести проб Кондерского массива представлены на рис. 3б, в зависимости от железистости образцов ( $f$ ). Практически все точки на диаграмме  $\langle \epsilon \rangle - f$ , соответствующие кондерским ХШ, расположены в поле, ограниченном линиями, связывающими шпинелевые миналы. Ранее [Вотяков и др., 2002] было установлено, что на данной диаграмме выделяются две ветви изменения  $\langle \epsilon \rangle$  в зависимости от  $f$ . Первую ветвь образуют акцессорные ХШ из альпинотипных пород и высокоалюминиевые образцы из руд; для них характерно существенное снижение  $\langle \epsilon \rangle$  с увеличением  $f$ . Вторая ветвь начинается низкожелезистыми высокохромистыми рудными альпинотипными ХШ, а завершается высокожелезистыми образцами из дунитов и хромититов Платиноносного пояса; для них  $\langle \epsilon \rangle$  лишь незначительно уменьшается с ростом  $f$ . У проб первого типа существенное уменьшение величины  $\langle \epsilon \rangle$  связано, в первую очередь, с увеличением (при росте  $f$ )

Таблица 2

Эффективные заряды атомов ( $q$ ), степень ионности ( $\langle \epsilon \rangle$ ) и суммарные заряды ( $\Delta q$ ) анионной и катионной подрешеток шпинелевых миналов  $AB_2O_4$

Минал	Кластер	$q^*, e$					$\langle \epsilon \rangle$ е/форм. ед.	$\Delta q$ , е/форм. ед.
		$^{VI}Al$	$^{VI}Cr$	$^{IV}Mg$	$^{IV}Fe$	O		
$MgAl_2O_4$	$[^{VI}AlMg_6Al_6O_{38}]^{43-}$	+1.98	-	+1.32	-	-1.32	0.66	0.00
$MgCr_2O_4$	$[^{VI}CrMg_6Cr_6O_{38}]^{43-}$	-	+1.56	+1.31	-	-1.11	0.57	-0.01
$FeAl_2O_4$	$[^{VI}AlFe_6Al_6O_{38}]^{43-}$	+1.86	-	-	+1.31	-1.28	0.63	-0.09
$FeCr_2O_4$	$[^{VI}CrFe_6Cr_6O_{38}]^{43-}$	-	+1.44	-	+1.38	-1.09	0.55	-0.10

Примечание. \* Для Al, Cr приведены значения  $q$  центральных атомов кластеров, для Mg и Fe – значения  $q$  атомов, расположенных в тетраэдрах на периферии кластеров.

Таблица 3

Эффективные заряды ( $q_{jO}$ ) различных структурных типов кислорода  $O(^{VI}M_{1-3}, ^{IV}M_4)$  и диапазон вариаций их концентраций ( $x_{jO}$ ) в природных XIII Кондерского массива

NN	Структурный тип кислорода	$q_{jO}, e$	$x_{jO}$ , ат./форм.ед.
1	$O(Mg, Al, Al, Al)$	-1.32	0.000-0.003
2	$O(Mg, Cr, Cr, Cr)$	-1.11	0.085-0.538
3	$O(Mg, ^{VI}Fe, Al, Al)$	-1.21	0.002-0.018
4	$O(Mg, ^{VI}Fe, Cr, Cr)$	-1.08	0.078-0.621
5	$O(Mg, Al, Cr, Cr)$	-1.12	0.041-0.272
6	$O(Mg, Cr, Al, Al)$	-1.30	0.007-0.048
7	$O(Mg, ^{VI}Fe, Al, Cr)$	-1.13	0.027-0.210
8	$O(^{IV}Fe, Al, Al, Al)$	-1.28	0.002-0.007
9	$O(^{IV}Fe, Cr, Cr, Cr)$	-1.05	0.376-0.707
10	$O(^{IV}Fe, ^{VI}Fe, Al, Al)$	-1.20	0.015-0.043
11	$O(^{IV}Fe, ^{VI}Fe, Cr, Cr)$	-1.02	0.520-0.845
12	$O(^{IV}Fe, Al, Cr, Cr)$	-1.10	0.181-0.408
13	$O(^{IV}Fe, Cr, Al, Al)$	-1.19	0.029-0.092
14	$O(^{IV}Fe, ^{VI}Fe, Al, Cr)$	-1.11	0.177-0.366

содержания Сг, который формирует более ко-валентную связь с кислородом, чем ион Al. Напротив, у проб второго типа соотношение Сг и Al практически не меняется при росте f (рис. 3б), и уменьшение  $\langle \epsilon \rangle$  обусловлено замещением Fe $\rightarrow$ Mg и ростом содержания окисного железа. XIII Кондерского массива лежат в поле, соответствующем XIII Платиноносного пояса.

На диаграмме  $\Delta q-f$  (рис. 3в) также ранее [Ботяков и др., 2002] было выделено две основные совокупности проб, отмеченных выше. Значительная часть образцов из ультрамафитов альпинотипных комплексов укладывается в диапазон погрешности ( $\pm 0.1$  е/форм. ед.) определения суммарного заряда решетки минерала, что указывает на корректность использованных кластерных моделей. Наоборот, для высокохромистых рудных альпинотипных XIII (а особенно для проб из дунитов и хромититов Платиноносного пояса, а также проб из Кондерского массива), которые характеризуются высокой железистостью (более 50%) и повышенной степенью окисления железа (до 30% и выше), значения  $|\Delta q| > 0.1$  е/форм. ед. Отсюда следует, что их корректное описание требует учета в структурных моделях как частичной обращенности структуры, так и возможных от-

клонений распределений катионов Сг, Al, Fe в окта- и Fe, Mg в тетрапозициях от статистических с образованием кластеров предраспадного состояния (начальных стадий фазового распада образцов). Проведенное нами ЯГР исследование подтвердило предположение о начальных стадиях распада XIII из Кондерского массива, что является следствием особенностей их генезиса, в частности, термодинамических условий образования. Подобное явление наблюдалось и для ряда проб из дунитов г. Соловьевой Платиноносного пояса, а также для проб Уктуусского массива. На спектрах этих XIII (рис. 2) наряду с основными дублетами от ионов окисного и закисного железа в парамагнитной фазе установлено наличие малоинтенсивных сикстетов от магнитоупорядоченной фазы с параметрами, близкими к таковым у магнетита (при этом по оптическим, микрозондовым и рентгеноструктурным данным многофазность этих проб не фиксировалась).

На основании модернизированного по ЯГР данным оливин-шпинелевого геотермометра и фугометра Больхауза-Берри-Грина [Ballhaus et al, 1991] нами проведены оценки редокс-состояния дунит-клинопироксенитового комплекса Кондерского массива; установлено, что зна-

чение летучести кислорода увеличивается от 2,9 до 3,8 ед.  $\log$  (относительно буфера FMQ) при изменении железистости хромшпинели от 50 до 82% (рис. 4), то есть наблюдается характерная для дунитов Платиноносного пояса (г. Соловьевка, Иовское тело и Сосновский Увал Кытлымского массива) прямая зависимость между этими параметрами [Чашухин и др., в печати]; при этом коэффициенты корреляции близки, но в целом летучесть кислорода в кондёрских дунитах несколько выше по сравнению с дунитами Платиноносного пояса (рис. 5). Расчитанные нами величины  $fO_2$  значительно превышают экспериментальные оценки редокс-состояния срастаний хромшпинели с изоферроплатиной, выполненные А.А. Кадиком с соавторами [Кадик и др., 1998] – рис. 5. Интерпретация причин расхождения результатов неодноз-

начна и требует дополнительного анализа. Несомненно одно, что расчетные нами величины летучести кислорода в дунитах Кондерского массива характеризуют последний досерпентиновый этап их истории, выраженный в высокотемпературном (около 1000°C) окислительном метаморфизме, свидетельства о котором зафиксированы в особенностях состава сосуществующих хромшпинелей и оливина. Возможно, использованная в цитированной работе методика твердых термохимических ячеек позволяет оценить окислительно-восстановительное состояние ультрамафитов на относительно ранних этапах их эволюции, что и вызывает существенное расхождение с нашими данными.

Таким образом, ранее установленное тождество вещественного состава дунит-клинопироксенитовых комплексов Кондерского массива

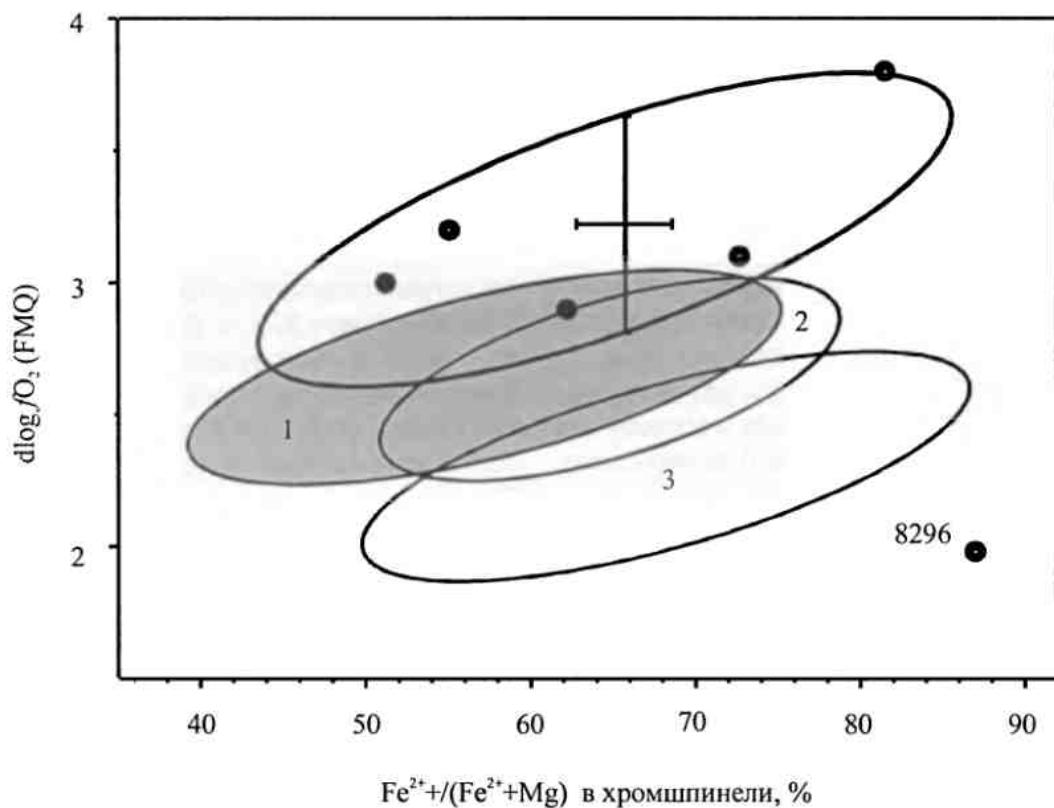
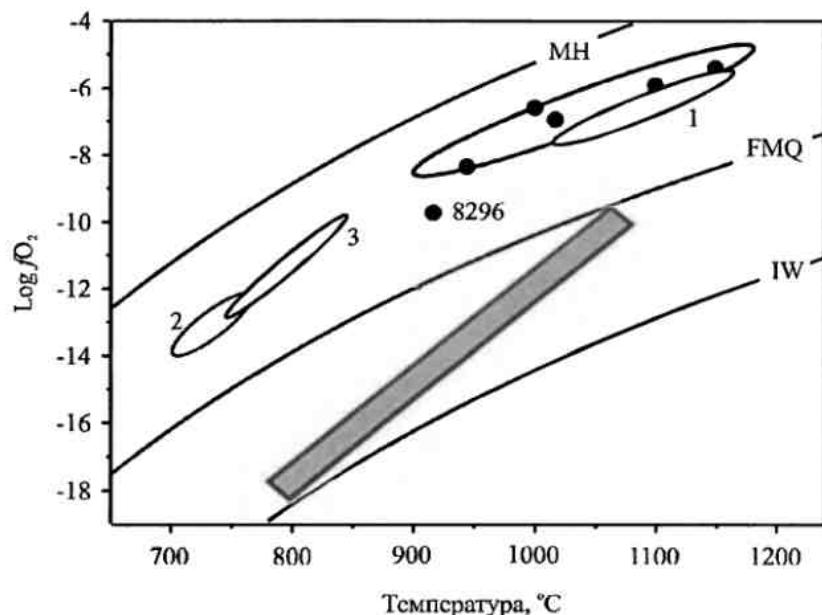


Рис. 4. Летучесть кислорода в ультрамафитах Кондерского массива относительно железистости хромшпинелида.

Для сопоставления приведены данные по массивам Платиноносного пояса (1 – г. Соловьевка; 2 – Иовское тело и 3 – Сосновский Увал Кытлымского массива).

Рис. 5. Зависимость  $\log f_{\text{O}_2}$  – Т в ультрамафитах Кондерского массива в сопоставлении с данными по массивам Платиноносного пояса Урала.

Условные обозначения те же, что и на рис. 4. Прямоугольник – хромшпинель в срастании с изоферроплатиной реки Кондер по экспериментальным данным (Кадик и др., 1996).



ва и Платиноносного пояса Урала нашло подтверждение данными окситермобарометрии. Некоторое отличие заключается в дальнейшей истории этих комплексов. В части массивов Платиноносного пояса (например, в Кытлыымском) в интервале температур 700–800°C прошла аккреция этих комплексов с габбро («горячий меланж») с образованием структурно-уравновешенной ассоциации дунит-клинопироксенит-габбро (Ефимов, 1999). Поэтому более корректно утверждение о тождестве дунит-клинопироксенитового комплекса Кондерского массива с автономными дунит-клинопироксенитовыми телами, прежде всего с массивом г. Соловьевой.

В свете изложенного становится проблемой природа окисляющего флюида, сопровождающего досерпентиновый метаморфизм дунит-клинопироксенитовых комплексов платформ и складчатых областей. Высказанное нами ранее предположение об островодужном происхождении окисляющего флюида, ответственного за метаморфизм этих комплексов в Платиноносном поясе Урала, с учетом данных по Кондерскому массиву требует более тщательного обоснования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 00-05-64499, 01-05-65214, 01-05-96444, 00-15-98517.

#### Список литературы

- Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). М.: Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
- Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // Геохимия, 1998. № 8. С. 791–802.
- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чашухин И.С. и др. Степень ионности связи металлы-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Доклады РАН, 2002. Т. 383. № 2.
- Геология, петрология и рудоносность Кондерского массива / Под ред. Ю.А. Косыгина и В.С. Приходько. М.: Наука, 1994. 170 с.
- Зайцева Т.С., Гончаров Г.Н., Гитцович В.Н., Семенов В.Г. Кристаллохимические особенности имандровских хромшпинелидов (Кольский полуостров) // Геохимия. 2001. № 5. С. 533–541.
- Ефимов А.А. Проблема дунита // Советская геология, 1966. № 5. С. 13–27.
- Ефимов А.А. Горячий меланж как форма со-нахождения дунитов, пироксенитов и габбро в Платиноносном пояссе Урала // Материалы Уральской летней минералогической школы «Под знаком платины». Екатеринбург: УГГГА, 1999. С. 98.
- Ефимов А.А., Таврин И.Ф. О генетическом единстве платиноносных дунитов Урала и Алданского щита // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243. № 4. С. 99–994.
- Кадик А.А., Жаркова Е.В., Мочалов А.Г. Окислительно-восстановительные условия формирования изоферроплатины щелочно-ультраосновного массива Кондер // Геохимия. 1998. Т. 358. № 2. С. 244–247.

*Карабцов А.Ф., Худолохкин В.О., Урусов В.С.*  
Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей // Минерал. журнал. 1980. № 2. С. 24–32.

*Кадик А.А., Жаркова Е.В., Мочалов А.Г.* Окислительно-восстановительные условия формирования изоферроплатины щелочно-ультраосновного массива Кондер // Геохимия. 1996. Т. 358. № 2. С. 244–247.

*Мазуров М.П., Варнек В.А., Титов А.Т., Гужавина Т.И.* Мессбауэровская спектроскопия магнетитов скарновых месторождений // Геология и геофизика. 1987. № 5. С. 82–87.

*Петрология и платиноносность кальцевых щелочно-ультраосновных геомплексов /* Под ред. акад. Н.П. Лаверова. М.: Наука, 1994. 381 с.

*Рожков И.С., Кицул В.И., Разин Л.В., Борицанская С.С.* Платина Алданского щита. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 119 с.

*Рожков М.В.* Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах и молекулах, кластерах и твердых телах // Ж. структ. химии, 1998. Т. 39. № 6. С. 1134–1140.

*Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г.* Состояние окисленности ультрамафитов и состав рудообразующих флюидов // Геохимия. 1998. № 9. С. 877–885.

*Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др.* Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. 100 с.

*Ярош П.Я.* О первоисточнике хрома в дунитах и природе акцессорного хромита // Зап. ВМО. 1980. Вып. 1. С. 98–105.

*Andreozzi G.B., Lucchesi S., Scogby H., Della Giusta A.* Compositional dependence of cation distribution in some synthetic spinels // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 391–402.

*Ballhaus C., Berry R., Green D.* High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 107. P. 27–40.