

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВОВ РУДООБРАЗУЮЩИХ ХРОМШПИНЕЛЕЙ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ И ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ХРОМИТИТОВ ВОЙКАРО-СЫНИНСКОГО МАССИВА

© 2013 г. П. Б. Ширяев

ЯГР-спектроскопия позволяет определять соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} в шпинелях. Благодаря этому метод широко применяется при оценке окислительно-восстановительного состояния ультрамафитов. Исследователями [2, 3, 6] установлено расхождение в результатах расчета степени окисления железа в хромшпинелях, определенной по стехиометрии и при помощи ЯГР-спектроскопии, то есть нестехиометрия состава минерала. С.Л. Вотяковым и др. [1] для акцессорных шпинелей из ультрамафитов выявлена зависимость нестехиометрии (выраженной в виде отношения суммы двухвалентных катионов к сумме трехвалентных, Me^{2+}/Me^{3+}) от железистости; в рудообразующих и акцессорных шпинелях установлена обратная пропорциональность разницы в степени окисления железа, определенной при помощи ЯГР-спектроскопии и по стехиометрии состава от хромистости [1, 3]. В изученных нами шпинелях из хромититов такие зависимости не подтверждены (рис. 1, 2). В работе [3] отмечено закономерное отклонение состава хромшпинели от стехиометрии в зависимости от расстояния до кровли рудного тела в Главном рудном поле Кемпирсайского массива. Нами для высокохромистых хромовых руд Аркашорского и Пайтовского рудопроявлений Войкаро-Сынинского массива показана сходимость результатов ЯГР-спектроскопии и расчета содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} из стехиометрии состава хромшпинели [4]. Шпинели Аркашорского рудопроявления, по данным ЯГР-спектроскопии, имеют большую степень окисления железа ($Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$, далее $\#Fe^{3+}$), чем при расчете из стехиометрии состава, тогда как для хромшпинелей Пайтовского р.п. установлена близость значений $\#Fe^{3+}$, определенное обоими методами (расхождение составляет 2–4% $\#Fe^{3+}$) (рис. 3).

В настоящей работе проведено изучение характера изменения нестехиометрии рудообразующих хромовых шпинелей по разрезам тел хромититов высокохромистого (Аркашорское рудопроявление) и глиноземистого (Лагортинское рудопроявление) химического типов. Показатель нестехиометрии определялся как разница в значении отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} , определенного при помощи ЯГР-спектроскопии и из стехиометрии состава (Fe^{3+}/Fe^{2+} (ЯГР) – Fe^{3+}/Fe^{2+} (стех.)).

Материал для исследований предоставлен В.Ю. Алимовым и Н.В. Вахрушевой. ЯГР-спектро-

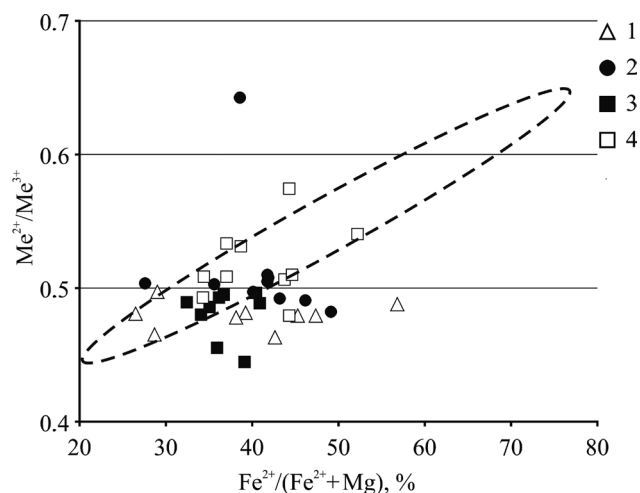


Рис. 1. Зависимость величины отношения суммы двухвалентных катионов в хромшпинели к сумме трехвалентных (Me^{2+}/Me^{3+}) от ее железистости.

1 – хромовые шпинели руд Аркашорского р.п., 2 – Пайтовского р.п., 3 – р.п. 108 Лагортинского р.п., 4 – р.п. 116 Лагортинского р.п., пунктир – поле составов акцессорных шпинелей ультрамафитов [1]. Содержание Fe^{2+} определено при помощи ЯГР-спектроскопии.

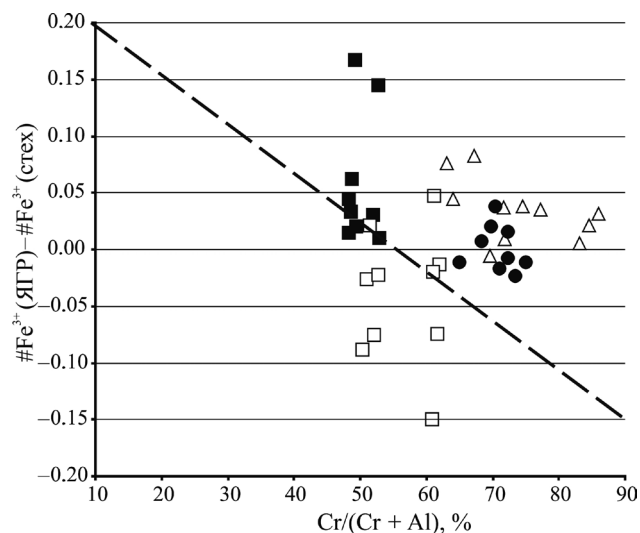


Рис. 2. Зависимость разницы в степени окисления железа, определенной при помощи ЯГР-спектроскопии и из стехиометрии состава ($\#Fe^{3+}$ (ЯГР) – $\#Fe^{3+}$ (стех.)) от хромистости хромшпинели.

Условные обозначения: см. рис 1. Пунктир – линия регрессии, по данным [1].

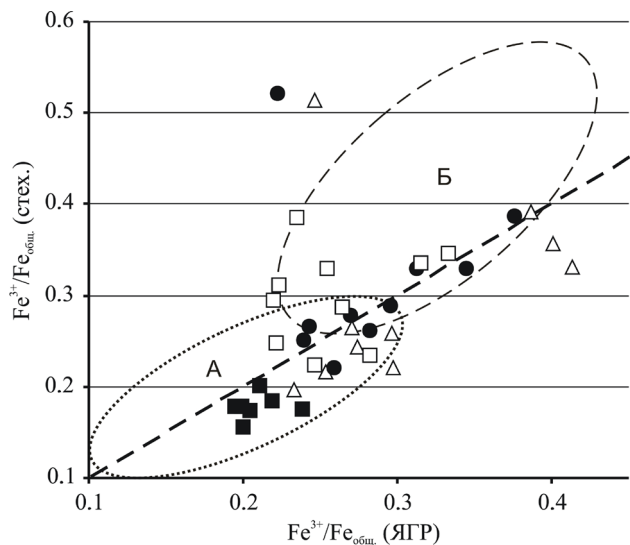


Рис. 3. Взаимосвязь степени окисления железа, определенной при помощи ЯГР-спектроскопии и из стехиометрии состава.

Условные обозначения см. рис 1. А – поле составов высокохромистых рудообразующих хромовых шпинелей Главного рудного поля Кемпирсайского массива, Б – дуниты Платиноносного пояса Урала [3].

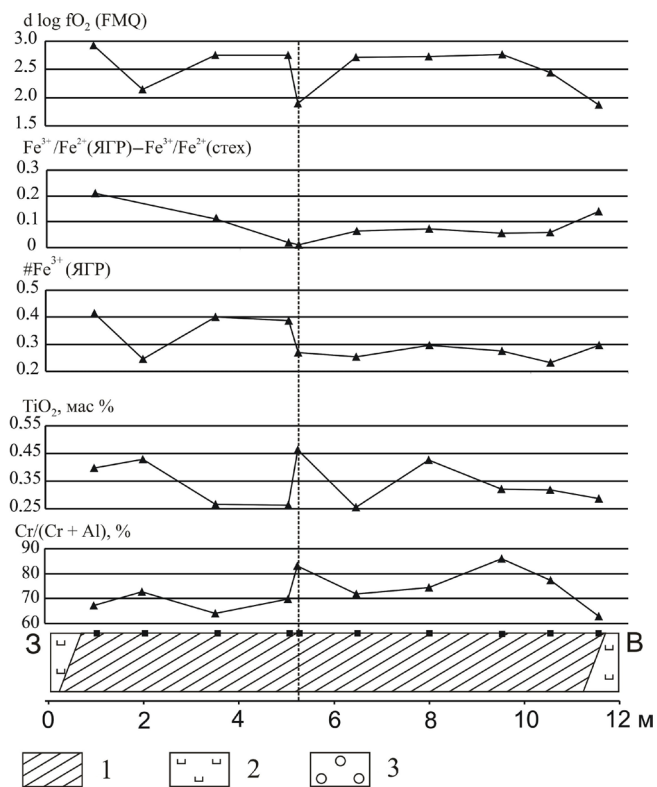


Рис. 4. Вариации состава и нестехиометрии рудообразующей хромовой шпинели и фугитивности кислорода по разрезу через р.т. 3415 Аркашорского р.п.

1 – хромовые руды редко-среднекрупленные, 2 – породы дунит-гарцбургитового комплекса, 3 – дуниты. Пунктир – граница западной и восточной частей рудного тела.

скопия выполнена для монофракций хромшпинели, составы которых определены при помощи химического анализа. Анализ произведен в химической лаборатории ИГГ УНЦ АН СССР в 1984 г., аналитик Т.П. Силантьева. Поля составов хромовых шпинелей, определенных химически и с помощью микрозонда, совпадают, что указывает на высокое качество результатов химических исследований, проведенных ранее. В данной работе использованы результаты химического анализа (табл. 1), поскольку он, в отличие от микрозондового, является интегральным методом исследования. В этом случае, сопоставление результатов с данными ЯГР-спектроскопии, в целях изучения нестехиометрии состава шпинели, более корректно.

ЯГР-спектры были получены на спектрометре СМ2201 в ИМин УрО РАН, аналитики Н.К. Никандрова, А.Б. Миронов.

Рудопроявление Аркашорское расположено в северной части Войкаро-Сынинского массива, в левом борту долины ручья Аркашор. Нами изучены хромититы наиболее крупного тела – 3415 (40 м в длину, при максимальной мощности выхода 12 м). Рудное тело залегает среди пород дунит-гарцбургитового комплекса, по которым развиты амфибол-оливин-антигоритовые породы. Оно сложено редко-среднекрупными, среднезернистыми разностями хромититов со шлировыми обособлениями густовкрапленных. Силикатная часть хромититов состоит из оливина, серпентина и хлорита.

Лагортинское рудопроявление находится на водоразделе рек Лагорта-Ю и Труба-Ю, на восточном склоне Войкаро-Сынинского массива. Изученные тела хромититов 108 и 116 имеют различное геологическое окружение. Рудное тело 108 залегает среди слабо амфиболизированных гарцбургитов. Мощность дунитовой оторочки вокруг тела составляет 8–10 м. Руды представлены среднекрупными разновидностями, среди которых встречаются обособления густовкрапленных. Силикатная часть хромититов сложена оливином и энстатитом. Тело 116 представляет собой серию маломощных жил хромититов и локализуется в краевой северо-западной части дунитового блока. В контакте с дунитами по породам дунит-гарцбургитового комплекса развиты оливин-антигоритовые породы. Преобладают среднекрупные руды, с участками редко- и густовкрапленных, полосчатой текстуры. Силикатная часть состоит в основном из хлорита, реже встречаются оливин и серпентин.

По составу рудообразующей хромшпинели рудное тело (р.т.) 3415 Аркашорского рудопроявления делится на два блока: западный и восточный (рис. 4). Граница различных по составу частей рудного пересечения проходит в 5 м от западного контакта. Хромшпинели западной части р.т. 3415 более хромистые (Cr/(Cr + Al), далее #Cr = 64–73%), чем восточной (#Cr = 71–86%). Для них характерна

Таблица 1. Химический состав рудообразующих хромшпинелей

Объект	Номер пробы	Состав хромшпинели, мас. %										#Fe ³⁺ стех.	#Fe ³⁺ ЯГР	#Fe ³⁺ хим.	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ стех.	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ ЯГР	Не-стех.	
		SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	FeO сум.	MgO	MnO							Сумма
р.п. Аркашорское, р.т. 3415	3415/1	1.56	0.39	49.4	16.17	н.о.	3.64	14.17	17.45	14.25	0.22	99.44	0.25	0.222	0.19	0.50	0.71	0.21
	3415/2	1.97	0.26	47.48	17.93	н.о.	5.82	11.16	16.40	15.2	0.15	99.39	0.31	0.223	0.32	0.56	0.67	0.11
	3415/3	3.47	0.25	48.58	14.18	н.о.	6.26	11.48	17.11	14.34	0.15	98.08	0.33	0.255	0.33	0.65	0.63	-0.02
	3415/4	1.15	0.45	54.6	7.39	н.о.	7.22	19.81	26.31	8.15	0.27	98.32	0.24	0.282	0.25	0.36	0.37	0.01
	3415/5	1.36	0.25	52.08	13.78	н.о.	4.54	14.47	18.56	12.00	0.20	98.23	0.39	0.235	0.22	0.28	0.34	0.06
	3415/6	0.98	0.42	54.1	12.4	н.о.	2.91	16.6	19.22	12.3	0.25	99.67	0.23	0.246	0.14	0.35	0.42	0.07
	3415/7	1.07	0.31	58.27	6.37	н.о.	6.15	16.4	21.93	9.9	0.21	98.06	0.29	0.265	0.25	0.32	0.38	0.05
	3415/8	0.83	0.31	55.11	10.88	н.о.	4.03	16.77	20.40	10.6	0.2	98.33	0.35	0.333	0.18	0.25	0.30	0.06
	3415/9	1.28	0.28	46.43	18.27	н.о.	6.62	15.39	21.35	11.3	0.19	99.10	0.34	0.315	0.28	0.29	0.42	0.14
р.п. Южнопогурейское, р.т. 108	108/1	1.31	0.34	39.40	27.21	0.24	4.74	13.50	17.77	12.07	0.19	98.53	0.51	0.246	0.24	0.06	0.28	0.22
	108/2	1.38	0.35	39.44	27.98	0.18	3.82	12.96	16.40	14.94	0.16	100.83	0.36	0.401	0.21	0.23	0.28	0.05
	108/3	2.34	0.31	39.07	26.92	0.18	2.57	15.15	17.46	13.86	0.18	100.32	0.39	0.386	0.13	0.22	0.25	0.03
	108/4	1.93	0.32	39.07	27.50	0.17	4.11	13.50	17.20	14.17	0.17	100.53	0.27	0.270	0.22	0.21	0.31	0.10
	108/5	2.43	0.35	38.78	27.90	0.18	3.44	13.87	16.97	14.07	0.17	100.85	0.22	0.254	0.18	0.19	0.25	0.06
	108/6	2.29	0.33	38.50	27.62	0.18	4.01	14.23	17.84	13.86	0.18	100.80	0.26	0.296	0.20	0.22	0.24	0.02
	108/7	1.06	0.37	40.97	24.48	0.18	3.96	16.17	19.73	12.84	0.22	99.85	0.24	0.274	0.18	0.25	0.27	0.01
	108/8	1.25	0.36	40.87	25.46	0.18	4.16	16.06	19.80	12.73	0.22	100.87	0.20	0.233	0.19	0.21	0.26	0.04
	108/9	1.25	0.39	41.82	25.11	0.20	4.14	16.24	19.97	12.84	0.21	101.79	0.22	0.297	0.19	0.22	0.27	0.05
р.п. Южнопогурейское, р.т. 116	116/1	1.83	0.40	39.62	25.64	0.10	3.59	14.23	17.46	14.52	0.19	99.76	0.05	0.218	0.19	0.33	0.28	-0.05
	116/2	1.55	0.44	42.89	17.86	0.10	6.01	20.44	25.85	10.32	0.31	99.32	0.19	0.219	0.21	0.42	0.28	-0.14
	116/3	1.93	0.39	38.68	25.56	0.17	5.24	14.97	19.68	14.52	0.21	101.14	0.18	0.199	0.24	0.45	0.29	-0.17
	116/4	1.12	0.35	38.53	23.78	0.10	7.31	14.23	20.81	13.74	0.21	98.64	0.18	0.238	0.32	0.49	0.34	-0.15
	116/5	1.29	0.32	45.88	19.55	0.21	7.63	16.06	22.93	11.57	0.28	102.03	0.16	0.200	0.30	0.31	0.39	0.08
	116/6	1.42	0.31	43.62	18.79	0.26	9.65	15.88	24.56	13.22	0.23	102.41	0.18	0.195	0.35	0.63	0.31	-0.32
	116/7	1.44	0.30	41.00	26.04	0.26	4.54	13.87	17.96	14.55	0.18	101.73	0.20	0.211	0.23	0.29	0.33	0.04
	116/8	1.11	0.33	40.60	24.50	0.17	5.53	15.15	20.13	14.05	0.20	101.09	0.18	0.205	0.25	0.40	0.36	-0.04
	116/9	0.79	0.33	43.82	18.04	0.18	10.36	15.68	25.00	12.01	0.28	100.45	0.18	0.211	0.37	0.53	0.50	-0.03
	116/10	0.95	0.33	43.82	18.78	0.24	10.01	16.24	25.25	12.01	0.29	101.67	0.33	0.414	0.36	0.51	0.46	-0.05

Примечание: #Fe³⁺ стех. – Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) по стехиометрии состава шпинели, расчет из FeO сум.; #Fe³⁺ ЯГР Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺), по данным ЯГР-спектроскопии; #Fe³⁺ хим – Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) по результатам хим. анализа.; Нестех. – Fe³⁺/Fe²⁺(ЯГР)–Fe³⁺/Fe²⁺(стех.)

железистость (Fe²⁺/(Fe²⁺ + Mg), далее #Fe²⁺) хромшпинели 26–41% и степень окисления железа 38.6–41.5%. Железистость хромшпинелей восточного блока 38–56%, степень окисления железа 23.3–30%. Содержание TiO₂ в шпинелях обеих частей тела хромитов изменчиво и колеблется в пределах 0.26–0.46 мас. %. Наибольший перепад содержания TiO₂ (0.26–0.46 мас. %) приходится на границу двух описанных частей рудного тела.

Шпинели р.т. 108 имеют хромистость 48–52% (рис. 5). По рудному пересечению этот показатель варьирует слабо, но скачкообразно увеличивается за метр до восточного контакта хромитов с околорудными дунитами. Хромититы р.т. 108 отличаются меньшей, чем р.т. 116 #Fe³⁺ шпинели – 19–24% с максимумом по разрезу в центральной части. Содержание TiO₂ в хромшпинели р.т. 108 в восточном направлении увеличивается от 0.32–0.35% до 0.4%.

Хромистость хромшпинели по р.т. 116 варьирует в пределах 50–62%, увеличиваясь к его контактам и к выходам интравудного дунита (рис. 5).

Степень окисления железа хромшпинели в р.т. 116 увеличивается к его восточному контакту с 22 до 32–33% с резким скачком в области интравудного дунита. Содержание TiO₂ в хромшпинелях убывает с запада на восток с 0.45 до 0.33%. В области контактов хромититов и интравудного дунита отмечается локальный (протяженностью 1 м) минимум по TiO₂ – 0.3 мас. %.

По данным ЯГР-спектроскопии, для хромшпинелей Аркашорского рудного поля получена большая степень окисления железа, чем из стехиометрии состава. По разрезу через р.т. 3415 Аркашорского рудопоявления степень стехиометрии шпинели убывает к контактам с вмещающими породами. В области границы двух блоков р.т. состав хромшпинелей наиболее соответствует стехиометрическому.

В теле хромитов 116 Лагортинского р.п. нестехиометрия хромшпинели убывает к контактам. В области контакта хромитов с интравудным дунитом отмечается резкое изменение стехиометрии (разница #Fe³⁺ по результатам ЯГР-спектроскопии

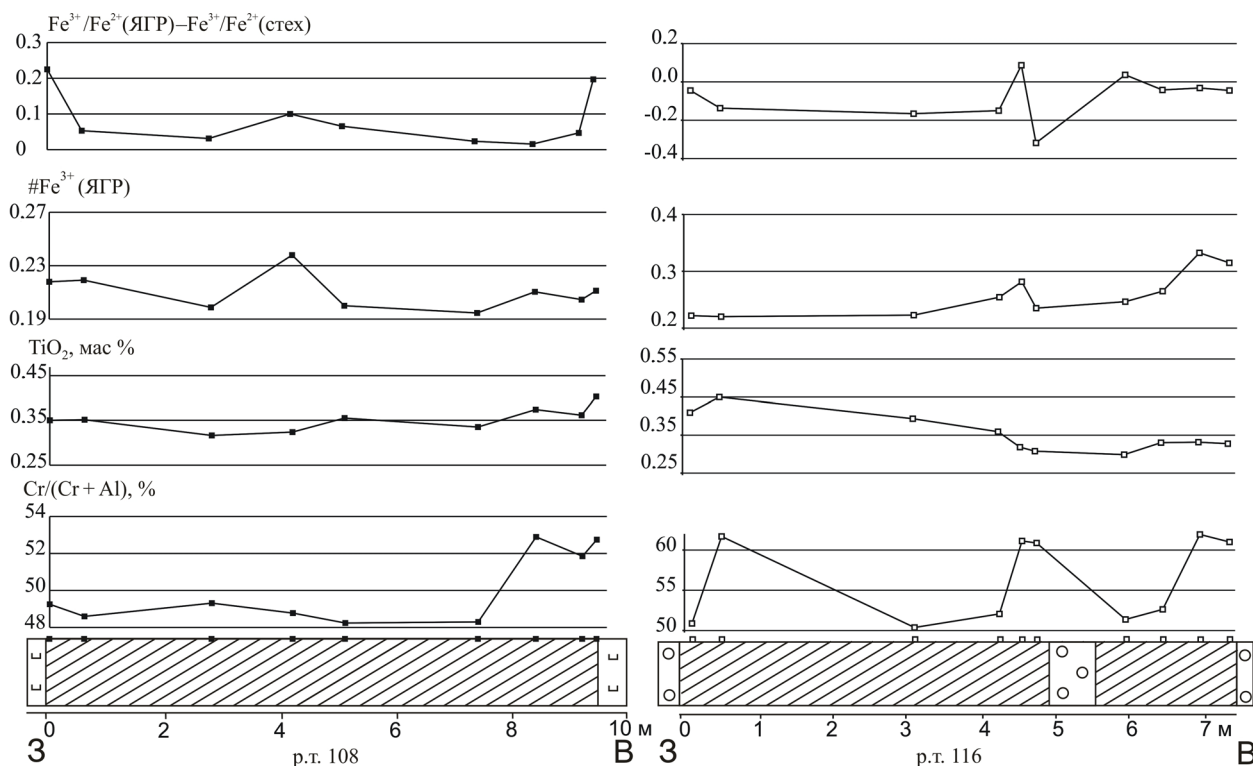


Рис. 5. Вариации по разрезу через р.т. 108 (справа) и р.т. 116 (слева) Лагортинского р.п. состава и нестехиометрии рудообразующей хромовой шпинели.

Условные обозначения см. рис. 4.

и из стехиометрии состава меняет знак). В отличие от р.т. 3415, хромшпинели этого рудного тела, по данным ЯГР-спектроскопии, имеют меньшую степень окисления, чем при пересчете из стехиометрии состава. Нестехиометрия хромшпинелидов р.т. 108 увеличивается к контактам с вмещающими породами. Степень окисления железа в хромшпинели, по данным ЯГР-спектроскопии, больше, чем по стехиометрии состава. В центре тела хромититов отмечено локальное возрастание нестехиометрии, соответствующее максимуму степени окисления железа.

Данные ЯГР-спектроскопии были использованы для расчета температуры оливин-шпинелевого равновесия и фугитивности кислорода. Расчеты выполнены с использованием термометра и оксибарометра Большауза-Берри-Грина [5]. Фугитивность кислорода, рассчитанная с использованием данных ЯГР-спектроскопии, оказалась для хромититов Аркашорского рудопоявления на 0.3–0.5 лог. ед. выше, чем при использовании содержаний Fe^{2+} и Fe^{3+} , определенных по стехиометрии состава.

На Аркашорском рудном поле отмечается соответствие между нестехиометрией шпинели и значением фугитивности кислорода ($d \log fO_2$ (FMQ)). В западной части разреза наиболее стехиометричным шпинелям соответствует минимум $d \log fO_2$ (FMQ) (5 м от западного контакта р.т.). В восточ-

ной части разреза отмечается обратная пропорциональность нестехиометрии шпинели и фугитивности кислорода.

В работе изучены изменение нестехиометрии хромшпинели по разрезам через рудные тела хромититов высокохромистого и глиноземистого типов. По данным ЯГР-спектроскопии, хромшпинели р.т. 108 Лагортинского и 3415 Аркашорского рудопоявления имеют большую степень окисления, чем из стехиометрии состава. Для этих тел хромититов отмечается увеличение нестехиометрии шпинели к контактам с вмещающими породами. Большая часть проб рудного тела 116 Лагортинского р.п. по данным ЯГР-спектроскопии менее окислена, чем из стехиометрии состава. Вблизи контакта руды и интратрудного дунита в р.т. 116 наблюдается резкое изменение нестехиометрии хромшпинели. Закономерное изменение величины нестехиометрии хромшпинели внутри рудных тел, установленное в нашей работе и работе [3], а также отсутствие в явной форме зависимости этой величины от состава шпинели позволяют рассматривать ее как самостоятельную переменную. Наряду с составом, нестехиометрия хромшпинели является индикатором условий ее образования. Вариации нестехиометрии хромшпинели на изученных объектах приурочены к градиентным (как по химическому составу, так и геологическому строению) зонам внутри тел хро-

мититов: контактам с вмещающими и интратрудными породами, границам разнородных по составу или структуре пород блоков рудного тела. В телах хромититов в таких зонах обычно проявлены тектонические процессы: развиты зеркала скольжения, дробление и трещиноватость пород. Из этого следует, что нестехиометрия шпинели может быть связана с деформационными процессами, которые, в свою очередь, происходят в условиях градиента давлений.

Исследования выполняются при частичной поддержке проектов УрО РАН 12-5-021-НДР и 12-П-5-1017 (в рамках программы № 27 Президиума РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н.* Оксидометрия хромититовых ультрамафитов (на примере Урала). 1. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // *Геохимия*. 1998. № 8. С. 791–802.
2. *Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Салтыкова А.К., Бабушкина М.С.* Окислительно-восстановительное состояние континентальной литосферной мантии Байкало-Монгольской области // *Геохимия*. 2010. № 1. С. 9–28.
3. *Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.Л.* Кристаллохимия хромшпинели и окситермометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. 310 с.
4. *Ширяев П.Б.* Мессбауэровская спектроскопия и окситермометрия хромовых шпинелей Аркашорского и Пайтовского рудопоявлений Войкарского Сырнинского массива (Полярный Урал) // *Мат-лы Уральской горнопромышленной декады*. Екатеринбург: УГГУ, 2007. С 52–54.
5. *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, № 1. P 27–40.
6. *Wood B. J., Virgo D.* Upper mantle oxidation state: ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. № 53. P. 1277–1291.