

ХРОМИСТЫЙ ОЛИВИН В ХРОМШПИНЕЛИДЕ ИЗ ПЛАТИНОНОСНЫХ ХРОМИТИТОВ ДУНИТ-КЛИНОПИРОКСЕНИТОВЫХ МАССИВОВ УРАЛА И СИБИРИ

© 2014 г. А. В. Морозова, Е. В. Пушкарёв

Изучение хромистого оливина, образующего включения в хромшпинелидах из платиноносных хромититов, заслуживает серьезного внимания. В небольшом количестве в оливин могут входить трехвалентные элементы, особенно с повышением температуры его кристаллизации, однако изоморфная емкость минерала в отношении трехвалентных катионов Al, Fe и Cr ограничена первыми десятиями долями процента концентраций в пересчете на окислы [22]. Своеобразным исключением из этого правила является лайхунит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$, моноклинный минерал из группы оливина, образование которого происходит при окислении фаялита [15]. Несмотря на имеющиеся ограничения по вхождению трехвалентного хрома в структуру магнезиального оливина, анализы хромистых оливинов ($>0.4\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) периодически появляются в опубликованных работах [16, 18, 21, 23 и др.]. Как правило, эти данные не комментируются; иногда авторы предполагают, что высокое содержание хрома связано с захватом хромитовой матрицы электронным пучком при анализе мелких оливиновых включений на рентгеновском микроанализаторе. В работе Е.В. Пушкарёва с соавторами [14] приведены свидетельства того, что высокое содержание хрома в оливине из включений не является следствием захвата хромитовой матрицы. Этими авторами было высказано предположение о проявлении гетеровалентного изоморфизма Fe^{2+} и Cr^{3+} . Основанием для такого заключения послужили установленная отрицательная корреляция между этими элементами и их близкий ионный радиус. Нельзя исключить и двухвалентное состояние хрома, входящего в структуру оливина, что может играть индикаторную роль при определении окситермобарометрических условий образования обогащенных платиноидами хромититов.

Нами были изучены платиноносные хромититы Нижнетагильского, Кытлымского (Урал) и Кондерского (Алданский щит, Сибирская платформа) массивов. Геология этих массивов и характеристика связанных с ними хром-платиновых проявлений описаны в многочисленных монографиях и статьях [2–4, 6–10, 13, 14, 17], поэтому здесь их рассматривать не будем.

В Нижнетагильском массиве изучены платиноносные хромититы, залегающие в восточном бор-

ту старого дунитового карьера в Александровском логу. Хромититы образуют шширово-жилльную зону суммарной мощностью около 0.5 м и протяженностью несколько метров, состоящую из многочисленных жил и шширов хромититов и дунит-хромититовых брекчий мощностью несколько сантиметров (проба ПЕ-1129). В Кытлымском массиве нами было опробовано тело хромититов, состоящее из нескольких хромитовых шширов мощностью до 10–15 см и залегающее на краю старой шахты. Она пройдена в средней части Косьвинского дунитового тела (проба ПЕ-906). Образцы платиноносных хромититов в Кондерском массиве были отобраны из коренных обнажений в разных частях дунитового тела. Проба ПЕ1264 отобрана из коренных обнажений в центральной части массива в районе старой шшилообогащительной фабрики (ШОФ). Видимая протяженность хромититов около 1 м, мощность несколько сантиметров. Проба ПЕ1261 представляет собой коренной шшир в дунитах в русле руч. Малый мощностью несколько сантиметров. Проба ПЕ1314 – коренной хромитовый шшир в дунитах по руч. Коротыш мощностью несколько сантиметров и протяженностью 30–40 см.

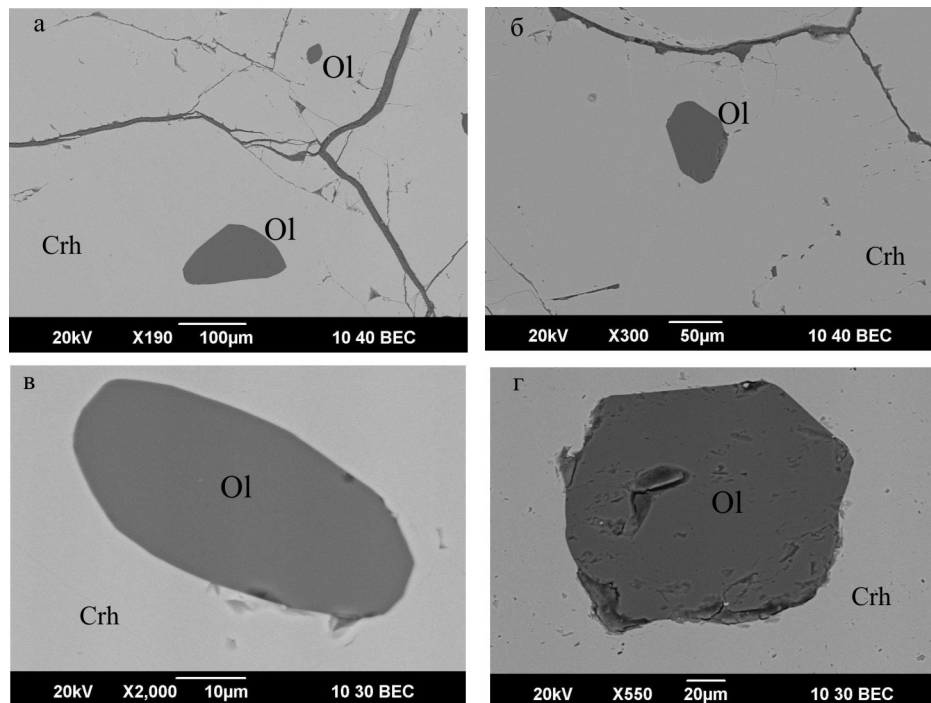
Количество хромшпинелида в руде составляет 50–80%, преобладающий размер зерен 0.5–2 мм. Состав рудных хромшпинелидов из изученных шширов приведен в табл. 1. Рудные хромшпинелиды Кондерского и Нижнетагильского массивов характеризуются высокой хромистостью – от 0.82 до 0.84 $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ – и низкой железистостью – от 0.37 до 0.48 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$. Хромшпинелиды Кытлымского массива более железистые до 0.51 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ – и имеют повышенное содержание глинозема (около 9.5 мас. %) по сравнению с нижнетагильскими (7.8 мас. % Al_2O_3) и кондерскими (от 6.1 до 7.7 мас. % Al_2O_3). Хромшпинелиды Нижнетагильского массива низкотитанистые (0.41 мас. % TiO_2) в сравнении с кытлымскими и кондерскими (от 0.7 до 1 мас. % TiO_2) (табл. 1).

Среди минералов рудного цемента в хромититах Нижнетагильского массива преобладает серпентин, часто колломорфный, обычно встречаются глаголевит, карбонаты, кальциевые гранаты, реже флогопит, апатит и другие минералы. В Кытлымском и Кондерском массивах в рудном базисе наблюдаются оливин, флогопит, клинопироксен, серпентин,

Таблица 1. Типовые составы хромшпинелидов из хромититов (мас. %)

Компонент	ПЕ-1129		ПЕ-906		ПЕ-1264		ПЕ-1261		ПЕ-1314	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO ₂	0.41	0.41	0.96	1	0.69	0.71	0.84	0.77	0.92	0.86
Al ₂ O ₃	7.82	7.76	9.48	9.46	6.1	6.94	7.77	7.41	6.38	6.31
Cr ₂ O ₃	53.14	53.21	42.44	40.92	54.31	55.26	53.58	53.11	50.17	50.07
FeO*	23.37	23.33	35.03	35.55	25.44	24.99	24.24	24.68	29.63	30.23
MnO	0.28	0.33	0.35	0.28	0.25	0.27	0.24	0.28	0.23	0.29
MgO	12.67	12.86	9.99	9.9	11.28	10.32	11.69	11.73	10.55	10.16
Сумма	97.96	98.13	98.38	97.26	98.4	98.72	98.6	98.27	98.11	98.16
Fe ²⁺ /(Mg+Fe ²⁺)	0.37	0.37	0.51	0.51	0.44	0.49	0.43	0.42	0.48	0.49
Fe ³⁺ /Fe	0.42	0.43	0.47	0.48	0.39	0.31	0.36	0.39	0.42	0.42
Cr/(Cr+Al)	0.82	0.82	0.75	0.74	0.86	0.84	0.82	0.83	0.84	0.84

Примечание. 1–2 – Нижнетагильский массив, 3–4 – Кытлымский массив, 5–10 – Кондерский массив. FeO* – все железо в виде FeO. Анализы выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100, ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, аналитик Д.А. Замятин.

**Рис. 1.** Морфология включений оливина в рудном хромшпинелиде из хром-платиновых руд.

а–б – мономинеральные включения оливина из хром-платиновых руд Нижнетагильского массива, в–г – мономинеральные включения оливина из хром-платиновых руд Кондерского массива. Ol – оливин, chr – хромшпинелид. Изображение получено в обратнорассеянных электронах на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV, ЦКП “Геоаналитик”, аналитик С.П. Главатских.

хлорит, апатит, карбонаты и другие минералы. Карбонаты представлены кальцитом, арагонитом, гидрокарбонатами кальция и магния. Минералы платиновой группы вместе с силикатами образуют гнезда размером до нескольких миллиметров, заполняющие интерстициальное пространство между зернами хромшпинелидов и залечивающие в них трещины, что указывает на более позднее образование МПГ. Среди МПГ доминируют сплавы железа и платины, которые по соотношению этих

элементов могут быть отнесены предположительно к изоферроплатине и тетраферроплатине. В крупных гнездах одновременно присутствуют до десятка разных фаз ЭПГ. В количественном отношении интерстициальные платиноиды резко преобладают над МПГ, образующими мелкие (5–50 мкм) включения в хромшпинелидах. Кроме этого, хромшпинелиды довольно часто содержат полиминеральные силикатные включения, подробно охарактеризованные разными авторами [1, 5, 14 и др.]. К осо-

бому типу включений в рудном хромшпинелиде следует отнести оливин, который не входит в ассоциацию с другими минералами и лишь изредка сопровождается тонкими “пленками” глаголевита, отделяющего его от хромшпинелида [11, 14].

Включения оливина в рудном хромшпинелиде (рис. 1) чаще всего имеют размер 30–50 мкм, иногда встречаются и более крупные зерна, достигающие 100 мкм и более. В Нижнетагильском массиве включения оливина наиболее крупные, часто достигают 80–100 мкм, а в Кытлымском и Кондерском массивах – более мелкие, около 30–40 мкм. Форма зерен оливина из включений округлая. Они не имеют видимой связи с дефектами кристалла-хозяина. Оливин, как правило, свежий, не подвержен серпентинизации в отличие от межзернового оливина в матрице хромитов или пороодообразующего во вмещающих дунитах. Оливин по химическому составу соответствует форстериту с магниальностью $Mg/(Mg + Fe) = 0.94–0.96$. Оливин из включений в хромшпинелидах Нижнетагильского массива содержит около 0.2 мас. % CaO (табл. 2), близкие к таковым в пороодообразующем оливине [14]. Оливины из Кондерского и Кытлымского массивов содержат от 0.02 до 0.08 мас. % CaO (см. табл. 2). Железистость оливина из цемента руд примерно на одну единицу выше по сравнению с включениями.

Оливин из включений в рудном хромшпинелиде из всех изученных массивов характеризуется необычно высоким содержанием хрома, достигающим 1.0 мас. % в пересчете на Cr_2O_3 (см. табл. 2). Содержание хрома связано обратной зависимостью с содержанием в оливине железа, причем на диаграмме (рис. 2) отчетливо видно, что для каждого массива эта линейная зависимость своя и при одинаковом содержании железа концентрация хрома может заметно различаться. Это свидетельствует о том, что вхождение хрома в оливин определяется геохимическими особенностями среды, а не только кристаллической структурой минерала. Обратная зависимость этих компонентов подтверждает конституционный характер хрома в оливине, уровень которого не связан с захватом хромитовой матрицы при анализе. Нами была установлена обратная зависимость содержания хрома в оливине от размера его включений. По наиболее крупным включениям (>50–60 мкм) были пройдены микрозондовые профили, которые выявили зональный характер зерен (рис. 3). Так, от центра к краю в оливине растет содержание магния и хрома и уменьшается железа. Ширина градиентных зон составляет 20–30 мкм, поэтому становится понятным, почему мелкие включения оливина (<40 мкм) имеют однородный высокохромистый состав.

Валентное состояние и механизм встраивания значительного количества хрома в решетку оливина остаются неясными. Известны кристаллохимические ограничения на вхождение трехвалентных

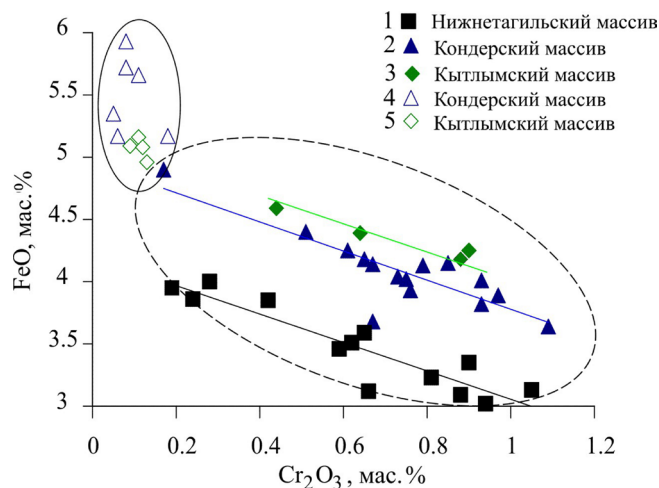


Рис. 2. Диаграмма Cr_2O_3 –FeO для включений оливинов в рудных хромшпинелидах и интерстициях между ними.

Фигуративные точки составов оливиновых включений: 1–3 – в рудных хромшпинелидах Нижнетагильского, Кондерского, Кытлымского массивов; 4–5 – из интерстиций хромшпинелидов Кондерского и Кытлымского массивов. Поле, выделенное пунктирной линией, соответствует составу оливина из Нижнетагильского массива, по данным [14].

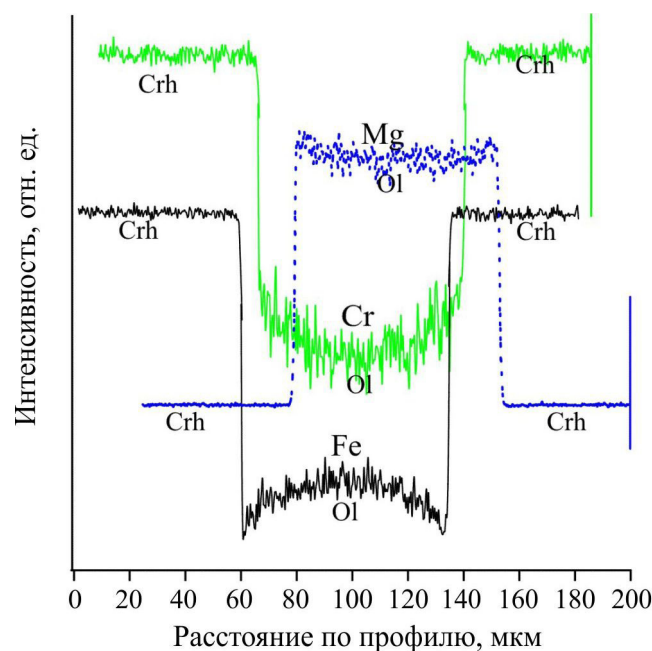


Рис. 3. Микрозондовый профиль через включение оливина в хромшпинелиде.

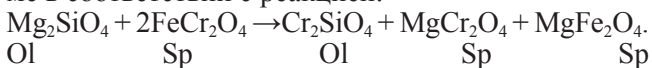
Оливин из хром-платиновых руд Нижнетагильского массива с зональным распределением хрома, железа, магния от центра к краю зерна. Содержание Cr_2O_3 0.28 мас. % в центральной части оливина и 0.81 мас. % в краевой части; FeO 4.0 мас. % – центр, 3.23 мас. % – край; MgO 53.15 мас. % – центр, 53.58 мас. % – край [12]. Исследования выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX-100, ЦКП “Геоаналитик”, аналитик Д.А. Замятин.

Таблица 2. Химический состав оливина из хромититов (мас. %)

Компонент	ПЕ-1129									
	1	2 (ц)	3 (к)	4	5 (ц)	6 (к)	7	8	9	10
SiO ₂	41.39	42.15	42.14	41.64	41.91	42.06	41.72	41.91	41.86	42.05
Cr ₂ O ₃	0.19	0.24	0.66	0.28	0.42	0.81	0.65	0.59	0.94	0.88
FeO*	3.95	3.86	3.12	4	3.85	3.23	3.59	3.46	3.02	3.09
MnO	0.09	0.13	0.1	0.1	0.06	0.02	0.08	0.05	0.05	0.05
MgO	53.24	53.15	53.82	53.82	53.09	53.58	54.21	54.06	52.97	52.94
CaO	0.23	0.21	0.17	0.2	0.19	0.17	0.18	0.19	0.17	0.18
Сумма	99.15	99.76	100.03	100.08	99.52	99.9	100.47	100.33	99.05	99.23
Fe/(Fe+Mg)	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03
Размер Ol (мкм)	100	100	100	100	60	60	50	40	25	25
Компонент	ПЕ-1129		ПЕ-906				ПЕ-1261			
	11 (ц)	12 (к)	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	42.97	42.15	41.72	41.53	41.57	41.49	41.4	41.51	41.46	42.03
Cr ₂ O ₃	0.9	1.05	0.88	0.4	0.97	0.64	0.75	0.65	0.51	1.09
FeO*	3.35	3.13	4.18	4.46	4.51	4.39	4.02	4.18	4.4	3.64
MnO	0.13	0.07	0	0.08	0.02	0.03	0.05	0.01	0.07	0.01
MgO	53.12	53.51	52.28	53.62	52.55	53.82	53.57	53.32	53.32	54.11
CaO	0.19	0.19	0.04	0.05	0.06	0.04	0.04	0.07	0.08	0.03
Сумма	100.67	100.15	99.12	100.16	99.69	100.42	99.84	99.75	99.88	100.96
Fe/(Fe+Mg)	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
Размер Ol (мкм)	25	25	40	80	30	50	30	40	50	20
Компонент	ПЕ-1264								ПЕ-906	
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	41.75	41.86	41.79	41.51	41.81	41.68	41.77	41.48	42.32	41.61
Cr ₂ O ₃	0.9	0.76	0.93	0.67	0.17	0.93	0.97	0.61	0.09	0.11
FeO*	3.97	3.93	4.01	3.68	4.9	3.82	3.89	4.25	5.09	5.16
MnO	0.1	0.1	0.06	0.08	0.08	0.07	0.04	0.05	0.1	0.1
MgO	53.58	53.72	53.19	53.39	52.35	53.4	53.53	52.94	53.12	52.79
CaO	0.04	0.06	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03	0.04	0.08	0.08
Сумма	100.35	100.45	100.02	99.38	99.39	99.97	100.26	99.4	100.8	99.89
Fe/(Fe+Mg)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Размер Ol (мкм)	30	40	40	40	110	30	20	50	120	110
Компонент	ПЕ-906				ПЕ-1261					
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO ₂	41.61	41.54	42.03	41.63	41.9	41.27	41.25	41.42	41.44	41.31
Cr ₂ O ₃	0.12	0.02	0.02	0.13	0.06	0.18	0.11	0.08	0.08	0.05
FeO*	5.08	4.8	4.77	4.96	5.17	5.17	5.66	5.93	5.72	5.35
MnO	0.01	0.14	0.1	0.07	0.15	0	0.04	0.04	0.11	0.11
MgO	52.59	53.05	52.87	53.18	53.14	52.62	52.39	51.67	52.01	52.56
CaO	0.03	0.09	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05
Сумма	99.47	99.65	99.89	100.07	100.5	99.31	99.52	99.21	99.45	99.44
Fe/(Fe+Mg)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Размер Ol (мкм)	100	100	120	100	150	100	120	100	110	100

Примечание. 1–28 – оливин из включений в рудном хромшпинелиде: 1–12 – Нижнетагильский массив, 13–16 – Кытлымский массив, 17–28 – Кондерский массив; 29–40 – оливин из интерстиций: 29–34 – Кытлымский массив, 35–40 – Кондерский массив. Замеры выполнены в центральной (ц) и краевой (к) частях зерен. FeO* – все железо в виде FeO. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе САМЕСА SX 100, ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, аналитик Д.А. Замятин.

элементов, таких как Cr³⁺, Al³⁺ и др., в решетку оливина [22]. Дж. Леманн [20] предполагал, что хром в оливин может входить только в двухвалентной форме в соответствии с реакцией:



Ol Sp Ol Sp Sp
Им были описаны сходные по составу высокохромистые оливины с аналогичной зонально-

стью, образующие включения в хромшпинелидах из хромититов Новой Каледонии. Проведя эксперименты по нагреванию этих включений в среде с контролируемой фугитивностью кислорода, Дж. Леманн показал, что коэффициент диффузии хрома между оливином и шпинелью возрастает с повышением температуры и при этом происходит быстрое переуравновешивание и выравнивание

ние содержания железа в оливине, который становится более железистым и теряет зональность по этому компоненту.

Следовательно, сохранение первичной зональности в изученных нами оливиновых включениях с обратной корреляцией железа и хрома может свидетельствовать о низкой температуре оливин-хромитового равновесия, тормозящей проявления диффузии. Допуская возможность существования двухвалентного хрома, способного в значительном количестве входить в структуру оливина, можно предположить, что оно не связано с общей восстановленностью среды минералообразования, а наоборот, определяется ее высокой окисленностью, провоцирующей кристаллизацию рудных хромшпинелидов. Согласно данным К.С. Финниган с соавторами [19], кристаллизующийся хромшпинелид активно выводит из системы окисленное трехвалентное железо, благодаря чему в области ближнего порядка шириной 20–40 мкм реализуются более восстановленные условия, которые способствуют, в частности, формированию в этой зоне мелких кристаллов платиноидов. По аналогичному сценарию может происходить рост концентрации двухвалентного хрома, который будет связываться в кристаллизующемся оливине. Проявления этого эффекта локальны. Он эффективно сказывается лишь на составе оливина включений. Уже интерстициальный оливин не обладает повышенным содержанием хрома и характеризуется несколько более высокой железистостью. Однако присутствие высокохромистого оливина в хромшпинелидах может указывать на неравновесные условия кристаллизации хромититов в относительно низкотемпературных, флюидонасыщенных и окисленных условиях, благоприятных для образования минералов платиновой группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 13-05-96031 p_урал_a (РФФИ-Урал – правительство Свердловской области), 13-05-00597, 12-05-00112-a, а также Совместного проекта УрО–СО–ДВО РАН № 12-С-5-1004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникина Е.В., Пушкарев Е.В., Вилисов В.А. Состав микровключений в хромшпинелиде как индикатор генезиса хром-платиноидного оруденения в дунитах Платиноносного пояса Урала // Ежегодник-1998. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. С. 154–160.
2. Бетехтин А.Г. Платина и другие минералы платиновой группы. М.: ОНТИ, 1935. 148 с.
3. Высоцкий И.К. Месторождения платины Исковского и Нижне-Тагильского районов на Урале. СПб., 1913. 694 с. (Тр. Геол. комитета. Нов. сер. Вып. 62.)
4. Геология, петрология и рудоносность Кондерского массива / В.Г. Гурович, В.Н. Землянухин, Е.П. Емельяненко, А.С. Каретников и др. М.: Наука, 1994. 170 с.
5. Дмитренко Г.Г., Мочалов А.Г. О происхождении включений водосодержащих силикатов в платиновых минералах и хромшпинелидах из ультрамафитов // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307, № 5. С. 1207–1211.
6. Дмитренко Г.Г., Мочалов А.Г., Паланджян С.А., Горячева Е.М. Химические составы породообразующих и аксессуарных минералов альпинотипных ультрамафитов Корякского нагорья. Магадан: СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1985. Ч. 1. Породообразующие минералы. 66 с. Ч. 2. Минералы платиновых элементов. 60 с.
7. Ефимов А.А., Ефимова Л.П. Кытлымский платиноносный массив. М.: Недра, 1967. 355 с.
8. Заварицкий А.Н. Коренные месторождения платины на Урале // Материалы по общей и прикладной геологии. Вып. 108. СПб., 1928. С. 1–51.
9. Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: Уральский госуниверситет, 1997. 488 с.
10. Малич К.Н. Платиноносность и природа образования ультрабазитов Кондерского массива // Геохимия рудных элементов в базитах и гипербазитах. Критерии прогноза. Иркутск, 1990. С. 67–71.
11. Морозова А.В., Замятин Д.А., Главатских С.П. Хромистый глаголевит – типоморфный минерал платиноносных хромититов Нижнетагильского массива // Ежегодник-2012. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 160. 2013. С. 139–143.
12. Морозова А.В., Пушкарев Е.В. Хромистый форстерит из хром-платиновых руд Нижнетагильского массива // Вестн. УрО РМО. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. № 10. С. 65–70.
13. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов / И.Я. Некрасов, А.М. Ленников, Р.А. Октябрьский, Б.Л. Залищак, В.И. Сапин. М.: Наука, 1994. 381 с.
14. Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение Нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.
15. Хисина Н.Р., Русаков В.С., Клецев А.А. Лайхунит и Р-Т условия его образования // Геохимия. 1999. № 9. С. 994–999.
16. Цветков А.И., Еришова З.П., Матвеева Н.А. О синтезе силиката хрома, аналогичного оливину // Изв. АН СССР. 1964. Сер. геол. № 2. С. 3–14.
17. Чащухин И.В., Вотяков С.Л., Пушкарев Е.В. и др. Окситермобарометрия ультрамафитов Платиноносного пояса Урала // Геохимия. 2002. № 8. С. 846–863.
18. Arai S., Matsukage K. Petrology of a chromitite microprobe from Hess Deep, quatorial Pacific: A comparison between abyssal and alpine-type podiform chromitites // Lithos. 1998. V. 43. P. 1–14.
19. Finnigan G S., James M. Brenan J., Mungall J., McDonough W. F. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group minerals by local reduction // J. Petrol. 2008. V 49, № 9. P. 1647–1665.
20. Lehmann J. Diffusion between olivine and spinel: application to geothermometry // Earth Planet. Sci. Lett. 1983. V. 64. P. 123–138.

21. *Melcher F., Stumpfl E.F., Distler V.* Chromite deposits of the Kempirsai massif, Southern Urals, Kazakhstan // *Transact. Institute Mining Metallurgy. Sec. B. Applied Earth Science.* 1994. V. 103. P. 107–120.
22. *Moseley D.* Symplectic exsolution in olivine // *Am. Mineral.* 1984. V. 69, № 1–2. P. 139–153.
23. *Shiano P., Clocchiatti R., Lorand J-P. et al.* Primitive basaltic melts included in podiform chromitites from the Oman Ophiolite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 146, № 3–4. P. 489–497.