

УДК 549.731+548.734

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТОВ КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О ИХ ГЕНЕЗИСЕ

© 2003 г. С. А. Светов, А. Д. Фофанов, В. Ф. Смолькин, Е. В. Мошкина,
Е. А. Репникова, В. И. Кевлич

Представлено академиком Н.П.Юшкиным 25.06.2003 г.

Поступило 09.07.2003 г.

Наиболее информативными минералами для реконструкции *ТР*-параметров кристаллизации и условий дифференциации ультраосновных расплавов являются минералы группы шпинели $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ [1]. Общеизвестно также, что реальная структура и физические свойства шпинелей определяются условиями их образования (химическим составом расплава, температурой и давлением при кристаллизации и пр.) [2, 3].

Химический состав катионной подсистемы шпинелидов коррелирует с химизмом вмещающих пород (пикритов, коматитов) и чаще всего отвечает магноалюмохромитам. В ходе магматической дифференциации в шпинели увеличивается содержание железа и их состав изменяется от хромитов до феррохромитов и титаномагнетитов.

Хорошая сохранность шпинелидов при метаморфизме (сохранение реликтов кристаллов отмечается вплоть до амфиболитовой фации, при этом возникает замещение по каймам кристаллов шпинели поздним магнетитом с образованием зон промежуточного состава [4, 5]) является дополнительным аргументом в пользу использования их в качестве палеотермометров и барометров.

Поэтому поиск и отбор наиболее “информационных” структурных характеристик и физических свойств хромшпинелидов для реконструкции условий генезиса представляются актуальными. Задачами исследования являются выявление надежно фиксируемых различий в дифракционных картинах рассеяния рентгеновских лучей, получаемых от хромитов разных месторождений, и корректная интерпретация наблюдаемых эффек-

тов на основе модели реальной структуры, формируемой в ходе кристаллизации.

Под термином “реальная структура хромитов” подразумевается информация, включающая в себя данные о точечных дефектах кристаллической решетки, дефектах упаковки, размерах областей когерентного рассеяния, микроискажениях, составе катионов и их распределении по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям анионной подрешетки.

В качестве объектов исследования выбраны минералы группы шпинели из месторождений и рудопроявлений хромита Фенноскандии, расположенных в пределах Кольского полуострова (Мончеплутон, Падос), в Карелии (Бураковский массив) и Финляндии (Кеми), приуроченных к расслоенным интрузиям раннепротерозойского возраста (2.50–2.44 млрд. лет). Для сравнительного анализа использованы пробы хромитов из месторождения офиолитового типа – Кемпирсай.

Минералогическое изучение образцов (табл. 1) проводилось методами электронной и оптической микроскопии. Анализ морфологии зерен выполнялся на растровом электронном микроскопе РЭМ-20 (Институт геологии КарНЦ РАН). Концентрации элементов определялись на микрозонде “Cameca MS-46” (Геологический институт КНЦ РАН). Содержание хромита в рудах из различных месторождений варьирует в пределах от 40 до 98 об. %. В густовкрапленных рудах рудный хромит наблюдается в виде однородных, идиоморфных зерен и их агрегатов, сцементированных силикатным цементом (пироксенами или продуктами их изменения). Часть хромита заключена в оливин в виде пойкилитовых включений. В массивных рудах хромит образует сплошную массу с мозаичной текстурой, которая иногда содержит включения измененного оливина.

Для выделения мономинеральных фракций была разработана схема, учитывающая минеральный состав, размеры вкрапленности, основные технологические свойства хромитов, с учетом ранее применяемых методик [6, 7]. Рудопод-

Институт геологии Карельского научного центра
Российской Академии наук, Петрозаводск
Петрозаводский государственный университет
Геологический институт
Кольского научного центра
Российской Академии наук,
Апатиты Мурманской обл.

готовительные операции включали дробление и измельчение образцов до -0.16 мм с последующим обесшламливанием по классу -0.05 мм. Обогащение зернистой части проводили в тяжелых жидкостях (с плотностью 3.0 и 4.2 г/см) для удаления основных, породообразующих и акцессорных минералов в легкую фракцию, а хромита в тяжелую, которая обрабатывалась ультразвуком для обновления и интенсификации поверхности. Анализ рентгенограмм полученных монофракций показал, что пробы являются однофазными (картина рассеяния соответствует только хромитам, рефлексы других минеральных фаз отсутствуют).

В большинстве образцов зерна хромита имеют однородное строение, а в отдельных случаях (Падос) – зональное. Зональность объясняется процессами дифференциации магматического расплава, обусловленными уменьшением температуры кристаллизации фаз и увеличением относительной концентрации железа по отношению к хрому, и постмагматическими процессами серпентинизации, в результате которой часть железа перешла в трехвалентную форму, что обусловило новообразование магнетита и его нарастание на хромит. Содержание элементов в зональных зернах существенно различаются: их центральная часть, равновесная с первичным высокомагнезиальным расплавом, характеризуется высокими концентрациями Cr_2O_3 (max 53%), MgO (max 8%), Al_2O_3 (max 12%), ZnO (max 1.8%); краевые зоны обогащены FeO (max 65%), MnO (max 1.6%), NiO (max 0.45%), TiO_2 (max 0.59%) (табл. 2). Результаты измерений физических свойств свидетельствуют о существенной вариативности плотности, магнитной восприимчивости и электросопротивления. При этом наблюдается прямая корреляция плотности и объемного содержания хромита в руде, а величина магнитной восприимчивости связана с химическим составом шпинелидов (в частности, с магнетитом, слагающим каймы зональных зерен) [8].

Для оценки реальной структуры полученных монофракций хромитов применяли методы прикладного рентгеноструктурного анализа.

Определение периодов решетки хромитов (из положения дифракционных линий в области прецизионности рентгенограммы) позволило обнаружить, что в некоторых образцах имеет место деформация решетки вдоль телесной диагонали куба, что выражается в изменении расстояния между плотноупакованными слоями анионов по сравнению с расстояниями в идеальной кубической решетке [8]. Этот факт свидетельствует о различии в распределении катионов по шпинельным позициям плотнейшей упаковки ионов кислорода, что связано с условиями кристаллизации. Период элементарной ячейки хромитовых образцов варьирует в пределах $8.299\text{--}8.318$ Å, а для образцов, содержащих

Таблица 1. Минералогический состав образцов хромитовых руд

| № образца | Минералогический состав (об. %) |
|--------------|--|
| Ф-15/1 | Хромит – 74, хлорит розовый – 25, тремолит – 1, ед. з. актинолит, оливин, диопсид, эпидот |
| Кемп-4 | Хромит – 98–99, ед. з. хлорит, биотит, оливин, ром. пироксен, розовый гранат, актинолит-тремолит, уваровит, плагиоклаз, кварц |
| С-1585/132.6 | Хромит – 95, тремолит + розовый хлорит – 5%, ед. з. биотит, оливин, ром. пироксен |
| С-1508/50.8 | Хромит – 50, антигорит – 47, тремолит – 3, ед. з. хлорит, биотит, оливин, ром. пироксен, диопсид, кальцит |
| Бур-1 | Хромит – 85, мон. пироксен + ром. пироксен + серпентин + оливин – 15, ед. з. гранат, биотит, кальцит |
| М-36 | Хромит – 40, ром. пироксен + диопсид + оливин + актинолит + серпентин – 60, ед. з. титанит лейкоксенезированный, полевой шпат, тальк |
| К-132/1 | Хромит – 78, хлорит розовый – 22. |
| П-103.1/15 | Хромит – 93, хлорит + скаполит + мусковит + ром. пироксен – 7, ед. з. роговая обманка, турмалин |

Примечание. Ф-15/1 – густовкрапленная руда, карьер месторождения Кеми (Финляндия); Кемп-4 – массивная руда, карьер месторождения Кемпирсай (Казахстан); С-1585/132.6 и С-1508/50.8 – богатая полосчатая руда, центральная часть месторождения Сопча, Мончеплутон (Кольский п-ов), керн буровых скважин; Бур-1 – густовкрапленная руда, главный хромитовый горизонт Бураковского массива (Восточная Карелия), коренной выход; М-36 – нодулярный хромитит из зоны переслаивания бронзититов и гарцбургитов, гора Кумужья, Мончеплутон (Кольский п-ов), глыба; К-132/1 – жильная метаморфизованная руда, рудопроявление массива Падос, канава (Кольский п-ов); П-103.1/15 – массивная пластовая руда, рудопроявление массива Падос (Кольский п-ов), коренной выход. Ед. з. – единичные зерна.

магнетит, он составляет 8.390 Å, что близко к значению для магнетита [9, 10].

Для выяснения эффективности стандартного варианта полнопрофильного анализа (метода Ритвельда) получения информации о характеристиках реальной структуры природных хромшпинелидов проведено уточнение структурных параметров четырех образцов, наиболее сильно различающихся по магнитным и электрическим свойствам [8]. Расчеты проведены в предположении, что исследуемые образцы имеют пространственную группу $Fd3m$ и относятся к нормальным шпинелям. Значения периодов идентичности решетки различных образцов, определенные в процессе уточнения методом Ритвельда, хорошо согласуются с величинами, найденными в независимых

Таблица 2. Химический состав рудных хромитов по данным микронзондового анализа, мас. %

| № обр. | Зона | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | FeO | MnO | ZnO | NiO | TiO ₂ | Сумма | FeO* | Fe ₂ O ₃ * |
|--------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|------|------------------|-------|-------|----------------------------------|
| Ф-15/1 | | 48.61 | 15.12 | 10.98 | 20.35 | 0.26 | 0.02 | 0.04 | 0.47 | 96.11 | 16.51 | 3.84 |
| Кемп-4 | | 60.09 | 7.89 | 13.24 | 13.19 | 0.12 | | 0.13 | 0.1 | 94.76 | 11.26 | 1.93 |
| С-1585/132.6 | | 58.15 | 10.43 | 13.99 | 14.52 | 0.49 | | 0.17 | 0.11 | 97.85 | 11.13 | 3.39 |
| С-1508/50.8 | | 56.06 | 12.37 | 15.65 | 13.89 | 0.33 | | 0.17 | 0.22 | 98.68 | 9.44 | 4.45 |
| Бур-1а | | 54.77 | 8.36 | 10.48 | 22.05 | 0.64 | 0.2 | 0.24 | 1.22 | 97.95 | 16.84 | 5.21 |
| Бур-1б | | 55.14 | 7.96 | 10.51 | 22.23 | 0.59 | 0.16 | 0.24 | 1.18 | 98.01 | 16.80 | 5.43 |
| М-36 | | 51.87 | 7.36 | 12.79 | 25.88 | 0.02 | 0.09 | 0.12 | 0.57 | 98.72 | 13.77 | 12.11 |
| К-132/1а | Ц | 35.31 | 11.41 | 6.37 | 45.37 | 0.89 | | 0.07 | 0.16 | 99.58 | 23.59 | 21.78 |
| К-132/1а | К | 26.33 | 0.36 | 3.1 | 64.58 | 0.97 | | 0.32 | 0.14 | 95.8 | 25.61 | 38.96 |
| К-132/1б | Ц | 31.94 | 10.93 | 6.35 | 47.17 | 0.94 | | 0.05 | 0.18 | 97.56 | 22.92 | 24.24 |
| К-132/1б | К | 26.02 | 0.28 | 2.57 | 64.08 | 0.86 | | 0.45 | 0.3 | 94.57 | 26.13 | 37.95 |
| П-103.1/15а | Ц | 50.54 | 11.85 | 7.71 | 25.14 | 1.2 | 1.3 | 0.03 | 0.61 | 98.38 | 19.85 | 5.29 |
| П-103.1/15а | К | 40.61 | 0.25 | 3.17 | 53.17 | 1.33 | 0.49 | 0.4 | 0.51 | 99.92 | 26.04 | 27.13 |
| П-103.1/15б | Ц | 50.81 | 10.06 | 6.81 | 27.25 | 0.66 | 1.82 | 0.63 | 0.24 | 98.28 | 20.09 | 7.16 |
| П-103.1/15б | К | 22.86 | 0.24 | 3.14 | 64.59 | 0.42 | 0.5 | 0.42 | 0.59 | 92.74 | 24.97 | 39.61 |
| П-103.1/15в | Ц | 52.66 | 10.31 | 6.53 | 25.87 | 0.64 | 1.82 | 0.05 | 0.24 | 98.14 | 21.05 | 4.82 |
| П-103.1/15в | К | 42.24 | 0.43 | 3.85 | 48.62 | 1.61 | 0.53 | 0.27 | 0.48 | 98.02 | 24.15 | 24.47 |

Примечание. Ф-15/1 – хромит в густовкрапленной, мелкозернистой руде, цемент – хлоритовый серпентинит (среднее из семи анализов); Кемп-4 – хромит в массивной, крупнозернистой руде; С-1585/132.6 и С-1508/50.8 – хромит в прослойках массивной руды из полосчатых руд; Бур-1 – хромит в густовкрапленной, мелкозернистой руде, цемент – перидотит (а и б – разные части образца); М-36 – нодуль, обогащенный хромитом, в оливиновых бронзитах, сидеронитовая текстура; К-132/1 – сложнозональный хромит в массивной, жильной метаморфизованной руде, мелкозернистая текстура (а и б – разные части образца); П-103.1/15 – зональный хромит в массивной руде (а – нижняя, б – центральная и в – верхняя часть 8-сантиметрового пласта). FeO* и Fe₂O₃* – расчет на стехиометрический состав. Ф-15/1 – дополнительно содержит 0.14% CoO. Ц – центр зерна, К – краевая часть зерна. Образцы В.Ф. Смолькина, аналитики Я.А. Пахомовский, С.А. Ряженова (ГИ Кольского НЦ РАН).

экспериментах по прецизионному определению периодов решетки [8]. Значения кислородного параметра изменяются незначительно, и, следовательно, он малоинформативен для оценки катионного распределения в хромшпинелидах различного происхождения. Величины коэффициентов заполнения позиций в элементарной ячейке, значения которых в среднем характеризует наличие вакансий в соответствующих позициях элементарной ячейки кристаллической решетки, изменялись от образца к образцу в небольших пределах. Параметры, характеризующие среднеквадратичные смещения катионов и анионов из равновесных положений, находятся в пределах вариации их значений в литературных данных о синтетических шпинелях (в литературе нет сообщений об исследовании природных шпинелей методом Ритвельда) [8]. Природа среднеквадратичных смещений связана как с тепловыми колебаниями, так и со статическими смещениями, обусловленными деформацией решетки из-за присутствия дефектов.

Данные результаты показывают, что для повышения информативности (о реальной структуре) уточняемых методом Ритвельда параметров необходимо при расчете теоретической кривой распределения интенсивности рассеяния понизить симметрию

решетки. При этом необходимо учитывать, что в основе метода Ритвельда лежит кинематическое приближение теории рассеяния рентгеновских лучей, использующее в качестве модели поликристаллического объекта совокупность хаотически разориентированных кристаллитов с размерами областей когерентного рассеяния много меньше экстинкционной длины. В основе процедуры уточнения лежат формулы, которые не позволяют получить более детальную информацию об объекте. Форма линий в методе Ритвельда аппроксимируется функциями, параметры которых не связаны напрямую с реальным физическим состоянием кристаллитов поликристалла.

Из распределения интенсивности дифракционных линий [3] можно получить количественную информацию не только о размерах областей когерентного рассеяния (ОКР) и величинах микрорискажений, но и о дефектах упаковки, наличии и характере которых напрямую связаны с условиями образования кристаллов.

Анализ методом аппроксимации интегральной ширины интерференционных линий на рентгенограммах показывает, что почти для всех исследуемых образцов наблюдается одинаковый (в пределах погрешности эксперимента) наклон зависи-

мости $\beta \cos \vartheta = f(\sin \vartheta)$ в направлениях [100] и [311], а также [111] и [211]. Здесь β – физическое уширение интерференционных пиков, ϑ – их угол рассеяния. На рис. 1 для примера приведена данная зависимость для образца К-132/1 (центр), которая свидетельствует о почти одинаковом вкладе в физическое уширение (β) микроискажений решетки ($\Delta a/a \sim 0.001-0.003$). Размер ОКР в различных направлениях варьирует в пределах 300–600 Å. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о вкладе в величину интегральной ширины интерференционных линий ростовых дислокаций и дефектов упаковки, содержание которых различно в центре и кайме зональных зерен хромитов.

Анализ рентгенограмм мелких монокристаллов (~0.2–1 мм) хромитов, извлеченных из образцов минералов, показал возможность определения величины малоугловых границ, существующих внутри мозаичного кристалла. Так, на эпиграмме от идиоморфного монокристалла хромита (Бураковский массив) наблюдается раздвоенность некоторых рефлексов, что свидетельствует о мозаичности кристаллов. Характер расщепления пятен на эпиграмме свидетельствует о том, что блоки мозаики повернуты друг относительно друга на малый угол за счет искривления или скручивания кристаллов. Последнее может происходить вследствие напряжений, возникающих в процессе роста кристалла [11]. Средний угол разориентировки составляет ~44" ($2.2 \cdot 10^{-4}$ рад). На эпиграмме от ксеноморфного монокристалла такого размытия рефлексов не обнаружено, что свидетельствует о меньшей концентрации дефектов и большей степени совершенства монокристаллов.

Итак, в данной работе найдены надежно фиксируемые различия в дифракционных картинах рассеяния рентгеновских лучей, получаемых от хромитов разного генезиса.

Корректная интерпретация наблюдаемых эффектов на основе моделей реальной структуры позволит оценить условия кристаллизации хромитов.

Однако необходимо отметить, что установление взаимосвязи реальной структуры хромшпинелидов, состава катионов и их распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям анионной подрешетки с термодинамическими условиями кристаллизации требует проведения компьютерного моделирования конкретных особенностей реальной структуры исследуемых объектов на микрокристаллическом уровне и степени отклонения ее от идеальной кристаллической решетки шпинели. Необходимы расчеты для кластеров атомов конкретных составов при температурах и давлениях, соответствующих предполагаемым условиям кристаллизации данных минералов. Сопоставление структурных характеристик сформированных кластеров с параметрами реальной структуры хромшпинелидов, определенными в рентгенографиче-

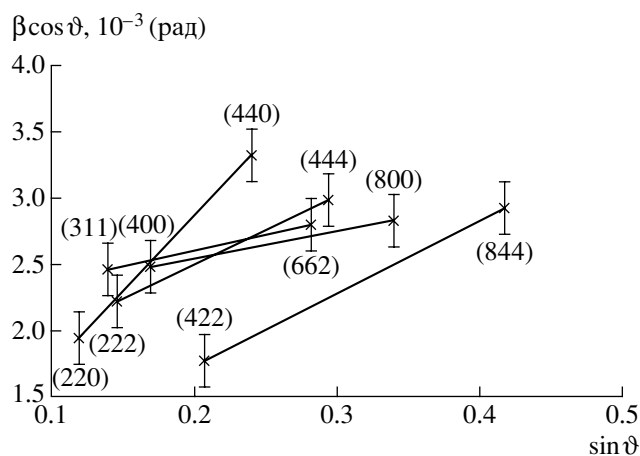


Рис. 1. График зависимости $\beta \cos \vartheta = f(\sin \vartheta)$ для образца К-132/1 (центр).

ском эксперименте, позволит оценить энергетическую предпочтительность наблюдаемых в реальных объектах структурных состояний исследуемых минералов.

Авторы выражают глубокую благодарность Е.А. Никитиной (Петрозаводский государственный университет) за помощь в проведении рентгенографических экспериментов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты 01–05–64228, 02–05–06207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др. Шпинелиды мантийных пород. Киев: Наук. думка, 1989. 212 с.
2. Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. и др. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. 244 с.
3. Фадеева В.И. Реальная структура оксидных фаз типа шпинели и корунда. Автореф. дис. д-ра. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МГУ, 1983. 42 с.
4. Irvine T.N. // Can. J. Earth Sci. 1965. V. 2. P. 648–672.
5. Irvine T.N. // Can. J. Earth Sci. 1967. V. 4. P. 71–103.
6. Чантурия В.А. // Вестн. ОГГГН РАН. 1998. № 4 (6). С. 39–62.
7. Курочкин М.Г. Обогащение хромитовых руд. Новосибирск: Наука, 1998.
8. Фофанов А.Д., Светов С.А., Кевлич В.И. и др. Электронный журнал "Исследовано в России". 2002. Т. 51. С. 555–565. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/051.pdf>
9. Fleet M.E. // Acta cryst. 1981. V. B37. P. 917–920.
10. Fleet M.E. // J. Can. Cer. Soc. 1982. V. 51. P. 13–15.
11. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 572 с.