

Реальная структура хромшпинели (предварительные результаты рентгеноструктурного анализа)

Фофанов А.Д. (afofanov@psu.karelia.ru) (1),
Светов С.А. (ssvetov@krc.karelia.ru) (2),
Смолькин В.Ф. (3), Кевлич В.И. (2), Мошкина Е.В. (1)

(1) Петрозаводский Государственный университет

(2) Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

(3) Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ грант: 01-05-64228.

Objects of research are minerals of the group of spinels from Precambrian magmatic complexes of Fennoscandia with picritic and komatiitic composition. In a preparatory stage of work the TP-parameters of magmagenation of primitive melts were designed, the crystallization trend was appreciated. Lattice parameters were obtained using positions of the most intense spinel peaks in the precise region of X-ray patterns. Lattice parameters of the samples correlate with chemical composition and physical properties. The refinement of crystal parameters were made using Rietveld full-profile method, proceeding on the assumption of the cubic $Fd\bar{3}m$ space group of symmetry. For the first time the oxygen positional parameter, distribution of cations in the crystallographic positions and three isotropic temperature factors were refined by Rietveld method for this natural chromium spinels. Analysis of the theoretical and experimental X-ray diffraction data indicates that it's more convenient to use hexagonal space group to describe the real structure.

Введение

Химические и физические свойства минералов группы шпинели $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$ заключают в себе важную информацию, необходимую для реконструкции геохимической характеристики мантийных источников расплавов, РТ-режима в ходе магмагенерации [1-4] и условий дифференциации первичных расплавов [5]. Они используются и в качестве палеотектонических индикаторов [6]. Шпинелиды являются наиболее распространенным акцессорным минералом высокомагнезиальных ультраосновных и основных пород как интрузивного, так и вулканогенного происхождения, часто образуют рудные скопления в офиолитовых телах или расслоенных интрузиях.

К настоящему времени накоплен обширный материал по минералогии акцессорных и рудных шпинелидов. Установлено, что их состав хорошо коррелируется с составом вмещающих пород. Так в ультраосновных породах офиолитовой ассоциации шпинелиды представлены преимущественно магно-алюмо-хромитом с широкими вариациями соотношения Cr и Al. В породах расслоенных интрузий тренды дифференциации имеют более сложный характер. Ранний акцессорный шпинелид в ультраосновных породах отвечает алюмохромиту, а более поздний рудный хромит – магно-алюмо-хромиту. По мере перехода к основным породам увеличивается содержание в шпинелидах железа и их состав меняется от хромита до феррихромита и титаномагнетита. Уникальными образованиями являются акцессорные шпинелиды субщелочных ферропикритовых ассоциаций, представленные фазами ряда хромит-ульвошпинель [7].

Характерным для шпинелидов является относительная устойчивость при региональных метаморфических процессах, с сохранением реликтов даже в условиях амфиболитовой фации. В процессах метаморфизма в большинстве случаев происходит замещение первичных шпинелидов поздним магнетитом с образованием зон

промежуточного состава в результате процессов диффузии.

Все выше перечисленное обуславливает постоянный интерес петрологов к изучению акцессорных и рудных шпинелидов.

Помимо этого, исследование взаимосвязи структурных и физических свойств природных шпинелидов, и в частности хромитов, дает уникальную информацию для прогнозирования изменения технологических свойств хромитовых руд в зависимости от условий их образования, что несомненно позволит более корректно разрабатывать схемы обогащения [8]. Следует отметить и широкое использование в радиоэлектронной промышленности синтетических аналогов природных шпинелидов – ферритов, синтезируемых с целью получения композитных материалов с заданными физическими свойствами [9, 10].

Образцы и методика эксперимента

В основе работы лежит комплексное исследование коллекции авторских образцов руд и монофракций хромитов из следующих объектов: Сопчеозерское месторождение Дунитового блока Мончеплутона; рудопоявления пластовых и жильных руд расслоенного серпентинит-дунит-бронзититового массива Падос; месторождение Кеми, расположенное в нижней части расслоенного массива; главный хромитовый горизонт, залегающий в центральной части разреза Бураковского массива; месторождение Кемпирсай, приуроченное к офиолитовому комплексу серпентинитов, дунитов и гарцбургитов. Образцы руд были отобраны из керна буровых скважин или карьеров.

На первом этапе были выполнены минералогические исследования морфологии и состава хромита в образцах и препаратах. Главной задачей второго этапа являлась характеристика «реальной структуры» природных хромитов (что включает данные о точечных дефектах кристаллической решетки, дефектах упаковки, размерах областей когерентного рассеяния, микроискажениях первого и второго рода), состава катионов, их распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям анионной подрешетки и установление взаимосвязи с термодинамическими условиями кристаллизации.

Необходимо отметить, что порошковые образцы хромитов сложны для рентгенографических исследований реальной структуры. Согласно кинематической теории рассеяния влияние дефектов кристаллической решетки на картину рассеяния рентгеновских лучей дает меньший эффект по сравнению с дифракционной картиной, формирующейся при взаимодействии излучения с идеальным кристаллом. Одной из задач исследования является поиск надежно фиксируемых различий в дифракционных картинах рассеяния, получаемых от хромитов различного генезиса, и корректная интерпретация наблюдаемых эффектов на основе моделей реальной структуры, формируемой в ходе кристаллизации.

Методика выделения монофракций и определения физических свойств.

Исследования физических и структурных свойств хромитов предопределяет необходимость выделения мономинеральных фракций. В этой связи проводилось минералогическое изучение образцов методами электронной и оптической микроскопии. Структурный анализ выполнялся на электронном микроскопе «РЭМ – 20» (Институт Геологии КарНЦ РАН), концентрации элементов определялись на микрозонде Cameca MS-46 (Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты).

Измерения плотности проводились методом гидростатического взвешивания, а магнитной восприимчивости в образцах - на каппометре КТ-5 [11]. Разработка схемы выделения мономинеральных фракций проведена с учетом минерального состава (табл. 1), размеров вкрапленности, основных технологических свойств хромитов и методик [12, 13].

Рудоподготовительные операции включали измельчение образцов до – 0.16 мм с обесшламливанием по классу минус 0.05 мм. Обогащение зернистой части проводилось в тяжелых жидкостях с плотностью 3.0 г/см и 4.2 г/см для удаления породообразующих и

аксессуарных минералов в легкую фракцию, а хромита в тяжелую, которая обрабатывалась ультразвуком для обновления и интенсификации поверхности.

Магнитная сепарация в слабых и сильных магнитных полях позволила выявить в монофракциях разновидности хромитов и магнетита с различными свойствами. Измерение магнитной восприимчивости мономинеральных фракций минералов проводилось на капнометре ИМВ – 2, а электрического сопротивления тераомметром Еб-13А двухэлектродным методом. Условия измерения учитывали размерность частиц, постоянство уплотнения и веса, что позволяет получать (табл. 3) устойчивые результаты измерений.

Методика рентгенографирования порошковых проб. Рентгеноструктурные исследования проводились на кафедре физики твердого тела в ПетрГУ (г. Петрозаводск) на автоматических дифрактометрах ДРОН-4.07 и ДРОН-3.0. Перед проведением рентгеноструктурных исследований пробы подверглись размельчению в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Дисперсность порошка контролировалась по рентгенограммам, полученным фотометодом в камере КРОС-1. Порошки перетирались до тех пор, пока линии на рентгенограммах не стали сплошными. Полученный порошок накладывался в стандартную кювету, смазанную раствором клея БФ в спирте. После выравнивания поверхности препарата (без прессования во избежание текстурирования) и высушивания объекты были готовы к съемке. При всех вариантах рентгенографирования порошковые пробы вращались вокруг нормали к их поверхности.

Для определения периодов элементарных ячеек исследуемых минералов проводилось рентгенографирование препаратов на автоматизированной установке ДРОН-4.07 в медном монохроматизированном излучении в интервале углов 2θ области прецизионности: $70 - 150^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем набора импульсов в каждой точке 15с. Из рентгенограммы были рассчитаны положения центров тяжести дифракционных линий. Периоды элементарных ячеек рассчитывались МНК по десяти самым интенсивным линиям хромита, зарегистрированным в вышеуказанном интервале углов 2θ .

Для уточнения структурных характеристик минералов проводилось рентгенографирование на автоматизированной установке ДРОН-3.0 с использованием MoK_α излучения ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Применение излучения с более короткой длиной волны приводит к тому, что дифракционные линии на рентгенограмме смещаются в сторону меньших углов 2θ и в область исследования попадает большее количество дифракционных профилей, участвующих в процедуре уточнения структуры. Проблема перекрытия дифракционных пиков не существенна, так как хромит обладает структурой с высокой степенью симметрии, поэтому на рентгенограмме перекрывается относительно небольшое число пиков. Рентгенографирование препаратов производилось в интервале углов 2θ : $5^\circ - 78^\circ$. Регистрация интенсивностей отдельных пиков происходила с шагом $0,02^\circ$ по углу 2θ , область фона сканировалась с шагом $0,1^\circ$. Было произведено по два последовательных сканирования каждого препарата, чтобы исключить систематическую погрешность в интенсивности первичного пучка рентгеновских лучей и возможные флуктуации интенсивности.

Обработка результатов рентгенографического эксперимента проводилась с использованием пакетов программ КОМФИЗ (НПО «Буревестник»), X-RAY (КФТТ ПетрГУ). Для реализации процедуры полнопрофильного анализа использовалась программа PDR, разработанная А.Б.Товбисом (ИК РАН).

Обсуждение результатов

Минералогический состав образцов хромитовых руд и их физические свойства.

Минералогический состав исследуемых образцов руд приведен в табл. 1. Анализ показывает, что содержание хромита в рудах из различных месторождений варьирует в

пределах от 40 до 98 объем. %. 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.

Таблица 1. Минералогический состав образцов хромитовых руд

№ образца	Минералогический состав (в объем. %)
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, ромб.пироксен, розовый гранат, актинолит- тремолит, уваровит, плагиоклаз, кварц.
С- 1585/132.6	Хромит – 95, тремолит + розовый хлорит – 5%, и ед.з. биотит, оливин, ромб. пироксен.
С- 1508/50.8	Хромит – 50, антигорит –47, тремолит – 3, ед.з. хлорит, биотит, оливин, ромб. пироксен, диопсид, кальцит.
Бур- 1	Хромит – 85, мон. пироксен + ромб.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 + ромб. 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, г. 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. Номера проб идентичны в табл. 1- 6.

Результаты измерений физических свойств (**табл. 2.**) свидетельствуют о существенной вариабельности плотности и магнитной восприимчивости в пределах одной пробы. При этом наблюдается прямая корреляция плотности и объемного содержания хромита в руде, а величина магнитной восприимчивости связана с химическими свойствами шпинелидов (в частности с магнетитом, слагающим внешние каймы зональных зерен).

Таблица 2. Плотность и магнитная восприимчивость образцов хромитовых руд (руда в целом)

Свойства	Ф- 15/1	Кемп- 4	С- 1585/132.6	С- 1508/50.8	Бур- 1	М- 36	К- 132/1	П- 103.1/15
Содержание хромита, %	74	100	95	50	85	40	78	93
Плотность г/см ³	3,74	4,33	4,24	3,63	3,73	3,62	4,02	4,44
Магнитная восприимчивость ($\chi \times 10^{-9}$)	0,45	4,16	0,52	0,79	0,47	0,67	239	442

Таблица. 3. Магнитная восприимчивость и электрическое сопротивление концентрата хромита из руд

№ образца	Магнитная восприимчивость ($\chi \times 10^{-6}$)	Электрическое сопротивление (Ом)
Ф- 15/1	66	$1,85 \times 10^9$
Кемп- 4	400	$4,6 \times 10^9$
С- 1585/132.6	87	$5,2 \times 10^9$
С- 1508/50.8	180	$7,8 \times 10^9$
Бур- 1	93	$3,0 \times 10^9$
М- 36	58	$1,75 \times 10^9$
К- 132/1*	31000	$4,5 \times 10^6$
К- 132/1*	29000	$4,5 \times 10^6$
П- 103.1/15*	5300	$10,0 \times 10^7$
П- 103.1/15*	5000	$5,1 \times 10^7$

Примечание: размер частиц хромита в монофракции – 0,1 мм.

* Из образцов К-132/1 и П-103.1/15 выделено две монофракции хромита с различными физическими свойствами.

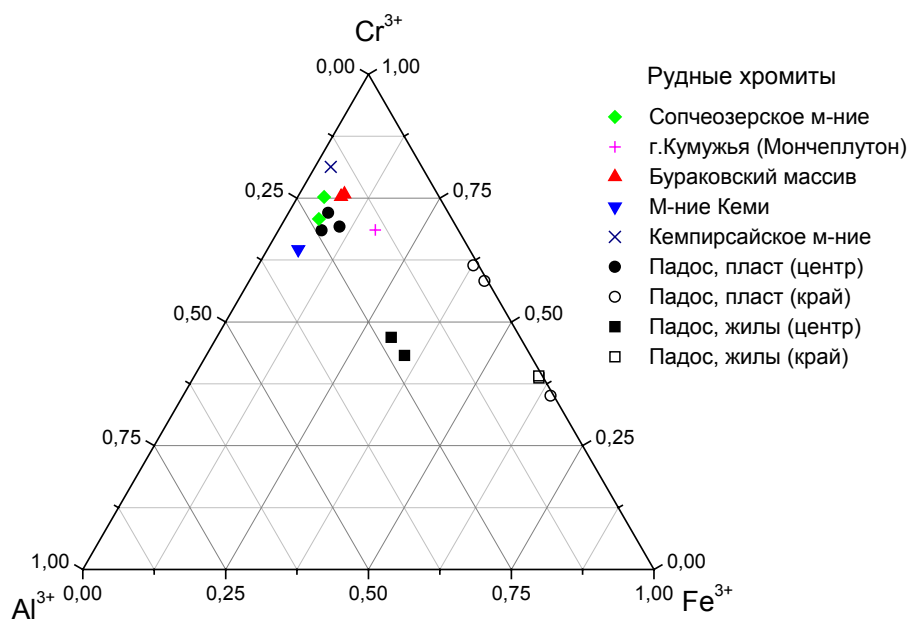
Химический состав рудных хромитов. Химический состав хромитов был изучен микронзондовым анализом, результаты которого представлены в **табл. 4**. В большинстве случаев зерна хромита имеют однородное строение, в отдельных случаях (Падос) – зональное. Содержание элементов в зональных зернах существенно различаются: их центральная часть, равновесная с первичным 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 %). Зональность обусловлено двумя причинами: а) процессами дифференциации магматического расплава, обусловленные уменьшением температуры кристаллизации фаз и увеличением относительной концентрации железа по отношению к хрому (пластовые руды Падос, обр. П-103.1/15); б) постмагматическими процессами серпентинизации, в результате которой часть железа перешла в трехвалентную форму, что обусловило новообразование магнетита и его нарастание на хромит (жильные руды Падос, обр. К-132/1).

На основе результатов пересчета анализов рудного хромита на стехиометрический состав построена классификационная диаграмма (**рис. 1**). Наиболее хромистые рудные хромиты, занимающие на диаграмме крайне левое положение и отвечающие магно-алюмо-хромиту и алюмо-магно-хромиту, являются неоднородными по составу и, прежде всего, по соотношению как трехвалентных, так и двухвалентных катионов. Максимальное содержание Cr^{3+} устанавливается в хромите месторождения Кемпирсай при резком преобладании Mg^{2+} над Al^{3+} , относительно пониженное – в хромите месторождения Кеми при близком соотношении Mg^{2+} и Al^{3+} . В жильных рудах Падос состав рудного минерала, занимающего центральную часть диаграммы, отвечает промежуточной разновидности между хромитом и магнетитом. Для него установлено пониженное содержание Cr^{3+} при небольшом преобладании Al^{3+} над Mg^{2+} . Состав внешней каймы зональных кристаллов также неоднороден и характеризуется различным содержанием Fe^{3+} или соотношением $\text{Cr}/\text{Cr}+\text{Al}$ и $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}$ (**табл.4**). Содержание катионов Ti , Mn , Ni , Co и Zn не превышает 0,04 формульных количеств во всех анализах.

Таблица 4. Химический состав рудных хромитов (в мас. %), по данным микрозондового анализа.

№ образца	зона	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	ZnO	NiO	TiO ₂	Сумма	FeO*	Fe ₂ O ₃ *	Cr/ Cr+Al	Mg/ Mg+ Fe ²⁺
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	0,68	0,54
Кемп-4		60,09	7,89	13,24	13,19	0,12		0,13	0,1	94,76	11,26	1,93	0,84	0,68
С-1585/132.6		58,15	10,43	13,99	14,52	0,49		0,17	0,11	97,85	11,13	3,39	0,79	0,69
С-1508/50.8		56,06	12,37	15,65	13,89	0,33		0,17	0,22	98,68	9,44	4,45	0,75	0,75
Бур-1а		54,77	8,36	10,48	22,05	0,64	0,2	0,24	1,22	97,95	16,84	5,21	0,81	0,53
Бур-1б		55,14	7,96	10,51	22,23	0,59	0,16	0,24	1,18	98,01	16,80	5,43	0,82	0,53
М-36		51,87	7,36	12,79	25,88	0,02	0,09	0,12	0,57	98,72	13,77	12,11	0,83	0,62
К-132/1а	Ц	35,31	11,41	6,37	45,37	0,89		0,07	0,16	99,58	23,59	21,78	0,67	0,32
К-132/1а	К	26,33	0,36	3,1	64,58	0,97		0,32	0,14	95,8	25,61	38,96	0,98	0,18
К-132/1б	Ц	31,94	10,93	6,35	47,17	0,94		0,05	0,18	97,56	22,92	24,24	0,66	0,33
К-132/1б	К	26,02	0,28	2,57	64,08	0,86		0,45	0,3	94,57	26,13	37,95	0,98	0,15
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	0,74	0,41
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	0,99	0,18
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	0,77	0,38
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	0,98	0,18
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	0,77	0,36
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	0,99	0,22

Примечание: Ф-15/1 – хромит в густовкрапленной, мелкозернистой руде, цемент – хлоритовый серпентинит (среднее из 7 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 бронзититах, сидеронитовая текстура; К-132/1 – сложнзональный 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-см пласта). FeO* и Fe₂O₃* – расчет на стехиометрический состав. Ф-15/1 – дополнительно содержит 0.14% СоО. Образцы В.Ф.Смолякина, аналитики: Я.А. Пахомовский, С.А. Ряженова (ГИ Кольского НЦ РАН).

**Рис. 1.** Состав рудных хромитов на диаграмме Павлова.

Результаты прецизионного определения периодов решетки. Расчет периодов идентичности кристаллической решетки хромитов проводился МНК по положениям центров тяжести отражений, находящихся в области прецизионности, в двух вариантах:

- а) для стандартной кубической элементарной ячейки шпинели;
- б) для гексагональной элементарной ячейки.

Общеизвестно, что выбор элементарных ячеек решетки кристалла неоднозначен и все пространство кристалла может быть заполнено идентично трансляциями разных ячеек. Так, например, кристалл, описываемый ГЦК ячейкой, может быть описан и в гексагональных, и в ромбоэдрических осях. Причем в ромбоэдрических осях элементарная ячейка будет примитивной – содержащей один атом на ячейку, вместо 4-х в ГЦК ячейке.

Цель такого расчета – попытаться обнаружить возможное понижение симметрии кристаллической решетки хромитов из-за многокомпонентности катионной подсистемы исследуемых образцов и упорядочения (так же ожидаемого) дефектов решетки (**табл. 5**).

Таблица 5. Погрешность в определении периодов решетки $\Delta a = \Delta c = \pm 0.001$ А. $\Delta 2\theta^\circ = \Sigma |2\theta_{\text{экс}} - 2\theta_{\text{выч.}}|/n$, где $2\theta_{\text{выч.}}$ - угол отражения, вычисленный по найденным МНК периодам решетки. Эта величина количественно характеризует степень соответствия вычисленных углов рассеяния экспериментальным.

Параметры	К-132/1 К	К-132/1 Ц	П-103.1/15 К	П-103.1/15 Ц	С-1585/132.6	С-1508/50.8	Кемп-4
$a_{\text{куб}}$, А	8.391	8.318	8.390	8.315	8.3059	8.2991	8.3116
$\Delta 2\theta^\circ_{\text{куб}}$	0.01	0.012	0.02	0.024	0.017	0.009	0.014
$a_{\text{гекс}}$, А	5.933	5.882	5.935	5.881	5.8729	5.8678	5.8765
$c_{\text{гекс}}$, А	14.537	14.401	14.528	14.388	14.3864	14.381	14.405
$\Delta 2\theta^\circ_{\text{гекс}}$	0.003	0.006	0.006	0.007	0.012	0.006	0.002
$a = \sqrt{2}a_{\text{гекс}}$	8.391	8.319	8.393	8.317	8.3055	8.2983	8.3106
$a = c_{\text{гекс}}/\sqrt{3}$	8.393	8.314	8.388	8.307	8.3059	8.3029	8.3165

Как следует из анализа данных **табл. 5**, периоды кубической элементарной ячейки «магнитных» образцов совпадают в пределах погрешности эксперимента. Значения для «немагнитных» образцов также достаточно близки. Результаты расчета периодов идентичности в «гексагональных осях» демонстрируют заметное различие не только между «магнитными» и «немагнитными» образцами. Необходимо отметить, что в последнем случае средняя (по всем использованным при расчете периодов отражениям) разность между экспериментальными значениями углов рассеяния и значениями, вычисленными по найденным периодам идентичности, примерно в 3 раза меньше, чем в случае кубической решетки хромитов. То есть, описание структуры данных образцов в терминах гексагональной элементарной ячейки предпочтительнее, оно более информативно и дает лучшее согласие результатов расчета с экспериментом.

Реальное понижение симметрии решетки наглядно видно в последних двух строчках **табл. 5**, где приведены пересчитанные из гексагональных периодов «кубические» периоды. Если значение a , вычисленное из $a_{\text{гекс}}$ практически совпадает с $a_{\text{куб}}$, то значение, вычисленное из $c_{\text{гекс}}$, заметно отличается от $a_{\text{куб}}$. Таким образом, «немагнитные» образцы имеют деформацию сжатия вдоль телесной диагонали куба – расстояния между плотноупакованными слоями анионов меньше по сравнению с расстояниями в идеальной кубической решетке.

В тоже время, данные для образцов С-1585, С-1508, характеризующие богатые полосчатые руды Сопчеозерского месторождения (**табл. 5**) свидетельствуют о том, что в них практически отсутствует деформация такого рода. В образце Кемп-4 (месторождение Кемперсай) также наблюдается небольшое отклонение от кубической симметрии,

причем, в отличие от образцов хромитов из массива Падос имеет место деформация растяжения вдоль телесной диагонали куба.

По всей вероятности эти деформации решетки обусловлены реальным содержанием катионов, особенностями реальной структуры хромитов, которые непосредственно связаны с условиями их кристаллизации. Более детально оценить роль перечисленных факторов можно будет только после проведения компьютерных экспериментов по моделированию равновесной реальной структуры хромитов.

Результаты анализа интегральной ширины дифракционных линий.

На **рис. 2, 3** представлены зависимости интегральной полуширины дифракционных линий, полученных на CuK_α -излучении, проб К-132/1 НМ и К-132/1 М=70 от $\cos\theta$ и $\text{tg}\theta$ соответственно. Так как эксперимент проводился на одной и той же установке и в идентичных условиях, то, даже не вычитая аппаратное уширение, можно судить о различии в структурном состоянии «магнитной и немагнитной» фазы. Видно, что отражения от «немагнитной» пробы имеют большую ширину по сравнению с «магнитной» пробой, что свидетельствует о большей искаженности решетки минерала в пробе К-132/1 НМ. Если бы уширение дифракционных линий было обусловлено только размерами равноосных областей когерентного рассеяния, то зависимость $H = f(\cos\theta)$ для разных отражений на **рис. 2** была бы линейной. Аналогично и в другом предельном случае, когда уширение обусловлено только изотропными микроискажениями второго рода, – зависимость $H = f(\text{tg}\theta)$ для разных отражений на **рис. 3** тоже была бы линейной. В любом реальном объекте уширение интерференционных максимумов обусловлено совместным действием, как размеров ОКР и микроискажений второго рода, так и рядом других причин (дефектами упаковки, дислокациями и т.д. [14] и требует специального исследования.

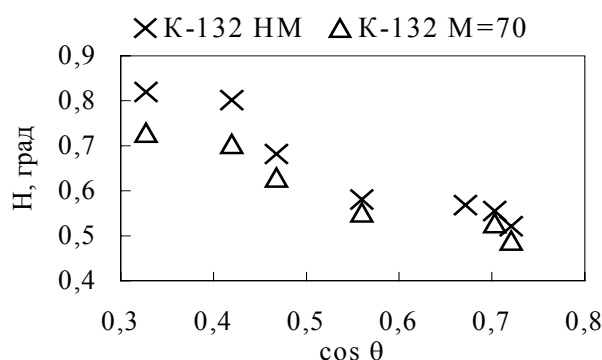


Рис 2. Образцы К-132/1. Зависимость интегральной полуширины дифракционных линий от $\cos\theta$. НМ – немагнитный, М=70 – магнитный.

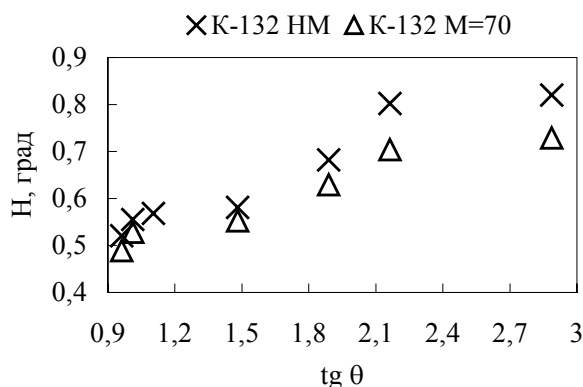
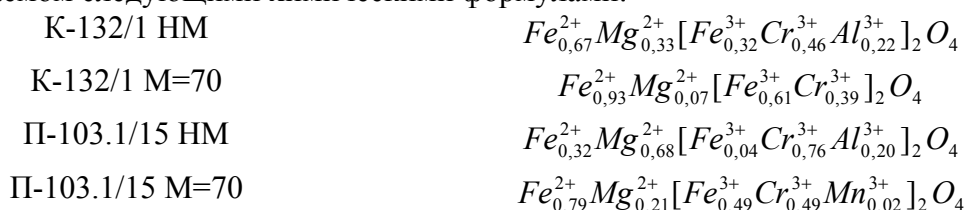


Рис 3. Образцы К-132/1. Зависимость интегральной полуширины дифракционных линий от $\text{tg}\theta$. НМ – немагнитный, М=70 – магнитный.

Оценка размеров ОКР и микроискажений второго рода методом аппроксимации [15] по нескольким парам отражений (с учетом аппаратного уширения рефлексов по рентгенограмме эталонного образца корунда) для вышеуказанных образцов показала, что области когерентного рассеяния неравноосны, а микроискажения анизотропны, как в «магнитных», так и «немагнитных» образцах.

Результаты уточнения структуры хромитов методом Ритвельда. Анализ литературных данных показал, что структура природных хромитов методом Ритвельда еще не уточнялась. Известны лишь несколько работ [16–18], в которых такого рода уточнение проведено для синтетических шпинелидов.

Полнопрофильный анализ рентгенограмм «магнитных» и «немагнитных» проб проводился в предположении о нормальном распределении катионов по шпинельным позициям кубической элементарной ячейки (пространственная группа $Fd3m$), описываемом следующими химическими формулами:



которые получены из данных **табл. 5** усреднением основных компонент.

Сопоставление данных **табл. 6** с литературными для синтетических шпинелей [16–18] показывает, что они находятся в качественном согласии. Сравнение структурных параметров, полученных в результате полнопрофильного анализа рентгенограмм, для «магнитных» и «немагнитных» образцов (**табл. 6**) показывает, что структурное состояние «магнитных» проб хромитов заметно отличается от структурного состояния «немагнитных» проб. В тоже время, значения параметров, как «магнитных», так и «немагнитных» проб хромитов из различных типов руд месторождения Падос коррелируют друг с другом. При этом есть выходящее за пределы погрешности метода различие в значениях параметров и между пробами хромитов из разных мест рудопроявления. Более детальное обсуждение этих различий по приведенным данным пока нецелесообразно. Это будет сделано по завершении расчетов методом Ритвельда для всех остальных исследованных экспериментально в данной работе объектов.

Таблица 6. Значения структурных параметров, полученных уточнением методом полнопрофильного анализа рентгенограмм (MoK_{α} -излучение) для немагнитных и магнитных частей зональных зерен хромшпинели.

параметры	К-132/1 (М)	К-132/1 (НМ)	П-103.1/15 (М)	П-103.1/15 (НМ)
a (Å)	8,3909	8,3182	8,3857	8,3151
U	0,3844	0,3869	0,3846	0,3872
V _{тетра}	0,422	0,503	0,345	0,463
V _{окта}	0,507	0,607	0,521	0,673
V _о	0,491	0,399	0,534	0,476
R _{пр} , %	6,5	6,3	5,9	6,2
R _{стр} , %	2,9	3,2	3,1	3,3

Примечание: НМ – немагнитная и М – магнитная фракции, соответствующие центральному и краевым частям зональных зерен хромшпинели.

Необходимо отметить, что значения периодов кристаллической решетки, уточненные методом Ритвельда, (**табл. 6**) хорошо совпадают с результатами независимого специального эксперимента по прецизионному определению периодов решетки (**табл. 5**).

Таким образом, использование метода полнопрофильного анализа дает возможность обнаружить различие в структурном состоянии природных хромитов.

Однако 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 «индивидуальным» состоянием кристаллитов поликристалла. Информация, содержащаяся в параметрах, определенных методом Ритвельда, является «средней» по облучаемому в процессе рентгенографического эксперимента объему образца.

Выводы

1. Разработанная схема выделения монофракций хромитов из руд позволяет получить чистый мономинеральный концентрат, что подтверждено методами рентгеноструктурного анализа.
2. Сравнительный анализ свидетельствует о значительной вариабельности основных физических свойств хромитов в пределах отдельных рудопроявлений и месторождений.
3. Результаты микронзондового анализа состава хромитов показывают существенную вариацию концентраций катионов, которую можно связать с параметрами модели их реальной структуры.
4. Прецизионное определение периодов решетки хромитов позволило обнаружить деформацию решетки «в среднем по облучаемому объему пробы» в направлении телесной диагонали кубической элементарной ячейки и свидетельствует о различии в распределении катионов по шпинельным позициям плотнейшей упаковки ионов кислорода, что может быть связано с условиями кристаллизации.
5. Предварительный анализ методом аппроксимации интегральной ширины интерференционных линий на рентгенограммах «магнитных» и «немагнитных» проб хромитов показал, что из анализа формы линий можно получить количественную информацию не только о размерах областей когерентного рассеяния, но и дефектах решетки, наличие и характер которых напрямую связан с условиями образования кристаллов.
6. Использование метода полнопрофильного анализа дает возможность обнаружить различие в структурном состоянии природных хромитов, «усредненное по облучаемому объему образца».

Авторы выражают глубокую благодарность Е.А. Репниковой и Е.А. Никитиной (Кафедра физики твердого тела, ПетрГУ) за конструктивные замечания в ходе обсуждения методики эксперимента, интерпретации результатов и помощь в проведении рентгенографических экспериментов, а С.А.Светов - Фонду содействия отечественной науки.

Список литературы

1. Irvine T.N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. 1. Theory // *Can. J. Earth Sci.*, 1965, V. 2. P. 648-672.
2. Irvine T.N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. 2. Petrologic applications // *Can. J. Earth Sci.*, 1967, V. 4. P. 71-103.
3. Roeder P.L., Reynolds I. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts // *J. Petrol.*, 1991, V.32. P. 909-934.
4. Paktunc A.D., Cabri L.J. A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel // *Lithos*, 1995, V. 35. P. 261-282.
5. Kamenetsky V. Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and implications for parental melts of MORB from FAMOUS area // *Earth Planet. Science Lett.*, 1996, V.142. P. 479-486.

6. Kepezhinskas P.K., Taylor R.N., Tanaka H. Geochemistry of plutonic spinels from the North Kamchatka Arc: Comparison with spinels from other tectonic settings. // *Mineral. Mag.*, 1993, V. 57. P. 575-589.
7. Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита // СПб.: Недра, 1992. 272с.
8. Barsky L.A., Kevlich V.I. Estimating the amentality of Karelia Chromite ore to beneficiation with the aid of monomineral fractions // *Geologic-technological assessment of ore minerals. Samples and deposits*, Mechanobr, Leningrad, 1990. P. 81-84.
9. Ko Y. C., Chan C. F. Effect of spinel content on hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range $1000 \pm 1500^\circ\text{C}$ // *J. European Ceramic Society*, 1999, V. 19. P. 2633-2639.
10. Sohma M., Kawaguchi K., Oosawa Y., Manago T., Miyajima H. Magnetic properties of epitaxial spinel bilayers and multilayers // *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1991, 198-199. P. 294-296.
11. Технологическая оценка минерального сырья: Справочник в 8-ми книгах / Под. ред. П.Е. Остапенко. М.: Недра, ВИМС, 1990-1997 гг.
12. Курочкин М.Г. Обогащение хромитовых руд. Новосибирск: Наука, 1998.
13. Чантурия В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // *Вестник ОГГГГН РАН*, №4 (6), 1998. С. 39-62.
14. Фадеева В.И. Реальная структура оксидных фаз типа шпинели и корунда. Автореферат дисс. док. физ.-мат. наук. Москва, 1983. 42 с.
15. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
16. Shinoda K., Sugiyama K., Reynales C., Waseda Y., Jacob K. T. An improved X-Ray analysis for determining cation distribution in ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions // *Shigen to sozai = J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap.*, 1995, № 11. P. 801-806.
17. Larsson L., O'Neill H. St. C., Annerftten H. // *Crystal chemistry of synthetic hercynite from XRD structure refinements and Mössbiuer spectroscopy* // *Eur. J. Mineral.*, 1994, № 6. P. 39-51.
18. O'Neill H. St. C. Temperature dependence of the cation distribution in CoAl_2O_4 spinel. // *Eur. J. Mineral.*, 1994, V. 6. P. 603-609.