

*А. Д. Фофанов, С. А. Светов, Е. В. Мошкина,
В. Ф. Смолькин, В. И. Кевлич*

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ ШПИНЕЛИДОВ. I. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Введение

Химические и физические свойства минералов группы шпинели ($Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$ включают в себе ключевую информацию, необходимую для реконструкции геохимической характеристики мантийных источников расплавов, РТ-режима в ходе магмагенерации, фугитивности кислорода (Irvine, 1965, 1967; Roeder, Reynolds, 1991; Paktunc, Cabri, 1995) и условий дифференциации первичных расплавов (Kamenetsky, 1996). Они используются также в качестве палеотектонических индикаторов (Kerezhinskas et al., 1993). Шпинелиды являются наиболее распространенным акцессорным минералом высокомагнезиальных ультраосновных и основных пород как интрузивного, так и вулканогенного происхождения. Они также 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 алюмо-хромиту, 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 ферри-хромита и титаномагнетита. Уникальными образованиями являются акцессорные шпинелиды субщелочных ферропикритовых ассоциаций, представленные фазами ряда хромит-ульвошпинель (Смолькин, 1992).

Для шпинелидов характерна 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 вышеперечисленное 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 (Barsky, Kevlich, 1990). Следует отметить и широкое использование в радиоэлектронной промышленности синтетических аналогов природных шпинелидов – ферритов, синтезируемых с целью получения композитных материалов с заданными физическими свойствами (Ko, Chan, 1999; Sohma et al., 1991).

В качестве геологических объектов были выбраны известные месторождения и рудопоявления хромита Балтийского щита, расположенные в пределах Кольского региона (Мончеплутон, Падос), Восточной Карелии (Бураковский массив) и Финляндии (Кеми). Все они приурочены к расслоенным интрузиям раннепротерозойского возраста (2,50–2,44 млрд. лет), сформированным на ранних этапах заложения вулканогенно-осадочных прогибов рифтогенного типа. Для сравнительного анализа были изучены отдельные образцы из месторождения Кемпирсай, приуроченного к одноименному массиву офиолитового типа.

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, кристаллы которых имеют высокосимметричную структуру нормальной шпинели,

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.

Образцы и методика эксперимента

В основе работы лежит комплексное исследование коллекции авторских образцов руд и монофракций хромитов из следующих объектов: Сопчезерское 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.

Методика выделения монофракций и определения физических свойств. Исследование физических и структурных свойств хромитов предопределяет необходимость выделения мономинеральных фракций. В этой связи проводилось минералогическое изучение образцов и препаратов с использованием методов электронной и оптической микроскопии. Структурный анализ выполнялся на растровом электронном микроскопе «РЭМ-20» (Институт геологии КарНЦ РАН), концентрации элементов определялись на микрозонде Cameca MS-46 (Геологический институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты).

Измерения плотности проводились методом гидростатического взвешивания, а магнитной восприимчивости в образцах руды – на капнометре КТ-5 (Технологическая оценка..., 1990–1997). Ре-

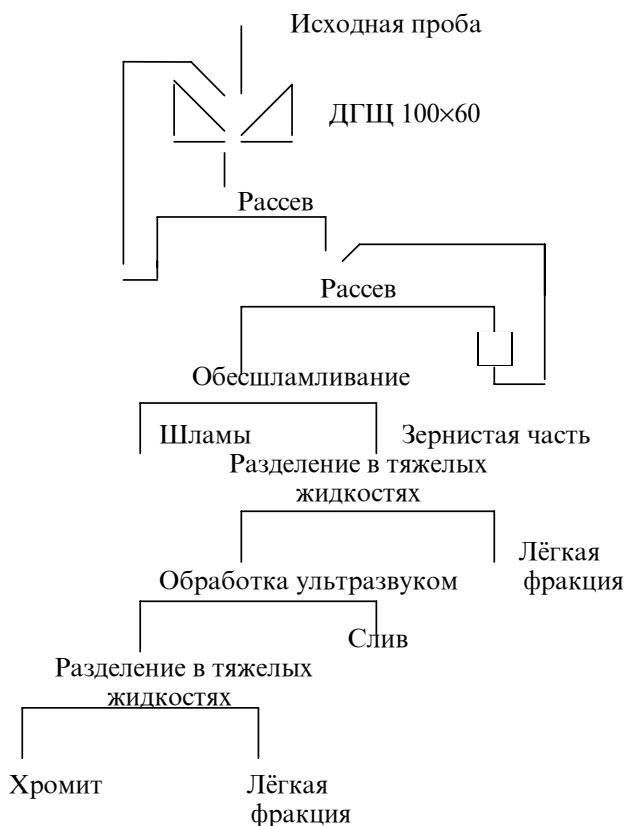


Рис. 1. Схема выделения мономинеральных фракций хромита из пород и руд хромитовых месторождений

зультаты измерений (табл. 2) свидетельствуют о существенной вариабельности свойств: плотности, магнитной восприимчивости и изменения плотности в зависимости от содержания хромитов в породах и рудах изученных месторождений. В этой связи разработка схемы выделения мономинеральных фракций (рис. 1) осуществлялась с учетом минерального состава (табл. 1), размеров вкрапленности и основных технологических свойств хромитов с учетом методик (Курочкин, 1998; Чантурия, 1998).

Рудоподготовительные операции включали дробление и измельчение образцов до $-0,16$ мм с последующим обесшламливанием по классу минус $0,05$ мм. Обогащение зернистой части проводилось

Т а б л и ц а 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, 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 лейкоксенизированный, полевоый 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 полуостров), 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 полуостров), глыба; К-132/1 – жильная метаморфизованная руда, рудопоявление массива Падос, канава (Кольский полуостров); П-103.1/15 – массивная пластовая руда, рудопоявление массива Падос (Кольский полуостров), коренной выход. Ед. з. – единичные зерна. Номера проб идентичны в табл. 1–7.

Таблица 2

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

Свойство	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

в тяжелых жидкостях с плотностью 3,0 и 4,2 г/см³ для удаления основных породообразующих и акцессорных 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, существенно отличающиеся поведением в магнитных полях, что предопределило необходимость изучения их магнитных и электрических свойств. Измерение магнитной восприимчивости мономинеральных фракций минералов проводилось на капнометре ИМВ-2, а электрического сопротивления – тераомметром Е6-13А двухэлектродным методом. Условия измерения учитывали размерность частиц, постоянство уплотнения и веса, что позволяет получать (табл. 3) устойчивые результаты измерений.

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 выделены две монофракции хромита с различными физическими свойствами.

Методика рентгенографирования порошковых проб хромитов и магнетитов. 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.

Обзорные рентгенограммы (для выбора интервалов поточечного сканирования) были получены на установке ДРОН-2.0 в медном монохроматизированном излучении ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Кристалл-

монокристалл пиролизического графита был установлен в отраженном пучке. Исследовалась область углов 2θ : $3^\circ - 150^\circ$. Получаемая таким образом картина рассеяния записывалась на диаграммную ленту.

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 15 с. 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 $MoK\alpha$ 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 несущественна, 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.

Отличия от традиционных методик, позволяющие достичь прецизионности рентгенографирования, заключаются:

- в строгой монохроматизации с помощью кристалл-монокристалла отраженного от образца пучка рентгеновских лучей, дающей возможность исключить вуалирование дифракционной картины флуоресцентным излучением и другими паразитными компонентами;
- в использовании более коротковолнового излучения (Cu, Mo) вместо (Fe, Cr), позволяющего зарегистрировать больший интервал спектра отражений образцов и получить распределение интенсивности линий с большими индексами Миллера, на которых наиболее сильно сказывается присутствие дефектов кристаллической решетки, совокупность которых определяет реальную структуру кристаллов;

- в регистрации полного профиля рентгенограммы, что позволяет получать информацию не только из положения центра тяжести дифракционной линии, ее интегральной интенсивности, но и ее ширины и формы, которые зависят от реальной структуры объекта.

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).

Методика анализа интегральной ширины дифракционных линий. В работе производилась оценка величины микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) методом аппроксимации (Горелик и др., 1970). Известно, что образование минералов группы шпинели, которые можно рассматривать как твердые растворы типа замещения, сопровождается искажениями кристаллической решетки. Под микронапряжениями, или напряжениями II рода, понимают напряжения, уравнивающиеся в объемах отдельных кристаллов или их частей. Такого рода дефекты приводят к уширению брэгговских максимумов. Эффект размытия линий на рентгенограмме также вызывает измельчение блоков мозаики до размеров $< 1000 \text{ \AA}$. Эти факторы приводят к возникновению истинного физического уширения линии, из которого можно определить искомые значения величины микронапряжений и размеров ОКР. Кроме отмеченных факторов, на ширину интерференционного максимума влияют расходимость первичного пучка, поглощение в образце, междулучетное расщепление, геометрия щелей и т. д., суммарное влияние которых называют геометрическим уширением. Для исключения последнего обычно используют эталонный образец, лишенный искажений и имеющий размеры блоков $> 1000 \text{ \AA}$. В качестве эталона в работе использовался корунд.

Методика уточнения структуры методом полнопрофильного анализа. В данной работе применяется метод полнопрофильного анализа, разработанный Ритвельдом, для уточнения структур по профилю порошковой дифракционной картины (Соловьева, Цибуля, 1986). Суть метода состоит в расчете по модели структуры теоретического профиля рентгенограммы и сравнении его с наблюдаемым в эксперименте. Параметры модели уточняются методом наименьших квадратов.

Начальные значения профильных и структурных параметров для моделирования теоретического профиля рассчитывались исходя из экспериментальных рентгенограмм. Уточняемые в процессе работы программы параметры Z, D и T, учитывающие сдвиг дифракционной линии за счет различного рода геометрических aberrаций, и параметры полуширины дифракционного пика U, V и W рассчитывались методом наименьших квадратов. Начальные значения коэффициентов полинома фона рассчитывались в процессе работы программы PDR по специальному алгоритму, в котором используются заданные во входном файле значе-

ния степени полинома для вычисления фона, разброса фона, а также помеченные области на экспериментальных рентгенограммах, которые принадлежат только фону.

Первоначально для описания формы дифракционного пика использовались различные профильные функции. Среди них была выбрана функция Пирсон 7, которая наиболее адекватно описывает форму дифракционных профилей на экспериментальных рентгенограммах исследуемых образцов. В процессе уточнения учитывалась асимметрия дифракционных линий. В качестве функций атомного рассеяния для ионов Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} и Al^{3+} использовались значения библиотечных функций атомного рассеяния, которые содержатся в программе PDR. Начальные значения изотропных тепловых параметров для этих ионов были взяты из работ, посвященных уточнению структур минералов группы шпинели (O'Neill et al., 1992; Larsson et al., 1994; O'Neill, 1994).

Первоначально по всему массиву отражений уточнялись значение шкального фактора Sc и значения коэффициентов полинома фона, далее параметры, определяющие сдвиг дифракционных профилей за счет инструментальных погрешностей Z, D и T, а также период элементарной ячейки a. На следующем этапе определялись профильные параметры U, V, W, NA, NB, NC. Далее производился расчет тепловых изотропных параметров для катионов металлов в тетраэдрических и октаэдрических позициях и тепловой изотропный параметр аниона кислорода. На последнем этапе – значение координаты кислорода, так как в реальной шпинельной структуре атомы кислорода смещаются из своих идеальных положений. Уточнение производилось циклически. После того как факторы недостоверности перестали улучшаться, уточнение было прекращено.

Обсуждение результатов

Минералогический состав образцов хромитовых руд и их физические свойства. Минералогический состав исследуемых образцов руд приведен в табл. 1. Ее анализ показывает, что содержание хромита в рудах из различных месторождений варьирует в широких 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.

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). Судя по

Таблица 4

Химический состав рудных хромитов (в мас. %), по данным микронзондового анализа

№ образца	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 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 (*a* и *b* – разные части образца); М-36 – нодуль, обогащенный хромитом, в оливиновых бронзитах, сидеронитовая текстура; К-132/1 – сложнзональный хромит в массивной, жильной метаморфизованной руде, мелкозернистая текстура (*a* и *b* – разные части образца); П-103.1/15 – зональный хромит в массивной руде (*a* – нижняя, *b* – центральная и *в* – верхняя часть 8-сантиметрового пласта). FeO* и Fe₂O₃* – расчет на стехиометрический состав. Ф-15/1 – дополнительно содержит 0,14% СоО. Образцы В. Ф. Смолькина, аналитики: Я. А. Пахомовский, С. А. Ряженова (ГИ Кольского НЦ РАН).

данным табл. 3, физические характеристики мономинеральных фракций изученных минералов также сильно варьируют, что в очередной раз отражает специфику их химического состава.

Анализ рентгенограмм полученных монофракций показал, что большинство проб являются однофазными, т. е. картина рассеяния соответствует только хромитам, рефлексы других минеральных фаз отсутствуют.

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 различается: их центральная часть, равновесная с первичным высокомагнезиальным расплавом, характеризуется высокими концентрациями Cr₂O₃ (max. 53%), MgO (max. 8%), Al₂O₃ (max. 12%), ZnO (max. 1,8%); краевые зоны обогащены FeO (max. 65%), MnO (max. 1,6%), NiO (max. 0,45%), TiO₂ (max. 0,59%). Зональность обусловлена двумя причинами: а) процессами дифференциации магматического расплава, вызванными 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 определило новообразование магнетита и его нарастание на хромит (жильные руды Падос, обр. К-132/1).

Результаты пересчета анализов рудного хромита на стехиометрический состав приведены в табл. 5; на ее основании построена классификационная диаграмма (рис. 2). Наиболее хромистые рудные хромиты, занимающие на диаграмме крайнее 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 Cr³⁺ устанавливается в хромите месторождения Кемпирсай при резком преобладании Mg²⁺ над Al³⁺, относительно пониженное – в хромите месторождения Кеми при близком соотношении Mg²⁺ и Al³⁺. В жильных рудах Падос состав рудного минерала, занимающего центральную часть диаграммы, отвечает промежуточной разновидности между хромитом и магнетитом. Для него установлено пониженное содержание Cr³⁺ при небольшом преобладании Al³⁺ над Mg²⁺. Состав внешней каймы зональных кристаллов также неоднороден и характеризуется различным содержанием Fe³⁺ или соотношением Cr/Cr+Al и Mg/Mg+Fe²⁺. Содержание катионов Ti, Mn, Ni, Co и Zn не превышает 0,04 формульных количеств во всех анализах.

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:

– для стандартной кубической элементарной ячейки шпинели;

– 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 четырех в ГЦК ячейке.

Цель такого расчета – попытаться обнаружить возможное понижение симметрии кристаллической решетки хромитов из-за многокомпонентности катионной подсистемы исследуемых образцов и упорядочения (также ожидаемого) дефектов решетки (табл. 6).

Таблица 5
Формульные количества в рудных хромитах в пересчете на 4 (O)

Образец		Ti	Al	Cr	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Mn	Ni	Zn	Co	Сумма	Cr/Cr+Al	Mg/Mg+Fe ²⁺
Ф-15/1		0,0117	0,5918	1,2761	0,1067	0,4585	0,5434	0,0073	0,0011	0,0005	0,0037	2,9997	0,68	0,54
Кемп-4		0,0026	0,3176	1,6222	0,0551	0,3217	0,6738	0,0035	0,0036	–	–	3,0001	0,84	0,68
С-1585/132.6		0,0027	0,4013	1,5008	0,0925	0,3040	0,6807	0,0136	0,0045	–	–	3,0001	0,79	0,69
С-1508/50.8		0,0053	0,4633	1,4081	0,1181	0,2510	0,7410	0,0089	0,0043	–	–	3,0000	0,75	0,75
Бур-1а		0,0309	0,3321	1,4593	0,1468	0,4748	0,5264	0,0183	0,0065	0,0050	–	3,0001	0,81	0,53
Бур-1б		0,0299	0,3165	1,4705	0,1531	0,4742	0,5284	0,0169	0,0065	0,0040	–	3,0000	0,82	0,53
М-36		0,0141	0,2860	1,3519	0,3339	0,3798	0,6284	0,0006	0,0032	0,0022	–	3,0001	0,83	0,62
К-132/1а	Ц	0,0040	0,4496	0,9332	0,609	0,6596	0,3174	0,0252	0,0019	–	–	2,9999	0,67	0,32
К-132/1а	К	0,0039	0,0157	0,7704	1,2061	0,7930	0,1710	0,0304	0,0095	–	–	3,0000	0,98	0,18
К-132/1б	Ц	0,0046	0,4391	0,8606	0,6911	0,6536	0,3225	0,0271	0,0014	–	–	3,0000	0,66	0,33
К-132/1б	К	0,0085	0,0124	0,7748	1,1958	0,8231	0,1443	0,0274	0,0136	–	–	2,9999	0,98	0,15
П-103.1/15а	Ц	0,0155	0,4713	1,3483	0,1494	0,5602	0,3878	0,0343	0,0008	0,0324	–	3,0000	0,74	0,41
П-103.1/15а	К	0,0137	0,0106	1,1494	0,8125	0,7798	0,1691	0,0403	0,0115	0,0130	–	2,9999	0,99	0,18
П-103.1/15б	Ц	0,0062	0,4063	1,3763	0,2051	0,5759	0,3477	0,0192	0,0174	0,0461	–	3,0002	0,77	0,38
П-103.1/15б	К	0,0167	0,0108	0,6900	1,2652	0,7977	0,1787	0,0136	0,0129	0,0141	–	2,9997	0,98	0,18
П-103.1/15в	Ц	0,0062	0,4178	1,4313	0,1385	0,6054	0,3346	0,0186	0,0014	0,0462	–	3,0000	0,77	0,36
П-103.1/15в	К	0,0131	0,0184	1,2123	0,7431	0,7332	0,2083	0,0495	0,0079	0,0142	–	3,0000	0,99	0,22

Примечание. Характеристика образцов – см. в табл. 1.

Таблица 6
Погрешность в определении периодов решетки $\Delta a = \Delta c = \pm 0,001$ Å. $\Delta 2\theta^\circ = \Sigma |2\theta_{\text{экс}} - 2\theta_{\text{выч}}| / n$, 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-132/1	П-103.1/15	П-103.1/15	С-1585/132.6	С-1508/50.8	Кемп-4
	К	Ц	К	Ц			
.а _{куб} Å	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
.а _{гекс} Å	5,933	5,882	5,935	5,881	5,8729	5,8678	5,8765
.с _{гекс} Å	14,537	14,401	14,528	14,388	14,3864	14,381	14,4047
$\Delta 2\theta^\circ_{\text{гекс}}$	0,003	0,006	0,006	0,007	0,012	0,006	0,002
.а = а _{гекс} * √2	8,391	8,319	8,393	8,317	8,3055	8,2983	8,3106
.а = с _{гекс} / √3	8,393	8,314	8,388	8,307	8,3059	8,3029	8,3165

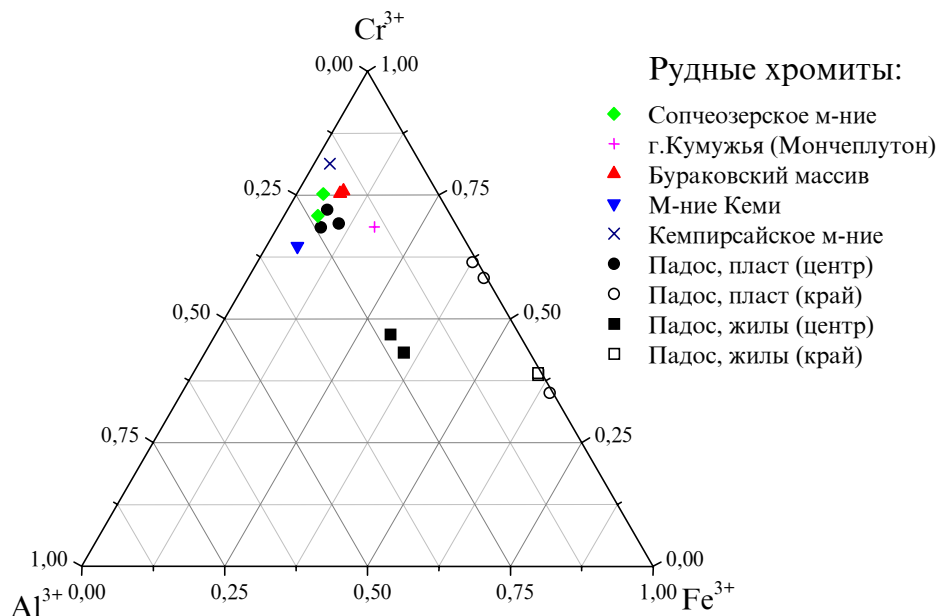


Рис. 2. Состав рудных хромитов на диаграмме Павлова

Как следует из анализа данных табл. 6, 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 отражения) разность между экспериментальными значениями углов рассеяния и значениями, вычисленными по найденным периодам идентичности, примерно в три раза меньше, чем в случае кубической решетки хромитов, т. е. 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. 6, 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 то же время данные для образцов С-1585, С-1508, характеризующие богатые полосчатые руды Сопчеозерского месторождения (табл. 6), 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. 3 и 4 представлены зависимости интегральной полуширины дифракционных линий, полученных на $\text{CuK}\alpha$ -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. 4 тоже была бы линейной. В любом реальном объекте уширение интерференционных максимумов объясняется совместным действием как размеров ОКР и микроискажений второго рода, так и рядом других причин (дефектами упаковки, дислокациями и т. д.) (Фадеева, 1983) и требует специального исследования.

Оценка размеров ОКР и микроискажений второго рода методом аппроксимации (Горелик и др., 1970) по нескольким парам отражений (с учетом аппаратного уширения рефлексов по рентгенограмме эталонного образца корунда) для вышеуказанных образцов показала, что области когерентного рассеяния неравносны, а микроис-

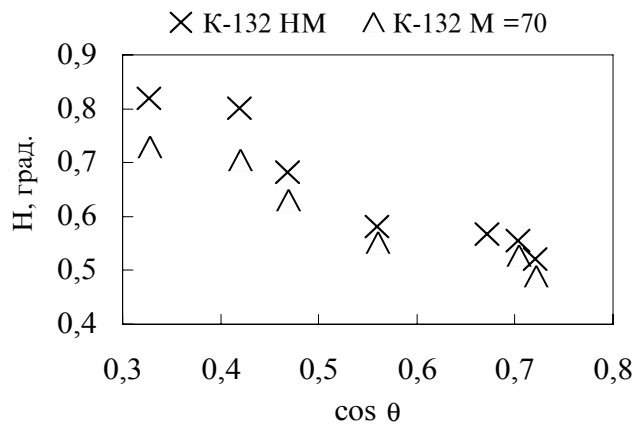


Рис. 3. Образцы К-132/1. Зависимость интегральной полуширины дифракционных линий от $\cos \theta$. НМ – немагнитный, М=70 – магнитный

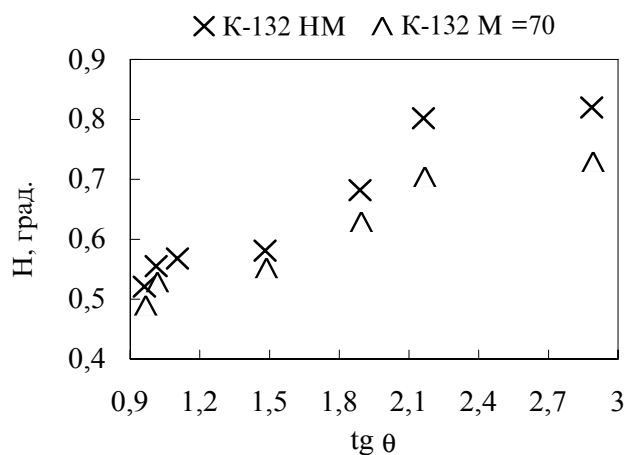
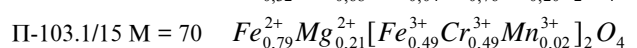
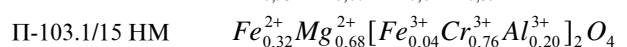
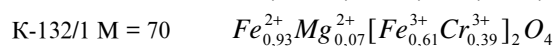
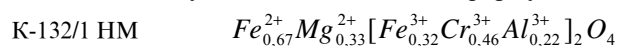


Рис. 4. Образцы К-132/1. Зависимость интегральной полуширины дифракционных линий от $\text{tg } \theta$. НМ – немагнитный, М=70 – магнитный

кажения анизотропны как в «магнитных», так и в «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 (Larsson et al., 1994; O'Neill, 1994; Shinoda et al., 1995; Levy et al., 2000; Pavese et al., 2000), 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), описываемом следующими химическими формулами:



которые получены из данных табл. 5 усреднением основных компонент.

В работе (Shinoda et al., 1995) при исследовании системы твердых растворов показано, что при увеличении степени обращенности данной шпинели по мере того как двухвалентные катионы Zn замещаются на трехвалентные катионы Fe, уменьшается кислородный параметр (табл. 7). В работах (Larsson et al., 1994; O'Neill, 1994) методом полнопрофильного анализа уточнялись параметры синтетических шпинелей FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , MgFe_2O_4 и др. в зависимости от температуры отжига. Обнаружено, что для этих шпинелей одинакового состава, близких к шпинели со структурой нормального типа, с повышением температуры отжига от 500 до 900 °С период элементарной ячейки слабо зависит от степени обращенности шпинели (x) и практически не изменяется, тогда как x непрерывно возрастает. При температурах отжига свыше 1000 °С x заметно уменьшается, хотя параметр обращенности x остается неизменным. Оказалось, что тепловые параметры катионов металлов в тетраэдрических и октаэдрических позициях не зависят от температуры отжига, а тепловой изотропный параметр кислорода возрастает с увеличением температуры отжига и, следовательно, с увеличением x . В работах (Levy et al., 2000; Pavese et al., 2000) методом Ритвельда уточнялись структурные параметры шпинелей ZnFe_2O_4 и $\text{Mg}_{0,94}\text{Al}_{1,04}\text{O}_4$, синтезированных при одинаковой температуре, но разных давлениях. При давлениях свыше 25 ГПа наблюдался фазовый переход к структуре с более низкой симметрией.

Сопоставление данных табл. 7 и 8 показывает, что они находятся в качественном согласии. Сравнение структурных параметров, полученных в результате полнопрофильного анализа рентгенограмм для «магнитных» и «немагнитных» образцов (табл. 8), показывает, что структурное состояние «магнитных» проб хромитов заметно отличается от структурного состояния «немагнитных» проб. В то же 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.

Необходимо отметить, что значения периодов кристаллической решетки, уточненные методом Ритвельда (табл. 8), хорошо совпадают с результатами независимого специального эксперимента по прецизионному определению периодов решетки (табл. 6).

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

Т а б л и ц а 7

Структурные параметры синтетических шпинелидов, уточненные методом полнопрофильного анализа

Формула	a , Å	x	U	$V_{\text{тетра}}$	$V_{\text{окта}}$	$V_{\text{кисл}}$	$R_{\text{стр}}$	$R_{\text{пр}}$	Источник
ZnFe_2O_4	8,442	0	0,3862	0,61	0,42	0,66	2,2	2,6	Shinoda et al., 1995
$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,414	0,35	0,3816	0,37	0,46	0,80	3,6	4,1	Shinoda et al., 1995
FeAl_2O_4	8,1517	0,145	0,2645	0,56	0,49	0,9	2,3	3,5	Larsson, 1994
CoAl_2O_4	8,1190	0,151	0,2634	0,300	0,308	0,653	2,7	7,8	O'Neill, 1994

Примечание. Здесь и в табл. 8: a – период решетки; U – кислородный параметр шпинельной структуры (для идеальной шпинели $U=0,375$); $V_{\text{тетра}}$, $V_{\text{окта}}$ – параметры в факторе Дебая – Валлера e^{-M} , $M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$ для катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно; $V_{\text{кисл}}$ – параметр B для атомов кислорода; $R_{\text{пр}}$ – профильный фактор недоверности; $R_{\text{стр}}$ – структурный фактор недоверности. В работах (Larsson, 1994; O'Neill, 1994) кислородный параметр U рассчитывается по методу (O'Neill, Navrotsky, 1984).

Таблица 8

Значения структурных параметров, полученных уточнением методом полнопрофильного анализа рентгенограмм ($MoK\alpha$ -излучение) для немагнитных и магнитных частей зональных зерен хромшпинели

Параметры	К-132/1	К-132/1	П-103.1/15	П-103.1/15
	М	НМ	М	НМ
а, 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 _{кисл}	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 центральным и краевым частям зональных зерен хромшпинели.

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 о дефектах решетки, наличие и характер которых напрямую связаны с условиями образования кристаллов.

б. 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. Авторы признательны сотрудникам группы технологической минералогии и обработки камня Института геологии КарНЦ РАН: Ю. М. Стенарю, Т. Б. Афонинной, К. Г. Горловой, Л. С. Сотинной, П. И. Кукушкиной, Р. А. Трошковой за качественное выделение монофракций хромитов, а также Ю. А. Марковскому за помощь в выполнении электронной микроскопии образцов.

Работа осуществляется при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-05-64228 и 02-05-64742).

ЛИТЕРАТУРА

- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., 1970. 366 с.
- Курочкин М. Г. Обогащение хромитовых руд. Новосибирск, 1998.
- Светов С. А., Смолькин В. Ф. Модельные РТ-условия генерации высокомагнезиальных магм докембрия Фенноскандинавского щита // Геохимия, 2002 (в печати).
- Смолькин В. Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб., 1992. 272 с.
- Соловьева Л. П., Цибуля С. В. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов (полнопрофильный анализ). Элиста, 1986. 136 с.
- Технологическая оценка минерального сырья: Справочник в 8 книгах / Под. ред. П. Е. Остапенко. М., 1990–1997.
- Фадеева В. И. Реальная структура оксидных фаз типа шпинели и корунда: Автореф. дис. ... докт. физ.-матем. наук. М., 1983. 42 с.
- Чантурия В. А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГТГН РАН. 1998. № 4 (6). С. 39–62.
- 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.
- Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. 1. Theory // Can. J. Earth Sci. 1965. Vol. 2. P. 648–672.
- Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. 2. Petrologic applications // Can. J. Earth Sci. 1967. Vol. 4. P. 71–103.
- 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. Vol. 142. P. 479–486.
- 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. Vol. 57. P. 575–589.
- 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. Vol. 19. P. 2633–2639.
- Larsson L., O'Neill H. St. C., Annersten H. Crystal chemistry of synthetic hercynite from XRD structure refinements and Mössbauer spectroscopy // Eur. J. Mineral. 1994. N 6. P. 39–51.
- Levy D., Pavese A., Hanfland M. Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe_2O_4) at high pressure from synchrotron X-ray powder diffraction // Phys. Chem. Minerals. 2000. N 27. P. 638–644.
- O'Neill H. St. C. Temperature dependence of the cation distribution in CoAl_2O_4 spinel // Eur. J. Mineral. 1994. Vol. 6. P. 603–609.
- O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Cation distribution and the thermodynamic properties of binary spinel solid solutions // Amer. Mineral. 1984. Vol. 69. P. 733–753.
- O'Neill H. St. C., Annersten H., Virgo D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy // Am. Miner. 1992. N 77. P. 725–740.
- Paktunc A. D., Cabri L. J. A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel // Lithos. 1995. Vol. 35. P. 261–282.
- Pavese A., Artioli G., Hull S. Cation partitioning versus pressure in $\text{Mg}_{0,94}\text{Al}_{2,04}\text{O}_4$ synthetic spinel by in situ powder neutron diffraction // Am. Miner. 2000. N 84. P. 905–912.
- Roeder P. L., Reynolds I. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts // J. Petrol. 1991. Vol. 32. P. 909–934.
- Shinoda K., Sugiyama K., Reynales C. et al. 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. N 11. P. 801–806.
- Sohma M., Kawaguchi K., Oosawa Y. et al. Magnetic properties of epitaxial spinel bilayers and multilayers // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1991. P. 198–199. P. 294–296.