УДК 553.08+550.38 https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-73-85

Состав, структура и магнитные свойства рудных хромшпинелей Ключевского массива (Средний Урал)

Александр Валерьевич АЛЕКСЕЕВ[1,2*]
Татьяна Андреевна ШЕРЕНДО[3]

[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН им. акад. А. Н. Заварицкого, Россия, Екатеринбург
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, Екатеринбург
[3]Институт геофизики им. Ю. П. Булашевича УрО РАН

Аннотация

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью особенностей выделения вкрапленных первичных и метаморфизированных хромитовых руд в геофизических полях.

Цель работы: создание геолого-геофизического полигона на хромитовое оруденение и детальные минералогические, химические и геофизические работы на нем с целью выделения и апробации основных критериев поиска вкрапленного оруденения.

Методология работы: для создания полигона был выбран участок в южной части Ключевского массива, характеризующийся обильным развитием вкрапленного оруденения в полосчатом дунит-клинопироксенитовом комплексе и сильными процессами наложенного метаморфизма. В статье публикуется часть исследований, посвященная изучению состава хромшпинелида из вкрапленных руд, претерпевших метаморфизм разных стадий. Детально рассматриваются состав хромшпинелида, эволюция его метаморфизма и связанные с этим изменения его магнитных свойств.

Результаты. Установлено, что все хромшпинелиды относятся к высокохромистому типу, в той или иной степени были подвержены вторичным изменениям, приводящим к появлениям магнитных фаз. Степень и характер изменения хромшпинелей в дунитах напрямую зависят от степени метаморфизма пород. Образование магнитной фазы начинается с формирования зародышей, состоящих из одиночных магнитных диполей, групп из 2–3 диполей или цепочек магнитных диполей, что впервые выявлено нами в зернах хромшпинели. Далее происходит увеличение количества таких фаз, появление оптически диагностируемых вторичных изменений хромшпинелида.

Заключение. Сопоставление степени изменений хромшпинели и ее отражения в картине регистрируемых аномалий геомагнитных полей позволяет в перспективе выделить критерии для поиска вкрапленных хромитовых руд данного типа.

Ключевые слова: Ключевской массив, хромшпинелид, метаморфизм, магнитные свойства, магнитный диполь.

Введение

Изучение хромитового оруденения уральских массивов имеет длительную и более чем столетнюю историю, начиная с самых первых географо-описательных работ заметок Е. Н. Барбота де Марни (1901). Также длительную и активную историю имеют и поисково-разведочные работы на хромитовые руды, благодаря чему практически на всех ультраосновных массивах Урала были в том или ином количестве найдены и отработаны месторождения хромитовых руд. После 1990-х гг. в связи с развалом производственных цепочек и дефицита сырья геологические и добычные работы на хромитовое сырье были существенно увеличены, и они продолжаются до сих пор с периодами затухания и активизации. В отработку активно вовлекались ранее нерентабельные мелкие по запасам или труднодоступные месторождения и, что существенно, зоны вкрапленного оруденения, которые зачастую ранее не рассматривались даже как рудопроявления.

Одновременно весьма остро встал вопрос об актуальности прогнозно-поискового комплекса на хромитовые руды, который изначально разрабатывался и апробировался на протяженных рудных телах, сложенных массивными рудами. На протяжении последних десятилетий изучались и тестировались разнообразные методы геохимических [1], геофизических [2] и более экзотических (биогеохимических) видов поисков. Большая часть из них осталась маловостребованной по причине слабой достоверности и высокой затратности. На сегодняшний момент основными методами являются классический принцип «ищи руду близ руды», доразведка флангов и глубоких горизонтов уже известных месторождений и поверхностные наблюдения с минимальными вскрышными работами. Реже применяются геохимические методы, а геофизические, как правило, являются сопровождающими.

Нашей задачей было изучение именно перспективности геофизических методов поиска вкрапленных хромитовых руд на примере одного из детально изученных массивов Среднего Урала – Ключевского. В юго-восточной

✉ alexeev@igg.uran.ru

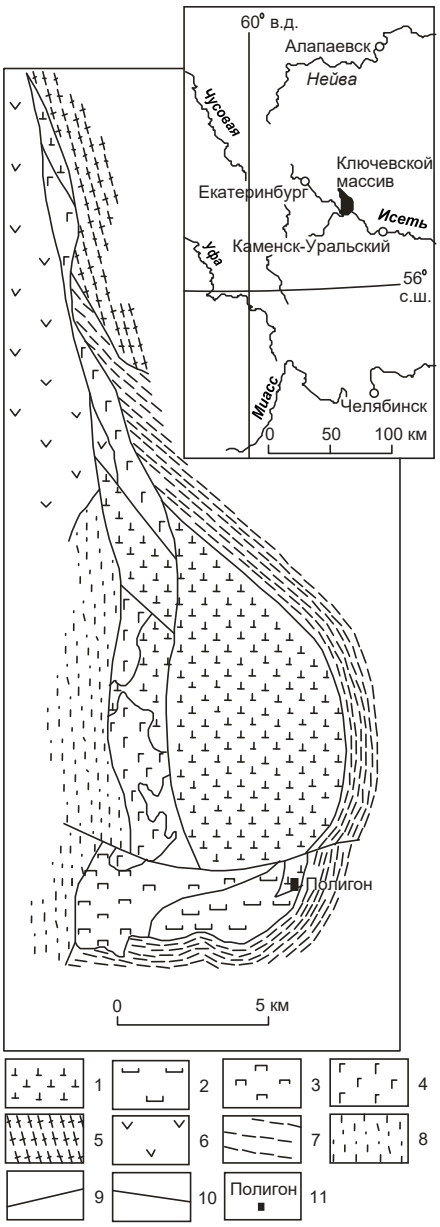

Рисунок 1. Схема геологического строения Ключевского массива (по результатам региональных геологических работ, проведенных под руководством В. П. Олерского, с добавлениями авторов [4]). 1 – породы дунит-гарцбургитовой ассоциации; 2 – дуниты расслоенной части офиолитового разреза с линзами хромитов; 3 – верлиты и клинопироксениты расслоенной части офиолитового разреза; 4 – габбро; 5–8 – вмещающие породы: 5 – гнейсы и кристаллические сланцы алабашской серии, 6 – средне-позднеордовикские метабазальты новоберезовской толщи, 7 – породы колюткинской карбонатно-сланцевой толщи силурийского возраста, 8 – породы арамильской карбонатно-терригенной толщи раннекаменноугольного возраста; 9 – ненарушенные геологические границы; 10 – линии разрывных нарушений; 11 – расположение опытного полигона.

Figure 1. Scheme of the geological structure of the Klyuchevsky massif (according to the results of regional geological work carried out under the direction of V.P. Olersky, with some additions of the authors [4]). 1 - rocks of the dunite-harzburgite association; 2 - dunites of the stratified part of the ophiolite section with chromite lenses; 3 - verlites and clinopyroxenites of the stratified part of the ophiolite section; 4 - gabbro; 5-8 — host rocks: 5 — gneisses and crystalline schists of the Alabash series, 6 — Middle-Late Ordovician metabasalts of the Novoberezovskaya sequence, 7 — rocks of the Kolyutka carbonate-schist sequence of Silurian age, 8 — rocks of the Aramil carbonate – terrigenous sequence of early Carboniferous age; 9 - undisturbed geological boundaries; 10 - lines of explosive violations; 11 - location of the test site.

части массива создан геолого-геофизический полигон, включающий в себя зону вкрапленного хромитового оруденения в тальк-хлоритовых сланцах и антигоритовых серпентинитах и тектоническое нарушение, осложняющее структуру участка. Была создана геологическая карта участка масштаба 1:1000, проведена магнито- и электроразведка, отобраны несколько типовых образцов и детально изучены состав рудной и силикатной части, характер и степень их вторичных изменений, влияние этих изменений на физические свойства руды и минерала.

В данной статье основное внимание уделяется описанию характера и степени изменения рудных и акцессорных хромшпинелидов выбранного геолого-геофизического полигона в южной части массива, влияния этих изменений на физические свойства рудного минерала и оценке возможных изменений свойств руды/породы в целом. Результаты геофизических исследований описаны в [3, 4].

Общая характеристика массива

Ключевской массив расположен в Свердловской области, в 48 км к юго-востоку от г. Екатеринбурга. В плане массив имеет каплевидную форму, в меридиональном направлении его длина 23 км, ширина меняется от 0,4 км на севере до 7,2 км на юге. Контакты массива с вмещающими вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями повсеместно тектонические. По геофизическим данным восточный контакт массива падает на запад, южный на север под углом около 70°. Мощность массива на севере оценивается в 700–800 м, на юге превышает 5 км. Возраст пород южной части массива, по последним данным [5], оценивается в 514 ± 17 млн лет, что примерно соответствует границе раннего и среднего кембрия.

В строении массива выделяются три комплекса пород: дунит-гарцбургитовый в северной, гарцбургитовый в центральной и дунит-верлит-клинопироксенитовый (ДВК) в южной и юго-западной частях. Отдельно выделяются поздние тела габброидов, залегающие в виде крупных тел по контактам (север и запад массива) или образующие дайковые тела.

Дунит-гарцбургитовый комплекс представлен гарцбургитами с полосами и линзами эпигенетических по отношению к ним дунитов. С ним связано Пьяноборское хромитовое месторождение глиноземистых руд. Породы гарцбургитового комплекса представлены перемежающимися пироксеновыми дунитами, дунит-гарцбургитами, собственно гарцбургитами, содержание нормативного ортопироксена в породах варьирует в достаточно широких пределах. Характерны высокая степень антигоритизации (не менее 70 %) и развитие процессов оливинизации. В его пределах известны 20 месторождений и рудопроявлений хромитовых руд, характеризующихся жильной формой, массивными текстурами и также глиноземистым составом.

Дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс представлен несколькими тектоническими блоками с четкой внутренней расслоенностью. Нижняя часть блока сложена мощной полосой дунитов (до 1,2–1,5 км), выше (к западу) они сменяются чередующимися дунитами, верлитами и оливиновыми пироксенитами с постепенным увеличением доли последних до максимума. Все породы в той или иной степени подвержены серпентинизиации,

причем вдоль контактов массива и внутри него по трещинам, тектоническим нарушениям и ослабленным зонам развиваются метасоматиты более высоких стадий: тальковые и тальк-карбонатные, кварцево-карбонатные, серпентин-хлорит-тальковые породы. К дунитам приурочено обильное вкрапленное хромитовое оруденение – выделяется 91 рудный объект (число варьируется в зависимости от параметров подсчета, в первую очередь, бортового содержания). Руды добывались с 1865 г. до конца 1930-х гг., вначале – как огнеупорные, затем – как сырье для химической промышленности и частью – как металлургические. Объекты расположены вблизи от ферросплавного завода (г. Двуреченск). Наиболее известные месторождения – Первомайское, Ревдинское(ие), Козловско-Самохваловская группа. Строение и морфология рудных тел весьма сложные, форма пластообразная, линзовидная, жилообразная. Протяженность отдельных тел – от десятков до сотен метров, мощность от 0,3–0,5 м до 10–30 м. Характерна группировка рудных тел в рудные зоны протяженностью до 2,2 км. Простирание субширотное с изменением на северо-восточное и меридиональное с продвижением на восток, падение – внутрь массива под углами 50–0°. Наиболее крупные тела с поверхности отработаны. По составу руды высокохромистые, преобладают вкрапленные текстуры различной густоты – от массивных до убогих.

Хромитовые руды

Хромитовые руды южной части массива принадлежат к одному генетическому типу (Ключевской тип по [6]), характеризующемуся высокохромистыми (Cr_2O_3 в хромшпинелиде – 50–60 %) субферриалюмохромитовыми неоднородно-вкрапленными рудами (Cr_2O_3 в руде – 10–45 %), локализованными в дунитах. По сути, хромитовыми скоплениями «заражен» весь дунитовый блок, однако промышленные содержания встречаются редко. В северной части массива встречаются хромититы двух типов – высокохромистые (50–60 % Cr_2O_3 в хромшпинелиде) и глиноземистые (45–50 % Cr_2O_3 в хромшпинелиде). Нас интересуют только хромититы южной части массива. Если рассматривать первичный состав хромшпинелида (не учитывая вторичные изменения), то очевидно, что минерал изначально имел весьма выдержанный состав с незначительными вариациями по содержаниям основных компонентов, отвечая высокохромистым рудам. Причем вариации состава обусловлены исключительно густотой вкрапленности хромшпинелида – чем гуще руда, тем больше в ней содержание Cr_2O_3. Это связано с условиями кристаллизации хромититов. Так (на примере Козловского месторождения [7]), кристаллизация массивных руд происходила при температурах 1160–1140 °С, а хромшпинелида вкрапленных руд – в более широком температурном интервале 1185–1120 °С.

В результате регионального и контактового (преимущественно) метаморфизма вмещающие оруденение дуниты на многих участках были изменены в пределах зеленосланцевой – эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма, в результате чего петрографически первоначально однородный (дунитовый) разрез стал весьма пестрым. Теперь он представлен перемежающимися участками первичных дунитов, лизардитовых, антигоритовых серпентинитов,

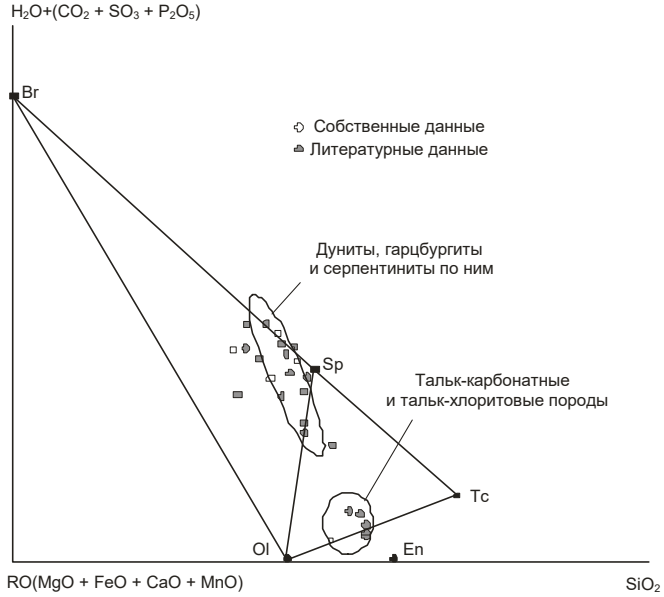

Рисунок 2. Диаграмма составов серпентинитов H_2O–RO–SiO_2.
Figure 2. The composition diagram of serpentinite H2O – RO – SiO2.

тальк-хлоритовых и тальк-хлорит-карбонатных пород (рис. 2). Вторичные изменения пород в основном приурочены к контактам массива и зонам разломов, носят изохимический характер. Процессов оливинизации нами не наблюдалось, т. е. метаморфизм ограничен температурами 500–550 °С.

Соответственно хромшпинелиды, первоначально однородные и имеющие выдержанный состав, подвергаются одновременно с породами в той или иной степени вторичным изменениям [8-10]. Здесь необходимо отметить две особенности метаморфических изменений хромититов:

1. Степень изменения хромшпинелида напрямую зависит от густоты вкрапленности руд [11]. Акцессорные и убоговкрапленные руды изменяются намного быстрее и более полно – вплоть до формирования псевдоморфоз магнетита по хромшпинелиду. Густовкрапленные и массивные хромититы, наоборот, весьма устойчивы. В них вторичные изменения затрагивают лишь краевые части рудных скоплений.

2. Вторичные изменения в хромшпинелидах появляются на стадии образования β-лизардита [12] и постепенно нарастают [9].

3. Проявляется метаморфизм в двух видах: постепенное замещение хромшпинелида магнетитом или распад хромшпинелида на хроммагнетитовую матрицу и хлоритовые врастания [8].

Строение геолого-геофизического полигона

Для решения поставленных задач был создан геолого-геофизический полигон, на котором присутствуют как низкотемпературные метасоматиты по дунитам (лизардитовые, лизардит-антигоритовые серпентиниты), так и высокотемпературные (тальк-хлоритовые породы). Во всех разностях пород присутствует хромитовая минерализация, в основном рассеянная. Выделяется также рудная зона мощностью 10–15 м, насыщенная рудами вкрапленной, полосчатой и послойно-полосчатой текстур

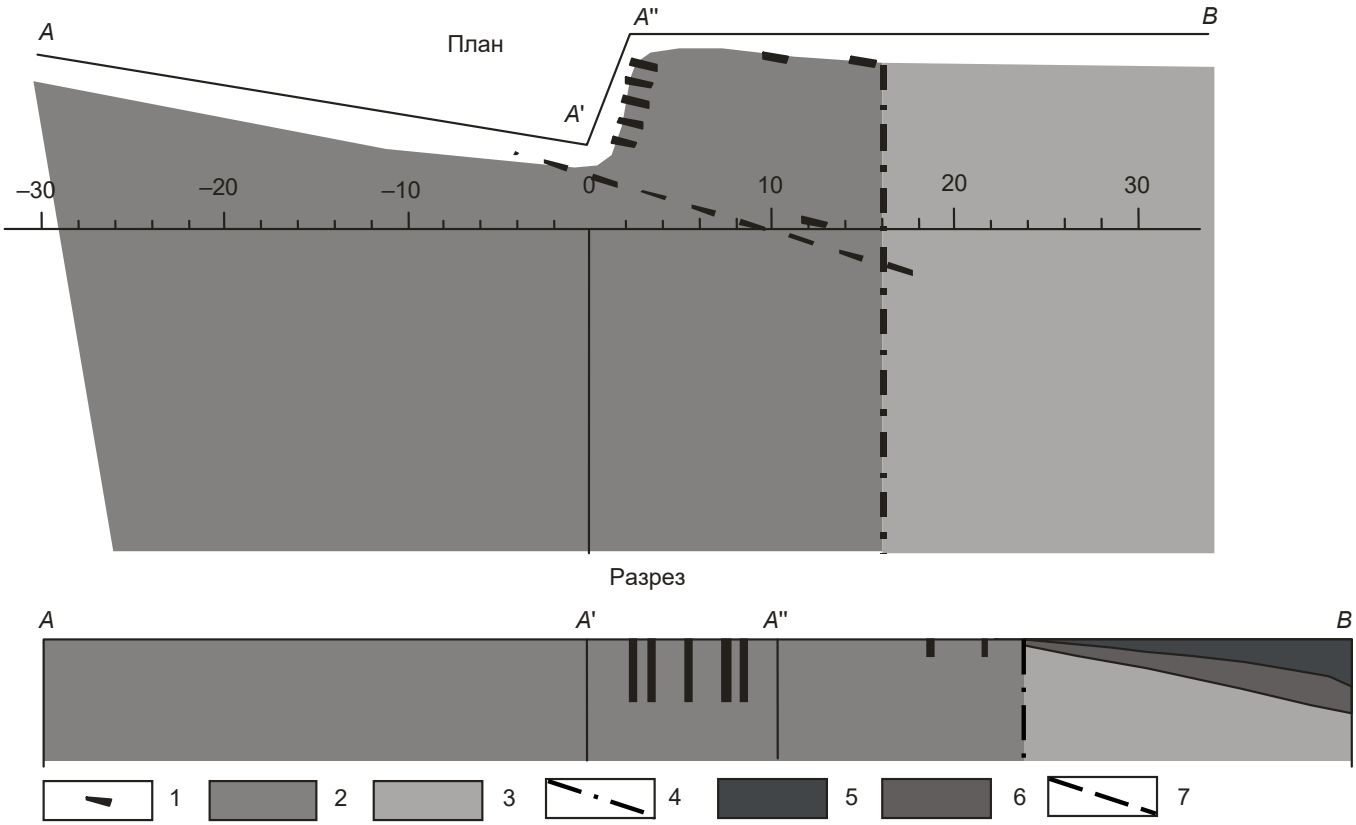

Рисунок 3. Геолого-геофизический полигон, масштабная линейка в метрах. 1 – находки хромитовых жил в коренном залегании; 2 – тальк-хлоритовые породы; 3 – антигоритовые серпентиниты; 4 – тектоническое нарушение; 5 – почвенно-растительный слой; 6 – пролювиальные отложения; 7 – предположительная граница рудоносной зоны.

Figure 3. Geological and geophysical field test site, measuring rule in meters. 1 - finds of chromite veins in the bed-rock occurrence; 2 - talc-chlorite rocks; 3 - antigorite serpentinites; 4 - tectonic disturbance; 5 - topsoil; 6 - proluvial sediments; 7 - estimated boundary of the ore-bearing zone.

(рис. 4). Отобран ряд характерных образцов пород и руд различной густоты вкрапленности и степени вторичных изменений:

Кл 0 – убоговкрапленные хромититы в тальк-хлоритовом сланце;

Кл 1-1 – убоговкрапленные хромититы в лизардит-антигоритовом серпентините;

Кл 2-1 – полосчатые бедные руды в тальк-хлоритовом сланце (преобладает тальк);

Кл 2-2 – средне-густовкрапленные руды в тальк-хлорит-карбонатном сланце.

Методы анализа

Состав хромшпинелида измерялся на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca-SX 100 (аналитик Д. А. Замятин). Состав силикатной фазы определялся методами рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре СРМ-25 (аналитики Л. А. Татаринова, Н. П. Горбунова) и рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000 (аналитик Т. Я. Гуляева). Все измерения проводились на базе ЦКП «Геоаналитик» при ИГГ УрО РАН.

Методом термомагнитного анализа в широком диапазоне температур (от 4 до 900 К) были исследованы подготовленные вручную порошковые рудные фракции образцов пород и руд. Дробление образцов и извлечение рудных зерен производилось таким образом, чтобы зерна хромшпинелидов практически не разрушались и вследствие этого порошковые образцы являлись представительной рудной фракцией.

Изучение магнитного фазового состава хромшпинелидов проводилось на лабораторной установке для термомагнитного анализа в Институте геофизики УрО РАН по стандартной методике. Были получены кривые температурной зависимости нормированной магнитной восприимчивости $\chi/\chi_0(T)$ (порошковых образцов), где χ_0 – магнитная восприимчивость при комнатной температуре, в диапазоне температур от 300 до 900 К с непрерывной регистрацией в полном цикле «нагрев–охлаждение» при скорости нагрева–охлаждения ~ 10 К/мин в воздушной среде.

Измерения намагниченности $m(T)$ в низкотемпературной области в диапазоне температур от 4 до 300 К были проведены на магнитометре VSM Cryogenic CFS-9T-CVTI в ЦКП «Урал-М» Института металлургии УрО РАН.

Для получения более детальной картины распределения вектора намагниченности в поверхностном слое образцов-пластин Fe–Cr-шпинелей был привлечен метод магнитно-силовой микроскопии. Измерения были сделаны в ЦКП УрГУ на атомно-силовом микроскопе.

Результаты исследований. Характеристика рудных хромшпинелидов

Отобранные образцы представлены полосчатыми хромитовыми рудами разной степени вкрапленности –

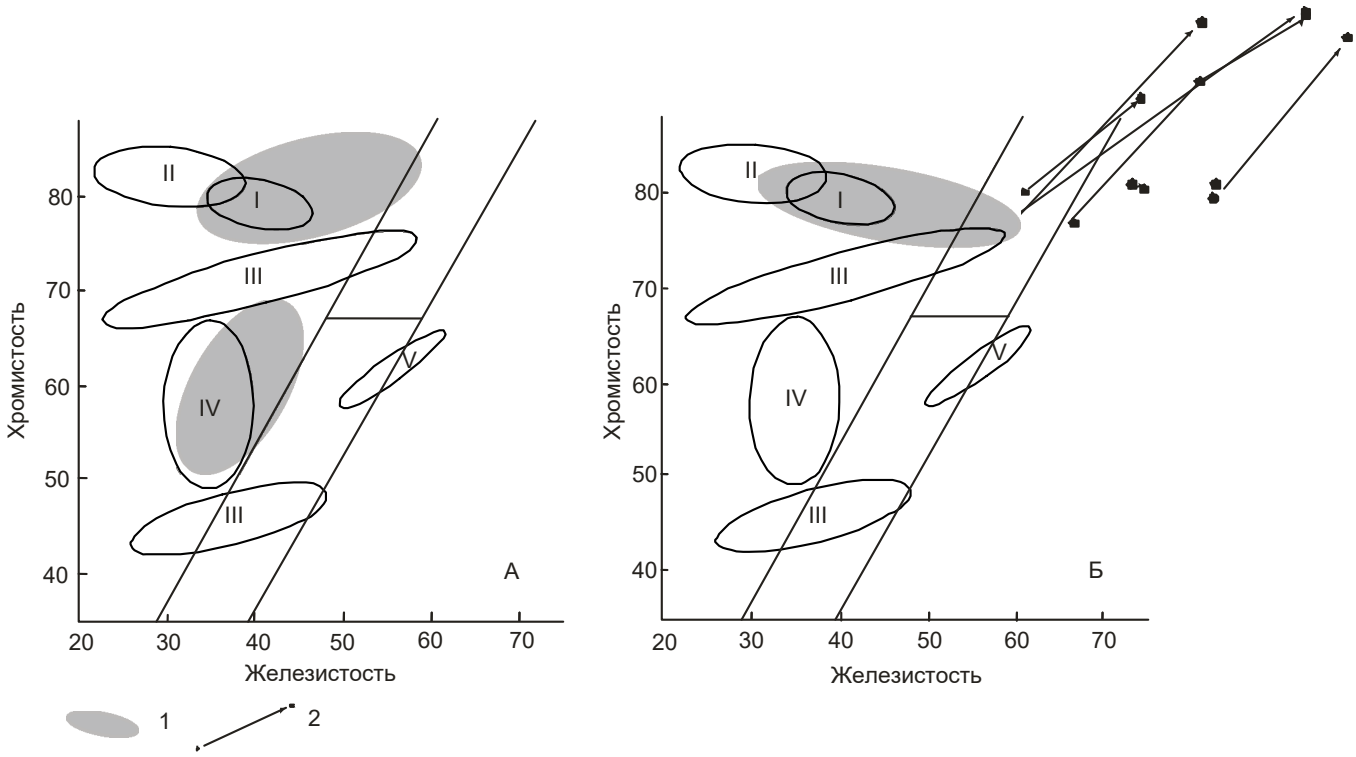

Рисунок 4. Составы рудных хромшпинелидов Ключевского массива по собственным и литературным данным. Использована диаграмма Т. Н. Ирвайна [12] с полями по И. С. Чащухину и др. [11]. Поля генетических типов по И. С. Чащухину. I – ортомагматический, II – латераль-секреционный, III – метасоматический, IV – сегрегационный, V – реакционно-метасоматический;
А – первичные хромититы из дунит-гарцбургитового комплекса, Б – первичные и метаморфизованные хромититы из дунитов полосчатого комплекса; 1 – поля составов по литературным данным; 2 – собственные данные по геолого-геофизическому полигону, соединены центр и край зерна.

Figure 4. Compositions of ore chrome spinels of the Klyuchevsky massif according to our own and published data. The diagram of T. N. Irvine [12] with fields according to I. S. Chashchukhin et al. [11] was used. Fields of genetic types – according to I. S. Chashchukhin.
I - orthomagmatic, II - lateral secretion, III - metasomatic, IV - segregated, V - reaction-metasomatic;
A - primary chromitites from the dunite-harzburgite complex, B - primary and metamorphosed chromitites from dunites of the banded complex; 1 - field composition according to literature data; 2 - own data on the geological and geophysical field test site, the center and the edge of the grain are connected.

от убого- до средне-густовкрапленных. Хромшпинелид в них субидиоморфной формы, размером до 1–2 мм, нередко зерна трещиноваты, но без брекчирования. Наблюдаются типовые для хромитовых руд особенности возрастания крупности зерен и падения степени идиоморфизма от убогих руд к густовкрапленным [11].

Микроскопическая диагностика и последующее определение состава хромшпинелида с сопутствующим микрозондовым профилированием показывает существенную неоднородность состава хромшпинелида. Под микроскопом наблюдаются обычные для таких руд измененные каймы и прожилки магнетитизации в хромшпинелиде. Чем беднее руды, тем сильнее проявлены процессы вторичных изменений.

Точечные определения состава для удобства отражены на диаграмме Ирвайна (рис. 4), на которую также вынесены составы хромититов Ключевского массива по многочисленным литературным данным [5, 7 и др.]. Здесь же отображены поля составов основных типов хромитовых руд Урала по И. С. Чащухину [13].

Первичные хромшпинелиды встречены только в лизардит-антигоритовых серпентинитах. Хромититы из тальк-хлоритовых сланцев, даже в густых рудных прослоях, подвержены вторичным изменениям. Во всех изученных образцах наблюдается сходный текстурный рисунок зерен хромшпинелида – однородное ядро и тонкие осветленные зоны более железистого шпинелида по краям зерен, трещинам, возле включений силикатов и пор. Есть и определенные отличия (рис. 5).

Хромшпинелиды из лизардит-антигоритовых серпентинитов:

Кл 1-1 – зерна хромшпинелида первоначально, видимо, были идиоморфными, поскольку часто сохраняются более грубые очертания первичных граней. Сейчас они на 20–40 % замещены хроммагнетитом. Четко фиксируются две каймы с четкими границами раздела [9, 12]. Каймы однородные, без включений силикатов, по составу доходят до феррихромитов (по классификации Н. В. Павлова).

Акцессорные и рудные хромшпинелиды из тальк-хлоритовых сланцев:

Кл 0 – хромшпинелиды субидиоморфные, без четких очертаний, грани зерен не видны. Видимые вторичные изменения проявлены слабо – в виде тонких кайм и прожилков осветленного феррихромита.

Кл 2-2 – зерна хромита сильнотрещиноваты, насыщены обильным количеством пор и силикатных вростков. Вторичные изменения идут по границам пор и включений, по трещинам, границам зерен. Границы раздела слегка

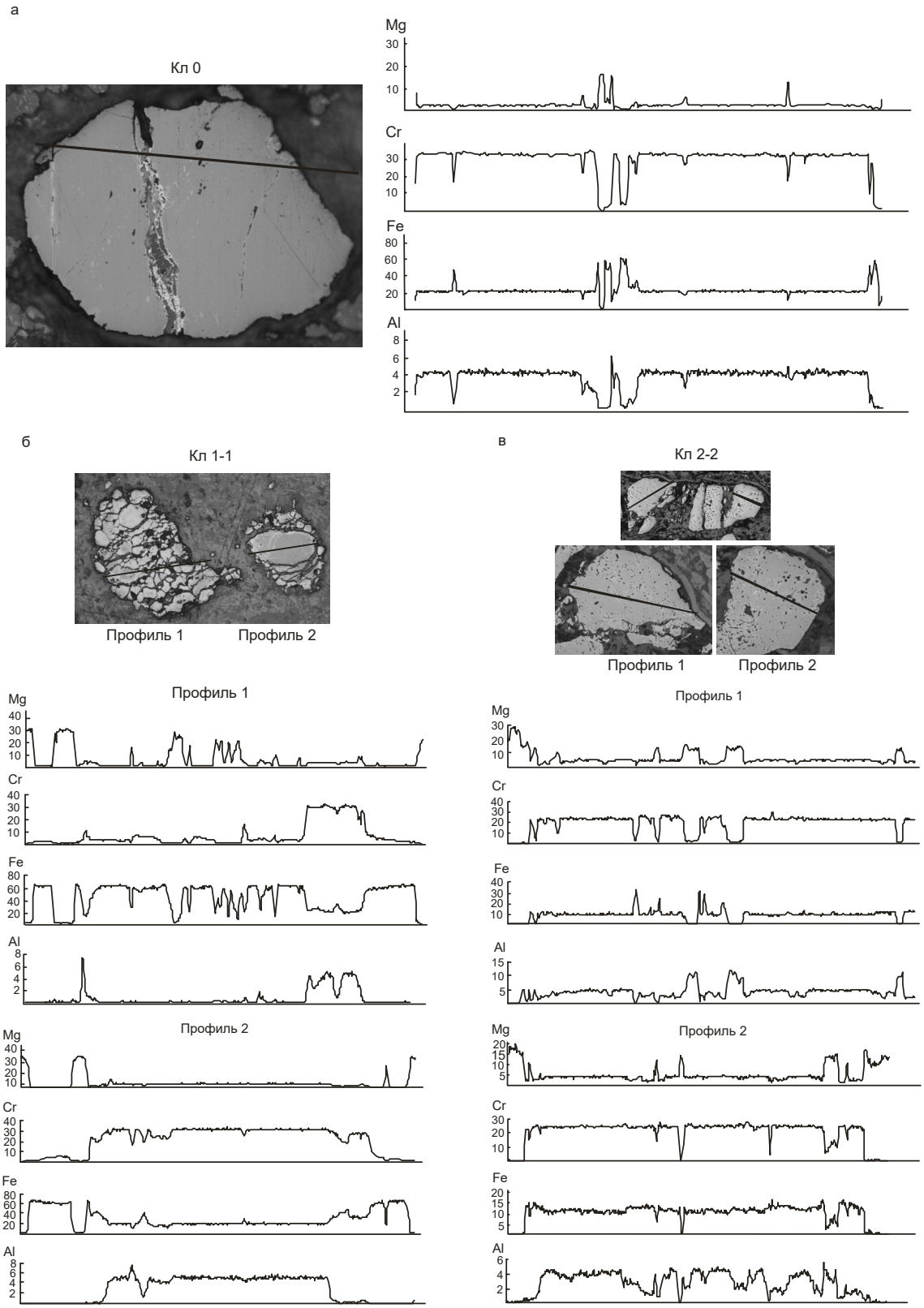

Рисунок 5. Микрозондовые профили по зернам хромшпинелида. а – зерно хромшпинелида из пробы Кл 0 и микрозондовый профиль по нему с содержаниями основных элементов. Основные вторичные изменения приурочены к границам и трещинам в зерне; б – зерна хромшпинелида из пробы Кл 1-1 и микрозондовые профиля по ним с содержаниями основных элементов; левое зерно с интенсивным дроблением, правое относительно целое; наиболее сильные изменения идут по границам зерен или обломков; в – слабо дислоцированное зерно хромшпинелида из пробы Кл 2-2 и микрозондовые профили по его частям с содержаниями основных элементов; изменения идут по большей части зерна с образованием структур распада (выделениями силикатной части).

Figure 5. Microprobe profiles for chrome spinel grains. a – chrome spinelide grain from Cl 0 sample and microprobe profile with the contents of the main elements. The main secondary changes are confined to the boundaries and cracks in the grain; b - grains of chrome spinel from the Cl 1-1 sample and microprobe profiles with the contents of the main elements; left grain with intensive crushing, right grain relatively whole; the most powerful changes occur along the boundaries of grains or debris; c - poorly deployed chrome spinel grain from the Cl 2-2 sample and microprobe profiles in parts with the contents of the main elements; changes occur mainly in the grain with the formation of decay structures (silicate part release).

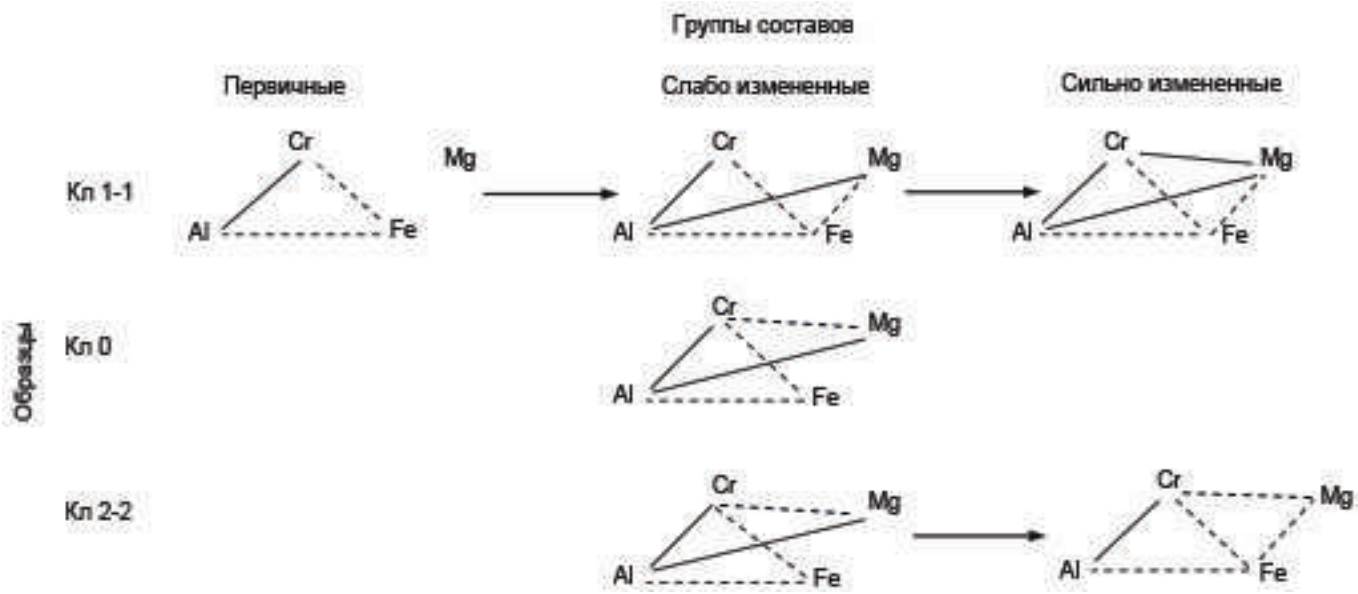

Рисунок 6. Эволюция корреляционных связей между основными элементами в изученных хромшпинелидах.
Figure 6. Evolution of correlation between the main elements in the studied chrome spinels.

расплывчаты, говорить о количестве вторичных фаз затруднительно, судя по характеру профилей (рис. 5), их также две, но они менее отчетливые.

Обращает на себя внимание тот факт, что границы раздела разных фаз не плавные, а достаточно резкие, что обычно для хромшпинелида. Это хорошо видно и на профилях, и при обычном наблюдении под микроскопом. Такая особенность позволила «разделить» профили на сегменты разного состава и провести статистический анализ выделенных групп составов. Данные отображены в виде диаграмм связей по коэффициентам корреляции (рис. 6).

Наиболее понятная картина наблюдается на примере образца Кл 1-1. Наблюдается постепенное замещение железом всех остальных элементов в кристаллической решетке хромшпинелида. Первая выборка – первичный хромшпинелид, вторая – промежуточная кайма (из кристаллической решетки удаляются алюминий и магний) и третья – краевая кайма (из кристаллической решетки выносится хром).

Образцы Кл 0 и Кл 2-2, как отмечалось ранее, не имеют первичных составов шпинелей, они уже подвержены изменениям. Это хорошо видно на примере главных выборок («основного» состава) обоих образцов. Далее идут уже различия. В образце Кл 0 нет достаточного количества данных для статистической обработки, а в Кл 2-2 обсчитанные несколько выборок дают довольно хаотичный набор графов. Вероятнее всего, границы переходов между разными состояниями шпинели плавные и сильно перемешанные.

В целом, судя по составу хромшпинелидов, а также по данным статистической обработки профилей, руды из тальк-хлоритовых сланцев претерпели минимум два этапа метаморфизма: ранний, целиком изменивший их состав в сторону более железистого (по сравнению с первичным) хромшпинелида, и более поздний, развивающийся по краевым областям минерала и приводящий к появлению субферрихромита.

Магнитная порошкография

С целью выявления (визуализации) в исследуемом образце магнитных фаз было осуществлено изучение магнитной структуры методом магнитной порошкографии на зернах Fe–Cr-шпинелей – основных носителей намагниченности этих пород. Как известно из опыта использования этого метода в магнетизме горных пород, по интенсивности осаждения магнитного порошка можно судить о химическом составе зерен, степени их однородности и других особенностях магнитного минерала.

На образце Кл 1-1 наблюдается неравномерное сплошное осаждение магнитного порошка в локальных областях на поверхности зерен. При этом отсутствует типичная доменная структура с доменными границами, которая наблюдается на зернах магнетита и моноклинного пирротина. Интенсивность окрашенности магнитных микрообластей пропорциональна степени осаждения магнитного порошка в этих участках зерен хромшпинели и определяется величиной и направлением вектора намагниченности. Наиболее интенсивно окрашенным областям соответствует наибольшая величина нормальной компоненты вектора намагниченности. Неравномерное распределение намагниченности по зерну свидетельствует о присутствии в нем магнитных фаз разного состава с соответствующей величиной интенсивности намагниченности.

Наблюдаемая магнитная структура с неравномерным и слабоконтрастным осаждением магнитного порошка на поверхности зерен, не характерным для равновесной магнитной доменной структуры, свидетельствует о неравномерном распределении вектора намагниченности. Она может быть идентифицирована как микромагнитная структура (ММС), которая наблюдалась и описана в ряде работ по изучению искусственных сплавов [15]. Аналогичную магнитную структуру мы впервые наблюдали на зернах хромшпинелидов из дунитов в коренном залегании платиноносного массива Кытлым, Северный Урал.

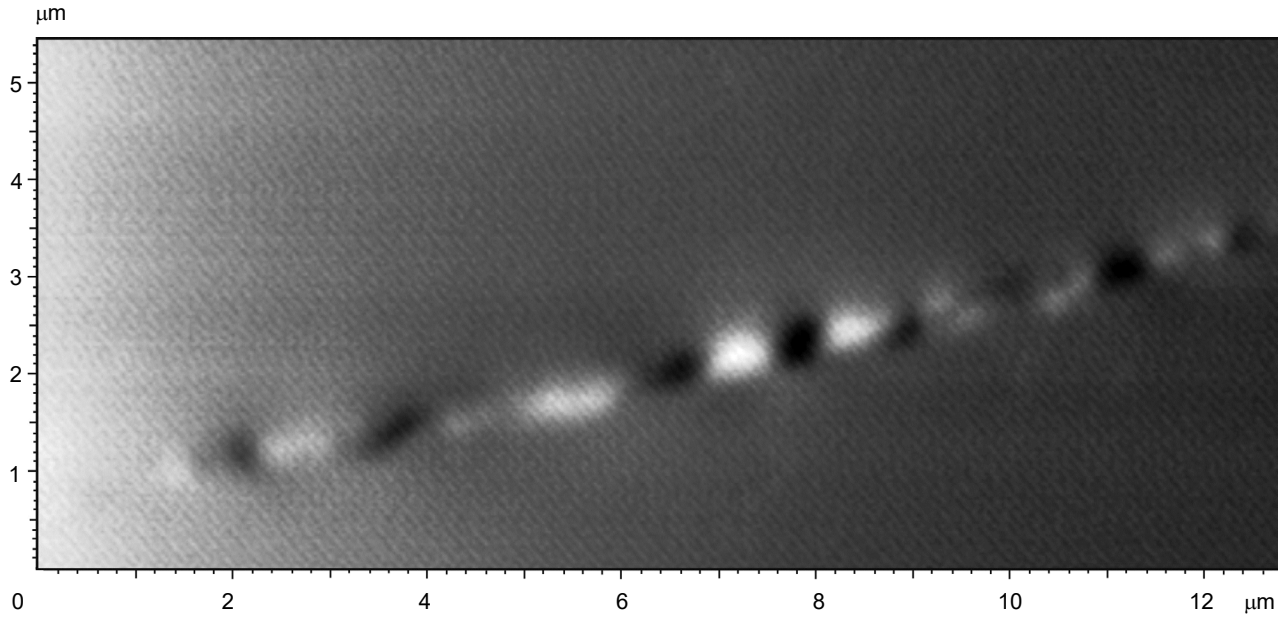

Рисунок 7. Магнитные диполи (одиночные домены) в немагнитной матрице первичного хромита (обр. Кл 1-1, метод магнитной силовой микроскопии).
Figure 7. Magnetic dipoles (single domains) in a non-magnetic matrix of primary chromite (sample Cl 1-1, magnetic force microscopy method).

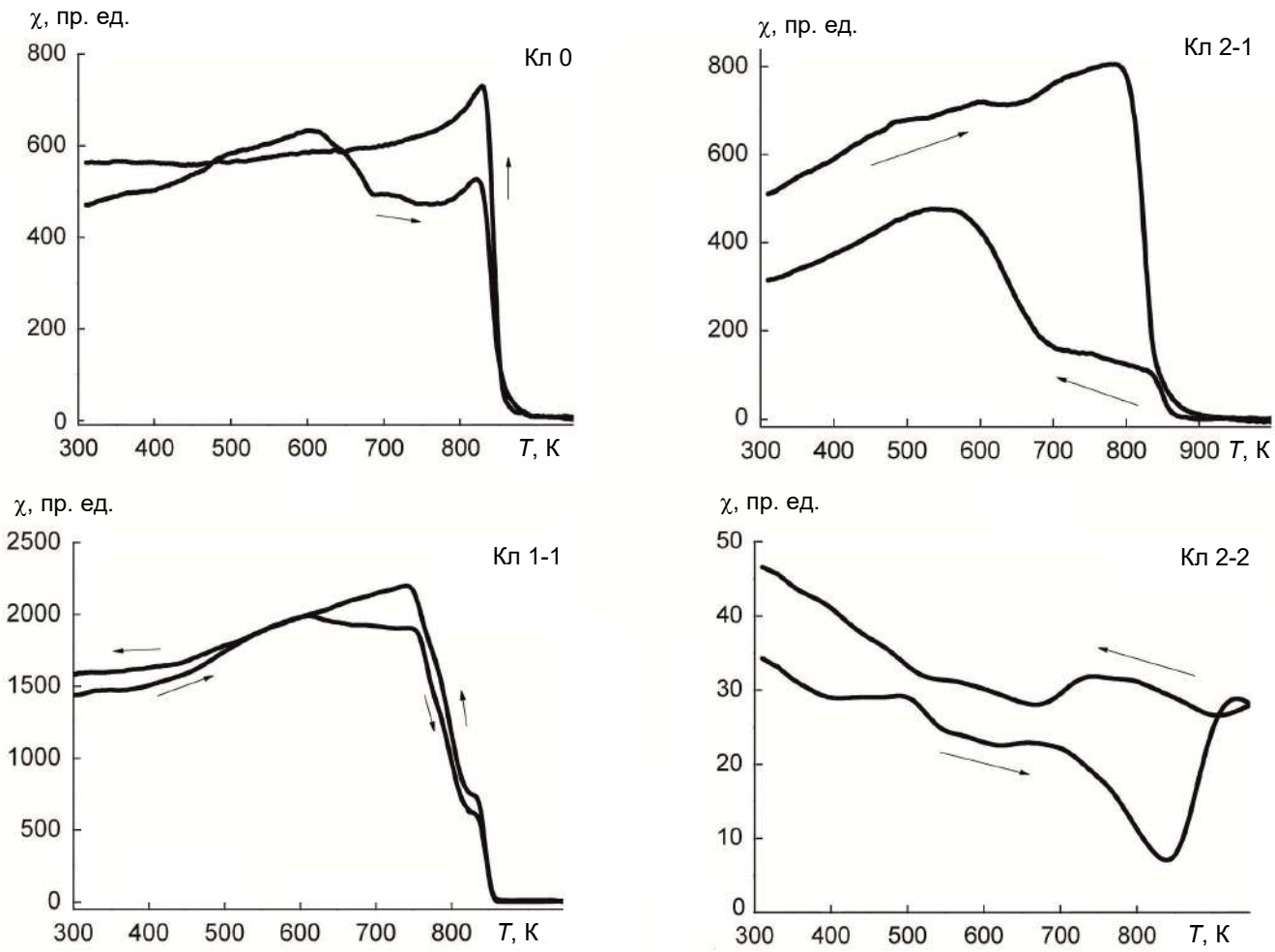

Рисунок 8. Термомагнитные кривые по исследуемым хромититам из проб Кл 0, Кл 1-1, Кл 2-1, Кл 2-2.
Figure 8. Thermomagnetic curves for the studied chromite from samples Cl 0, Cl 1-1, Cl 2-1, Cl 2-2.

Нам неизвестны другие публикации о выявлении ММС в природных магнитных минералах.

Исходя из наблюдаемой картины, следует отметить, что в данном исследовании наиболее интенсивно процесс формирования магнитной фазы развивается в тех зернах хромшпинели, которые были подвергнуты наиболее интенсивным динамическим (?) воздействиям.

Характер осаждения магнитной суспензии на поверхности зерен хромшпинели образца Кл 0 происходил нетипично: суспензия очень медленно перемещалась по поверхности зерна хромшпинели всей «массой», не осаждаясь и не выявляя областей с градиентом магнитного поля. Такое поведение магнитной жидкости может свидетельствовать о неустойчивой (нестабильной) магнитной структуре зерна, соответствующей метастабильному состоянию Fe–Cr-шпинели, характерному для начального этапа распада твердого раствора, в результате которого образуются 2 минеральные фазы: немагнитная Fe–Cr-шпинель и сильномагнитный магнетит/хроммагнетит [16, 17].

В структурно-однородной немагнитной микрообласти (реликт первичной хромшпинели) одного из ранее описанных зерен Fe–Cr-шпинели образца Кл 1-1 методом магнитной силовой микроскопии зафиксирована магнитная фаза, состоящая из одиночных магнитных диполей – микрообластей с однородной намагниченностью наноразмерного диапазона (рис. 7). Это впервые выявлено нами в зернах акцессорной Fe–Cr-шпинели Ключевского хромитоносного массива при исследованиях магнитной структуры железисто-хромистых шпинелей на атомно-силовом микроскопе в ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Термомагнитный анализ

Поскольку рудная минерализация на выбранном участке массива представлена, главным образом, хромшпинелидами изоморфного ряда «хромит–магнетит» и весьма незначительным количеством вторичного тонко распыленного в породе и руде магнетита, в данном исследовании мы уделили существенное внимание изучению магнитных свойств этих минералов. Этот выбор обусловлен высокой чувствительностью магнитной структуры и свойств минералов ряда $FeCr_2O_4$–Fe_3O_4 к их микроструктурным и фазовым изменениям в результате термодинамических воздействий.

По результатам изучения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi/\chi_0(T)$, в диапазоне от 300 до 900 К были выделены группы образцов, представляющих рудные и акцессорные Fe–Cr-шпинели, термомагнитные кривые которых представлены на рис. 8.

Как следует из хода кривых $\chi/\chi_0(T)$ (рис. 8), практически для всех образцов наблюдается температурный гистерезис термомагнитных кривых, наиболее существенный на первом цикле «нагрев–охлаждение». Наличие такого гистерезиса можно объяснить неравновесным состоянием хромшпинелидов и твердофазными реакциями, протекающими в течение температурного цикла. Другой характерной особенностью представленных термомагнитных кривых является затянутый ход их (в виде «горба»), вероятнее всего, также обусловленный неравновесным состоянием исходной магнитной фазы и наиболее ярко проявляющийся для хромшпинелидов из тальк-хлоритовых сланцев (образцы Кл 0, Кл 2-1, Кл 2-2).

Это характерно для исходного состояния акцессорного хромшпинелида из образца Кл 0, когда в результате нагрева примерно до 600 °С нестабильная исходная магнитная фаза трансформируется в термостабильную магнетитовую/хроммагнетитовую и обедненную Fe^{3+} хромшпинелевую фазы. Можно предположить, что в результате нагрева в образце Кл 0 происходит распад термодинамически неустойчивой исходной магнитной фазы хромшпинелида в результате перераспределения катионов по кристаллографическим позициям без изменения их валентности и баланса вещества в пределах зерна. В результате происходит образование незначительного количества хроммагнетитовой/магнетитовой фазы, обогащенной Fe^{3+} (увеличение магнитной восприимчивости этой фазы на кривой охлаждения невелико), и немагнитной (не проявляется на термомагнитной кривой в диапазоне температур 300–900 К) хромитовой фазы, существенно обедненной Fe^{3+} по сравнению с исходной магнитной фазой. Такой тип распада характерен для изоморфных серий магнитных минералов, например, для Ti–Mt ряда, когда образуются минералы той же серии, но по своему составу ближе к конечным членам серии [16, 18].

Иной результат получен для нестабильного хромшпинелида из бедной полосчатой руды (образец Кл 2-1), когда в результате нагрева до ~ 600 °С формируются магнитные фазы Fe–Cr-шпинели с температурами Кюри в диапазоне ~ 400–500 °С, которые при повторном цикле «нагрев–охлаждение» демонстрируют термостабильность.

Меньшая степень необратимости термомагнитных кривых (менее выраженный термомагнитный гистерезис и отсутствие «горба» на кривой нагрева) образца Кл 1-1 позволяет предположить, что хромшпинелиды из антигоритовых серпентинитов испытали при метаморфизме такие термодинамические воздействия, что лабораторный нагрев образца до 650 °С демонстрирует наибольшую термостабильность этого образца в исходном состоянии по сравнению с остальными образцами в этом исследовании, термомагнитные кривые которых проявляют необратимый ход и существенный температурный гистерезис.

Термомагнитная кривая образца вкрапленной руды Кл 2-2 $\chi/\chi_0(T)$ демонстрирует присутствие незначительного количества магнитной фазы с $T \approx 580$ °С (вторичный магнетит) и незначительного количества магнитного хромшпинелида, представленного редко встречающимися слабоизмененными участками в зернах первичного хромита.

Представленные результаты по термомагнитному анализу в диапазоне 300–900 К (с достаточной степенью вероятности) можно трактовать как свидетельство того, что акцессорные Fe–Cr-шпинели в исследованных образцах изначально (к моменту начала эксперимента) находятся в исходном неравновесном состоянии.

Исследуемые рудные/магнитные фракции хромшпинелей представлены набором фаз с разным содержанием Fe^{3+}. Это проявляется на термомагнитных кривых как в высокотемпературном, так и в низкотемпературном

диапазонах набором магнитных фаз с разными температурами Кюри.

Результаты профильных определений состава на зернах хромшпинелидов демонстрируют резкую дифференциацию состава не только между рудным и акцессорными хромшпинелидами, но и в самих зернах: увеличение содержания Fe, главным образом за счет Fe^{3+} (подтверждается результатами изучения магнитной микроструктуры на этих же зернах), происходит преимущественно вдоль трещин и по краям зерен. Термодинамические воздействия при региональном и контактном метаморфизме, имевшем место на изучаемом участке Ключевского массива, в разной степени изменили рудные и акцессорные хромшпинелиды, находящиеся в данном исследовании. При воздействии повышенных температур (выше 400 °С) в шпинелях происходят катионное упорядочение и/или распад (частичный или полный – в зависимости от содержания мольной доли Fe_3O_4) [19].

Эти процессы химических и структурных изменений первичного магматического гомогенного хромшпинелида зависят от ряда факторов: температуры метаморфризма, густоты вкрапленности хромшпинелида, интенсивности воздействия флюидной фазы и т. д. Они приводят к магнитным превращениям минерала, которые проявляются не только в изменении его основных магнитных параметров (намагниченности насыщения и температуры Кюри), но и в необратимом характере температурной зависимости магнитной восприимчивости при нагреве образцов до 650 °С.

Выводы

Был создан геолого-геофизический полигон в южной части Ключевского массива, в районе развития полосчатого дунит-клинопироксенитового комплекса. В статье описаны результаты работ по изучению состава и магнитных свойств хромшпинелидов из антигоритовых и тальк-карбонатных пород и получена детальная картина их изменения при метаморфизме.

Установлено, что все хромшпинелиды в той или иной степени подвержены вторичным изменениям, приводящим к появлениям магнитных фаз. Образование магнитной фазы начинается с формирования зародышей, состоящих из одиночных магнитных диполей, групп из 2–3 диполей или цепочек магнитных диполей, что впервые выявлено нами в зернах Fe–Cr-шпинели Ключевского хромитоносного массива. Диагностируются они лишь с помощью нанотехнологичных методов изучения – магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Далее происходит увеличение количества таких фаз, появление оптически диагностируемых вторичных изменений хромшпинелида в виде кайм и прожилков хроммагнетита.

Степень и характер изменения хромшпинелей в дунитах напрямую зависит от степени метаморфизма пород. При региональном низкотемпературном метаморфизме хромшпинелид частично или полностью замещается магнетитом (Кл 1-1). Контактовый среднетемпературный (450–550 °С) метаморфизм приводит к формированию зональных хромшпинелей более железистого, по сравнению с первичным, состава. Во втором случае реликты первичных хромшпинелидов уже не диагностировались, процесс изменения минерала шел минимум в две стадии.

Присутствие магнитных однодоменных частиц, обладающих максимально возможной остаточной намагниченностью, равной намагниченности насыщения, оказывает существенное влияние при формировании магнитных свойств пород и руд и, как следствие, может отражаться в картине регистрируемых аномалий геомагнитных полей. Изучение магнитных свойств рудного минерала может позволить создать полноценные методики поиска для данного типа оруденения.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГГ УрО РАН (номер гос. регистрации АААА-А18-118052590028-9).

*Статья посвящена памяти **Татьяны Андреевны Шерендо**, чья роль в проведении исследований была определяющей.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрябин В. Ю., Терентьев Р. А., Полякова Т. Н., Лебединский С. В. Поисковая геолого-геохимическая модель и сравнительная ресурсная оценка хромитовых руд в системе: рудное тело–вторичный ореол–поток рассеяния // Разведка и охрана недр. 2009. № 5. С. 41–48.
2. Цыганов В. А. Поисковые минералого-геохимические и геолого-геофизические модели месторождений хромитов в альпинотипных гипербазитах Урала // Разведка и охрана недр. 2009. № 5. С. 48–52.
3. Вдовин А. Г, Байдиков С. В., Алексеев А. В. Применение геофизических методов для обнаружения хромитовой минерализации в альпинотипных ультрабазитах Среднего Урала на примере Ключевского массива // Изв. вузов. Горный журнал. 2014. № 1. С. 146–150.
4. Шерендо Т. А., Вдовин А. Г., Мартышко П. С., Митрофанов В. Я., Алексеев А. В., Замятин Д. А., Важенин В. А., Памятных Л. А. Природа геомагнитных аномалий в метаморфизованных дунитах с хромитовым оруденением в южной части Ключевского альпинотипного массива (Средний Урал) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 3. С. 608–623. https://doi.org/10.15372/GiG20150308
5. Иванов К. С., Краснобаев А. А., Смирнов В. Н., Берзин С. В. Цирконовая геохронология мантийных ультрамафитов Ключевского массива Урала // ДАН. 2013. Т. 452, № 4. С. 419–423. http://dx.doi.org/10.7868/S0869565213290148
6. Булыкин Л. Д., Андреев М. И. Главные генетические типы хромитовых месторождений Урала и закономерности их размещения // Геология и полезные ископаемые Урала. Свердловск, 1990. С. 65–74.
7. Симонов В. А., Смирнов В. Н., Иванов К. С., Ковязин С. В. Расплавные включения в хромшпинелидах расслоенной части Ключевского габбро-гипербазитового массива // Литосфера. 2008. № 2. С. 101–115.
8. Алексеев А. В. Условия формирования и состав хромитовых руд Алапаевского, Верх-Нейвинского и Верблюжьегорского альпинотипных ультраосновных массивов Урала: автореф. дис. … канд. геол.-минерал. наук. Екатеринбург: УГГУ, 2005. 24 с.
9. Сазонов В. Н. Поведение хрома в гидротермальном процессе. М.: Наука, 1978. С. 37–141.
10. Barnes S. J., Roeder P. L. The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks // Journal of Petrology. 2001. Vol. 42, issue 12. P. 2279–2302. https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2279
11. Уханов А. В., Никольская Н. Е., Гужова А. В. Следы кристаллизационной дифференциации в уральских хромитах // Геохимия. 1990. № 1. С. 61–72.
12. Варлаков А. С. Петрология процессов серпентинизации гипербазитов складчатых областей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 224 с.

13. Чащухин И. С., Булыкин Л. Д., Чащухина В. А. О природе хромитового оруденения в породах дунит-клинопироксенитового комплекса офиолитов Среднего Урала // Ежегодник ИГГ УрО РАН. 2004. С. 353–358.
14. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. Petrologic Applications // Canadian Journal of Earth Sciences. 1967. Vol. 4, issue 1. P. 71–103. https://doi.org/10.1139/e67-004
15. Шерендо Т. А., Митрофанов В. Я., Мартышко П. С., Важенин В. А., Памятных Л. А., Алексеев А. В. Магнитные микрофазы в хромшпинелях альпинотипных ультрамафитов (Средний Урал) // ДАН. 2014. Т. 456, № 1. С. 101–105. https://doi.org/10.7868/80869565214130234
16. Михайлова Н. П., Глевасская А. М., Цыкора В. Н. Палеомагнетизм вулканогенных пород и реконструкция геомагнитного поля неогена. Киев: Наукова думка, 1974. 200 с.
17. Чащухин И. С., Вотяков С. Л., Щапова Ю. Л. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2007. 310 с.
18. Кошкина Т. М. Магнитные свойства хромитовых руд Сарановского месторождения // Петрофизические исследования на Урале. Свердловск, 1987. С. 64–68.
19. Harrison R. J., Putnis A. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities and cation ordering // Amer. Mineral. 1996. Vol. 81, № 3-4. P. 375–384. https://doi.org/10.2138/am-1996-3-412

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2019 года

УДК 553.08+550.38 https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-73-85

Composition, structure and magnetic properties of ore chrome spinels of the Klyuchevsky massif (Middle Urals)

Aleksandr Valer'evich ALEKSEEV[1,2*]
Tat'yana Andreevna SHERENDO[3]

[1] The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia
[2]Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
[3]Bulashevich Institute of Geophysics of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

Аннотация

The overall objective was to create a geological and geophysical field test site for chromite mineralization and detailed works in order to determine and test the main search criteria for disseminated mineralization. To create a field test site, an area was selected in the southern part of the Klyuchevsky massif characterized by abundant development of disseminated mineralization in the banded dunite-clinopyroxenite complex and strong processes of superimposed metamorphism.

This paper gives a piece of research on the composition of chrome spinel from disseminated ores that underwent metamorphism of different stages. The composition of chrome spinelide, the evolution of its metamorphism and the related changes in its magnetic properties are examined in detail.

It was established that all chrome spinels are of a high-chromium type, to one degree or another, they were subject to secondary changes, leading to the appearance of magnetic phases. The degree and nature of the change in chrome spinels in dunites directly depends on the degree of metamorphism of the rocks. The formation of the magnetic phase begins with the formation of nuclei consisting of single magnetic dipoles, groups of 2-3 dipoles or chains of magnetic dipoles, which was first discovered by us in chrome spinel grains. Then there is an increase in the number of such phases, the appearance of optically diagnosed secondary changes in chrome spinelide.

A comparison of the degree of variation of chrome spinel and its reflection in the pattern of recorded anomalies of geomagnetic fields allows us to identify some criteria for the search for disseminated chromite ores of this type.

Keywords: Klyuchevsky massif, chrome spinel, metamorphism, magnetic properties, magnetic dipole.

This work was carried out as part of the state assignment of the IGG UB RAS (state registration number AAA-A-A18-118052590028-9).

This paper is dedicated to the memory of ***Tatyana Andreevna Sherendo****, whose role was crucial in the research.*

REFERENCES

6. Koshkina T. M. 1987, *Magnitnyye svoystva khromitovykh rud Saranovskogo mestorozhdeniya* [Magnetic properties of chromite ores of the Saranovsky deposit]. Petrophysical studies in the Urals. Sverdlovsk, pp. 64–68.
1. Skryabin V. Yu., Terentyev R. A., Polyakova T. N., Lebedinsky S. V. 2009, Prospecting geological and geochemical model and comparative resource estimation of chromite ores in the system: ore body – epigenetic halo – dispersion trains. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources], No 5. pp. 41–48. (*In Russ.)*
2. Tsyganov V. A. 2009, Exploratory mineralogical-geochemical and geological-geophysical models of chromite deposits in alpinotype hyperbasites of the Urals. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources], No 5. Pp. 48–52. (*In Russ.)*
3. Vdovin A. G, Baidikov S. V., Alekseev A. V. 2014, Application of geophysical methods for the detection of chromite mineralization in alpinotype ultrabasites of the Middle Urals using the Klyuchevsky massif as an exanple. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal* [News of the Higher Institutions. Mining Journal], No 1. pp. 146–150. (*In Russ.)*
4. Ivanov K. S., Krasnobaev A. A., Smirnov V. N., Berzin S. V. 2013, Zircon geochronology of mantle ultramafic rocks of the Klyuchevsky massif of the Urals. *Doklady akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], vol. 452, No 4. pp. 419–423. (*In Russ*.) http://dx.doi.org/10.7868/S0869565213290148
5. Bulykin L. D., Andreev M. I. 1990, *Glavnyye geneticheskiye tipy khromitovykh mestorozhdeniy Urala i zakonomernosti ikh razmeshcheniya* [The main genetic types of chromite deposits of the Urals and the patterns of their location. Geology and Minerals of the Urals], Sverdlovsk, p. 65–74.
6. Simonov V. A., Smirnov V. N., Ivanov K. S., Kovyazin S. V. 2008, Melt inclusions in chrome spinels of the stratified part of the Klyuchevsky gabbro-hyperbasite massif. *Litosfera* [Lithosphere], No 2. pp. 101–115. (*In Russ*.)
7. Alekseyev A. V. 2005, *Usloviya formirovaniya i sostav khromitovykh rud Alapayevskogo, Verkh-Neyvinskogo i Verblyuzh'yegorskogo al'pinotipnykh ul'traosnovnykh massivov Urala* [Formation conditions and composition of chromite ores of Alapaevsky, Verkh-Neyvinsky and Verblyuzhegorsky alpinotype ultrabasic massifs of the Urals], PhD thesis, 24 p.
8. Sazonov V. N. 1978, *Povedeniye khroma v gidrotermal'nom protsesse* [The behavior of chromium in the hydrothermal process], Moscow, pp. 37–141.
9. Ukhanov A.V., Nikolskaya N.E., Guzhova A.V. 1990, Traces of crystallization differentiation in the Ural chromites. *Geokhimiya* [Geochemistry], No 1. pp. 61–72. (*In Russ.)*
10. Varlakov A. S. 1986, *Petrologiya protsessov serpentinizatsii giperbazitov skladchatykh oblastey* [Petrology of the processes of serpentinization of hyperbasites of folded areas]. Sverdlovsk, 224 p.

✉ alexeev@igg.uran.ru

11. Chashchukhin I.S., Bulykin L.D., Chashchukhina V. A. 2004, *O prirode khromitovogo orudeneniya v porodakh dunit-klinopiroksenitovogo kompleksa ofiolitov Srednego Urala* [On the nature of chromite mineralization in the rocks of the dunite-clinopyroxenite complex of ophiolites of the Middle Urals]. Yearbook of the IGG UB RAS. P. 353–358.
12. Irvine T. N. 1967, Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. Petrologic Applications. Canadian Journal of Earth Sciences. Vol. 4, issue 1. P. 71–103. https://doi.org/10.1139/e67-004
13. Sherendo T. A., Mitrofanov V. Ya., Martyshko P. S., Vazhenin V. A., Pamyatnykh L. A., Alekseev A. V. 2014, Magnetic microphases in chrome spinels of alpinotype ultramafic rocks (Middle Urals). *Doklady akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], vol. 456, No 1. Pp. 101–105. (*In Russ.)* https://doi.org/10.7868/80869565214130234
14. Mikhailova N.P., Glevasskaya A. M., Tsykora V.N. 1974, *Paleomagnetizm vulkanogennykh porod i rekonstruktsiya geomagnitnogo polya neogena* [Paleomagnetism of volcanic rocks and reconstruction of the geomagnetic field of the Neogene]. 200 p.
15. Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Schapova Yu.L. 2007, *Kristallokhimiya khromshpineli i oksitermobarometriya ul'tramafitov skladchatykh oblastey* [Crystal chemistry of chrome spinel and oxythermobarometry of ultramafic folded regions]. Ekaterinburg, 310 p.
16. Harrison R. J., Putnis A. 1996, Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities and cation ordering. Amer. Mineral. Vol. 81, No 3-4. P. 375–384. https://doi.org/10.2138/am-1996-3-412
15. Sherendo T. A., Vdovin A. G., Martyshko P. S., Mitrofanov V. Ya., Alekseev A. V., Zamyatin D. A., Vazhenin V. A., Pamyatnykh L. A. 2015, Nature of geomagnetic anomalies in metamorphosed dunites with chromite mineralization in the southern part of the Klyuchevsky alpinotype massif (Middle Urals). *Geologiya i geofizika* [Geology and geophysics], vol. 56, No 3. Pp. 608–623. https://doi.org/10.15372/GiG20150308
17. Barnes S. J., Roeder P. L. 2001, The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. Journal of Petrology. Vol. 42, issue 12. P. 2279–2302. https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2279

The article was received on November 25, 2019