

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ В АКЦЕССОРНЫХ ШПИНЕЛЯХ СИСТЕМЫ $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$ КЫТЛЫМСКОГО МАССИВА (платиноносный пояс Урала)

Т.А. Шерендо¹, П.С. Мартышко¹, В.П. Молошаг², А.А. Гараева², Д.А. Замятин^{1,2}, В.Я. Митрофанов³, Л.А. Памятных⁴

¹ *Институт геофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 100, Россия*

² *Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620075, Екатеринбург, пер. Почтовый, 7, Россия*

³ *Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия*

⁴ *Уральский государственный университет, 620083, Екатеринбург, ул. Ленина, 51, Россия*

На примере Кытлымского массива платиноносного пояса Урала детально изучены микроструктура и магнитные свойства аксессуарных железисто-хромистых шпинелей.

Впервые в дунитах в коренном залегании многофазного концентрически-зонального дунитового массива Кытлым (Северный Урал) выявлены ассоциирующие с коренной платиноидной минерализацией нетипичные железисто-хромистые шпинели в виде магнитных микрообластей в зернах первичной немагнитной Fe-Cr-шпинели, формирующие магнитные свойства вмещающих дунитов.

Установлено, что эти микрообласти в структурном отношении представляют собой выделения в твердом растворе $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$, обогащенные трехвалентным железом и являющиеся, вероятно, промежуточным продуктом трансформации первичной аксессуарной Fe-Cr-шпинели при становлении дунитового массива. В качестве магнитных образований они представляют магнитные микрофазы, которые характеризуются определенным химическим составом, катионным распределением и соответствующей им степенью обращенности решетки, определяющими основные магнитные свойства микрообласти: величину и направление вектора намагниченности в ней и температуру Кюри.

Образование этого не известного ранее магнитного типа Fe-Cr-шпинели, вполне вероятно, сопряжено с процессами формирования и концентрирования платиноидной минерализации в дунитах в коренном залегании платиноносного дунитового массива Кытлым.

Присутствие в породах и рудах носителей намагниченности такого типа важно учитывать при постановке геофизических исследований на хромитовых и платиново-хромитовых месторождениях Урала.

Железисто-хромистые шпинели, носители намагниченности, микронеоднородности структуры, микрофаза, дуниты, платиноносный пояс Урала.

STRUCTURAL AND MAGNETIC MICROINHOMOGENEITIES IN ACCESSORY SPINEL OF THE SYSTEM $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$ FROM THE KYTLYM MASSIF (Urals platinum-bearing belt)

T.A. Sherendo, P.S. Martyshko, V.P. Moloshag, A.A. Garaeva, D.A. Zamyatin, V.Ya. Mitrofanov, and L.A. Pamyatnykh

The microstructure and magnetic properties of accessory Fe-Cr-spinels from the Kytlym massif of the Urals platinum-bearing belt were studied. Atypical Fe-Cr-spinels in the form of magnetic microareas in grains of primary nonmagnetic Fe-Cr-spinel have been revealed for the first time in the bed dunites of the Kytlym multiphase concentrically zoned massif, North Urals. These spinels are responsible for the magnetic properties of the dunites.

It has been established that the microareas are separations in solid solution $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$, which are enriched in Fe^{3+} and are probably an intermediate product of the transformation of primary accessory Fe-Cr-spinel during the formation of the dunite massif. These are magnetic microphases with a particular chemical composition, cation distribution, and corresponding reversed crystal lattice, which determine the main magnetic properties of the microarea: the magnitude and direction of magnetization vector and Curie temperature.

The formation of this earlier unknown type of magnetic Fe-Cr-spinel is probably conjugate with the formation and concentration of PGE mineralization in the bed dunites of the Kytlym platinum-bearing massif.

The presence of such magnetization carriers in rocks and ores must be taken into account in geophysical research at the Urals chromite and platinum-chromite deposits.

Fe-Cr spinel, magnetization carrier, structural microinhomogeneities, microphase, dunite, Urals platinum-bearing belt

ВВЕДЕНИЕ

Формирование и преобразование железисто-хромистых шпинелей в породах и рудах хромитовых и платиново-хромитовых месторождений Урала тесно связано с процессами развития вмещающих пород и рудообразования. Это определяет разнообразие состава и физических свойств аксессуарных и рудообразующих хромшпинелей. Поэтому разработка научных критериев поиска и разведки хромитового оруденения невозможна без детального изучения главного рудного минерала — Fe-Cr-шпинели. Геофизический комплекс на основе магнито- и электроразведки для поиска и картирования площадей с Fe-Cr-шпинелевой минерализацией, перспективных на платиновое оруденение, алмазы и хромитовые руды, является достаточно простым в технической реализации, более эффективным и существенно дешевле по сравнению с традиционно используемым комплексом геохимия + гравиметрия.

В мировой и отечественной практике при поисках и разведке хромитовых руд [Kospiri et al., 1999; Ergan et al., 1999; Цыганов и др., 2009] и кимберлитов [Смелов и др., 2010], где основным источником аномалий геофизических полей являются хромшпинели, достаточно широко применяются магнито- и электроразведка. Выделение рудных тел по аномалиям электромагнитных полей осуществляется путем сопоставления горных масс с контрастами физических свойств. В данном случае контрасты свойств пород и руд обусловлены существенными изменениями физических и структурных свойств аксессуарных и рудных хромшпинелей. Однако недостаточная изученность фазовых и структурных особенностей, а также физических свойств хромшпинелей создает существенные трудности при постановке поисково-разведочных работ и интерпретации зарегистрированных аномалий геофизических полей, создаваемых рудными объектами. Изучение связи между микроструктурными особенностями рудного минерала и его физическими свойствами необходимо при решении задач эксплуатационной разведки и при фундаментальных исследованиях процессов рудообразования.

Присутствие ультрадисперсных рудных фаз как в виде отдельных зерен, так и в виде элементов структуры зерен рудных минералов в значительной степени влияет на физические свойства вмещающих пород и руд, что отражается на особенностях регистрируемых аномалий геофизических полей [Герник, 1993]. Особенно ярко влияние ультрадисперсной магнитной минерализации на аномалии электромагнитного поля проявляется в методе переходных процессов [Buselli, 1982; Кожевников, Снопков, 1995; Барсуков, Файнберг, 1997]. Известны немногочисленные работы по математическому моделированию индукционных переходных характеристик для геологических сред с ультрадисперсной рудной минерализацией [Lee, 1984; Кожевников, Антонов, 2008]. Работы по изучению влияния ультрадисперсных (наноразмерных) магнитных минералов на результаты магниторазведки авторам данного исследования не известны.

В физическом материаловедении в последние годы преобладающее количество работ посвящено изучению влияния размерного и структурного факторов на свойства вещества и использованию полученных результатов в практических целях. Установлено существенное влияние этих факторов на тип магнитной структуры и основные параметры ферромагнетиков (магнитную восприимчивость, остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, магнитную вязкость), что может иметь принципиальное значение при магнитометрических исследованиях горных пород и руд.

Изучение хромитовой минерализации Косьвинского дунитового тела направлено на решение одной из фундаментальных проблем геофизики по установлению связи между размерностью рудного компонента и особенностями регистрируемых геофизических полей. Это позволит изучать с помощью комплекса методов магнито- и электроразведки пространственно-временные закономерности формирования и концентрирования рудной минерализации. Использование данных, полученных при изучении Fe-Cr-шпинелей, позволит оптимизировать методику геофизической съемки и повысить качество интерпретации результатов съемки.

Объектом исследований хромитовой минерализации выбрано Косьвинское дунитовое тело — один из крупных структурных блоков платиноносного многофазного зонального дунитового Кытлымского массива, геологически детально изученного [Ефимов, Ефимова, 1967; Царицын, Фоминых, 1979; Ефимов, 1999]. Основными рудными минералами мафит-ультрамафитовых комплексов, к которым относится рассматриваемый платиноносный массив Кытлым, являются Fe-Cr-шпинели — члены изоморфного ряда $FeCr_2O_4$ — Fe_3O_4 — основные носители намагниченности дунитов этого геологического объекта. При изучении главных рудных минералов дунитовых массивов установлена корреляция между типоморфными особенностями хромшпинелей и ассоциирующих с ними платиноидов и выявлена эволюция составов хромшпинелидов на заключительной стадии их образования [Garuti et al., 2002; Волченко и др., 2005]. Исследования по эффективности применения магниторазведки для поисков и картирования платиново-хромитового оруденения мы начали с изучения рудных хромшпинелей, ассоциирующих с платиноидами, в пироксенитовых телах Косьвинского тела массива Кытлым. В результате были выявлены структуры распада, сформировавшиеся в зернах хромшпинели в ходе становления дунитового массива [Шерендо, Молошаг, 2008].

ПРОБОПОДГОТОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Цель данной работы — выявление особенностей магнитной структуры акцессорных Fe-Cr-шпинелей, являющихся основными носителями намагниченности дунитов и формирующих магнитные свойства вмещающей породы.

Для лабораторных исследований отобраны образцы дунитов в коренном залегании Косьвинского дунитового тела. Объектом изучения были зерна хромшпинелей в аншлифах и магнитные/рудные фракции образцов. Подготовка образцов хромшпинелей к детальным лабораторным исследованиям включала предварительное изучение аншлифов в отраженном свете с целью изготовления препаратов для наблюдений магнитной структуры и микрорентгеноспектрального анализа. Извлечение зерен хромшпинели из образцов дунитов производилось вручную путем дробления в яшмовой ступке, отбора под бинокулой и магнитной сепарации с помощью ручного магнита. Дробление образцов и извлечение рудных зерен производилось таким образом, что зерна Fe-Cr-шпинели практически не разрушались, вследствие этого порошковые фракции включают немагнитные и магнитные части зерен. Полученные порошковые образцы были использованы для термомагнитных исследований и рентгенофазового анализа.

Комплексирование стандартных методов изучения рудных минералов с редко используемыми микромасштабными и высокочувствительными методами помогает в решении поставленных задач. Такой комплекс позволяет обнаруживать и идентифицировать труднодиагностируемые природные ультрадисперсные рудные фазы, а также выявлять и изучать одно из важнейших информативных свойств минералов — микронеоднородность строения минеральных зерен.

В данном случае микроструктурные особенности строения зерен Fe-Cr-шпинелей были изучены на аншлифах образцов методом оптической микроскопии, а их магнитная структура — методом магнитной суспензии в ЦКП «Магнитная оптическая микроскопия» НИИ ФПМ Уральского госуниверситета на микроскопе Olympus BX-51. Определения состава Fe-Cr-шпинелей выполнены для этих же зерен методом микрорентгеноспектрального анализа по точкам и в виде профилирования по основным элементам в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН на микроанализаторе Cameca SX 100.

Порошковые образцы Fe-Cr-шпинелей были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в Уральском ЦКП «Современные нанотехнологии» Уральского госуниверситета на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Для изучения фазового состава магнитных фракций на установке для термомагнитного анализа в ИГФ УрО РАН были получены кривые температурной зависимости нормированной магнитной восприимчивости $\chi/\chi_0(T)$ 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 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав рассматриваемых шпинелей составляют основные компоненты Fe, Cr, Al, Mg и второстепенные — Ti, Mn, V, Ni, Zn. В результате вторичных геологических процессов в кристаллической решетке первичной низкожелезистой хромшпинели происходят трансформации в виде изоморфных гетеровалентных замещений в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках, которые приводят к перераспределению катионов по кристаллографическим позициям. Повышение содержания магнетитового компонента (в результате увеличения Fe^{3+}) связано с изменением степени обращенности решетки при постепенном переходе от нормальной шпинели FeCr_2O_4 к шпинели обращенного типа Fe_3O_4 . При этом изменяется характер магнитных взаимодействий внутри тетраэдрической и октаэдрической подрешеток и между ними. В результате этого в системе $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$ на основе первичной шпинели FeCr_2O_4 с низким результирующим магнитным моментом и температурой Кюри менее 100 К возможно формирование ферримагнитных фаз Fe-Cr-шпинелей с разной степенью обращенности кристаллической решетки и, соответственно, с разной величиной магнитного момента и с температурами Кюри выше 300 К [Robbins et al., 1971; Bordacs et al., 2009].

Методом термомагнитного анализа были исследованы магнитные фракции 25 образцов дунитов, отобранных в коренном залегании из разных точек Косьвинского дунитового тела. По результатам изучения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi/\chi_0(T)$ в диапазоне температур от 300 до 900 К была выделена группа образцов с нетипичными для природных ферримагнетиков вогнутыми термомагнитными кривыми (рис. 1, а), резко отличающимися по форме от типичных кривых природных ферримагнетиков, на которых четко выражены температуры Кюри T_c , как, например, на термомагнитной кривой природного магнетита (см. рис. 1, в). Аномальный ход зарегистрированных термомагнитных кривых позволяет интерпретировать их как результат присутствия в исследуемых об-

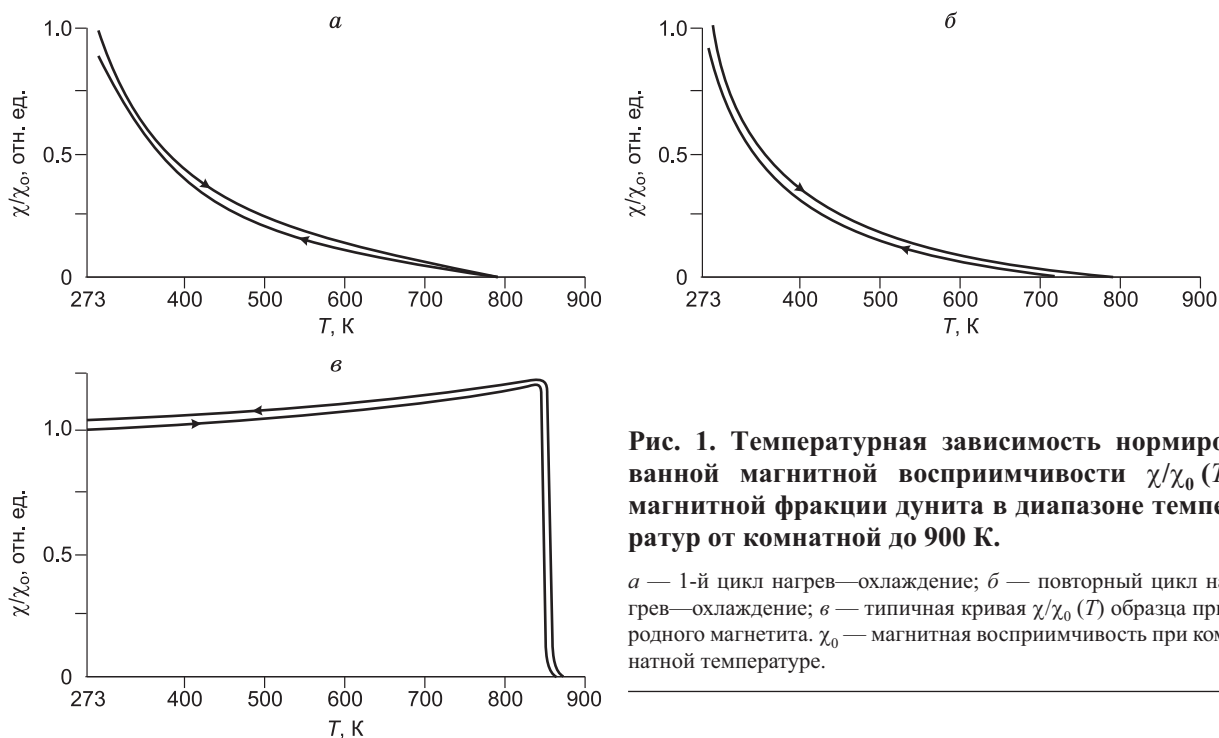


Рис. 1. Температурная зависимость нормированной магнитной восприимчивости $\chi/\chi_0(T)$ магнитной фракции дунита в диапазоне температур от комнатной до 900 К.

а — 1-й цикл нагрев—охлаждение; *б* — повторный цикл нагрев—охлаждение; *в* — типичная кривая $\chi/\chi_0(T)$ образца природного магнетита. χ_0 — магнитная восприимчивость при комнатной температуре.

разцах дунитов набора фаз промежуточного состава изоморфного ряда FeCr_2O_4 — Fe_3O_4 (система $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$), имеющих температуры Кюри в диапазоне от ~ 370 до ~ 770 К [Ziemniak, Castelli, 2003]. По данным авторов работы [Ziemniak, Castelli, 2003], температура Кюри $T_c = 370$ К соответствует Fe-Cr-шпинели с мольной долей хромита FeCr_2O_4 , равной 0.5, а $T_c = 770$ К — мольной доле хромита, равной 0.2.

Результаты рентгеновской дифрактометрии исследуемых образцов подтвердили их фазовую неоднородность. Из полученных дифрактограмм следует, что образцы не содержат фаз стехиометрического состава FeCr_2O_4 и Fe_3O_4 , а в них присутствуют фазы промежуточного состава изоморфного ряда FeCr_2O_4 — Fe_3O_4 .

Следует отметить, что при повторных отжигах ход кривых практически не изменяется (см. рис. 1, б), демонстрируя высокую термостабильность магнитных минеральных фаз в исследуемых дунитах. Такая стабильность обусловлена присутствием Fe^{3+} в алюмосодержащих хромшпинелях [Муравьева и др., 1979]. Аналогичный ход термомагнитных кривых был получен для Fe-Cr-шпинелей из океанских магматических пород Азоро-Гибралтарской зоны разломов [Трухин и др., 1996] и алмазосных пород Архангельской кимберлитовой провинции [Трухин и др., 1991].

Таким образом, нетипичная форма термомагнитных кривых в диапазоне температур от 300 до 900 К и результаты рентгенофазового анализа позволяют предположить присутствие в исследуемых образцах дунитов хромшпинели в виде совокупности ферримагнитных фаз переменного состава с температурами Кюри в диапазоне от ~ 370 до ~ 770 К.

С целью выявления (визуализации) в исследуемых образцах дунитов прогнозируемых ферримагнитных фаз было осуществлено изучение магнитной структуры методом магнитной порошкографии на зернах хромшпинелей — основных носителей намагниченности этих пород. Как известно из опыта использования этого метода в магнетизме горных пород [Грабовский, Жерденко, 1963; Глевасская, 1983; Герник, 1993], по интенсивности осаждения магнитного порошка можно судить о химическом составе зерен, степени их однородности и наличии структур распада. Этот метод широко используется при изучении особенностей доменной структуры пирротинов [Soffel, 1981; Halgedahl, Fuller, 1981].

На одних и тех же зернах хромшпинели была исследована магнитная структура и выполнен локальный анализ по точкам и в виде профилирования по основным элементам методом микрорентгеноспектрального анализа. Полученные результаты представлены в таблице, на рис. 2, 3.

Результаты наблюдений магнитной структуры на зернах Fe-Cr-шпинелей приведены на рис. 2. Исходное состояние наблюдаемой поверхности зерен I и II без магнитной суспензии показано на рис. 2, а. В краевой области зерна I хорошо видны участки с многочисленными локальными микроненодностями в отличие от однородной краевой зоны зерна II. На рис. 2, б представлена микрофотография магнитной структуры этих зерен, выявленной с помощью магнитной суспензии.

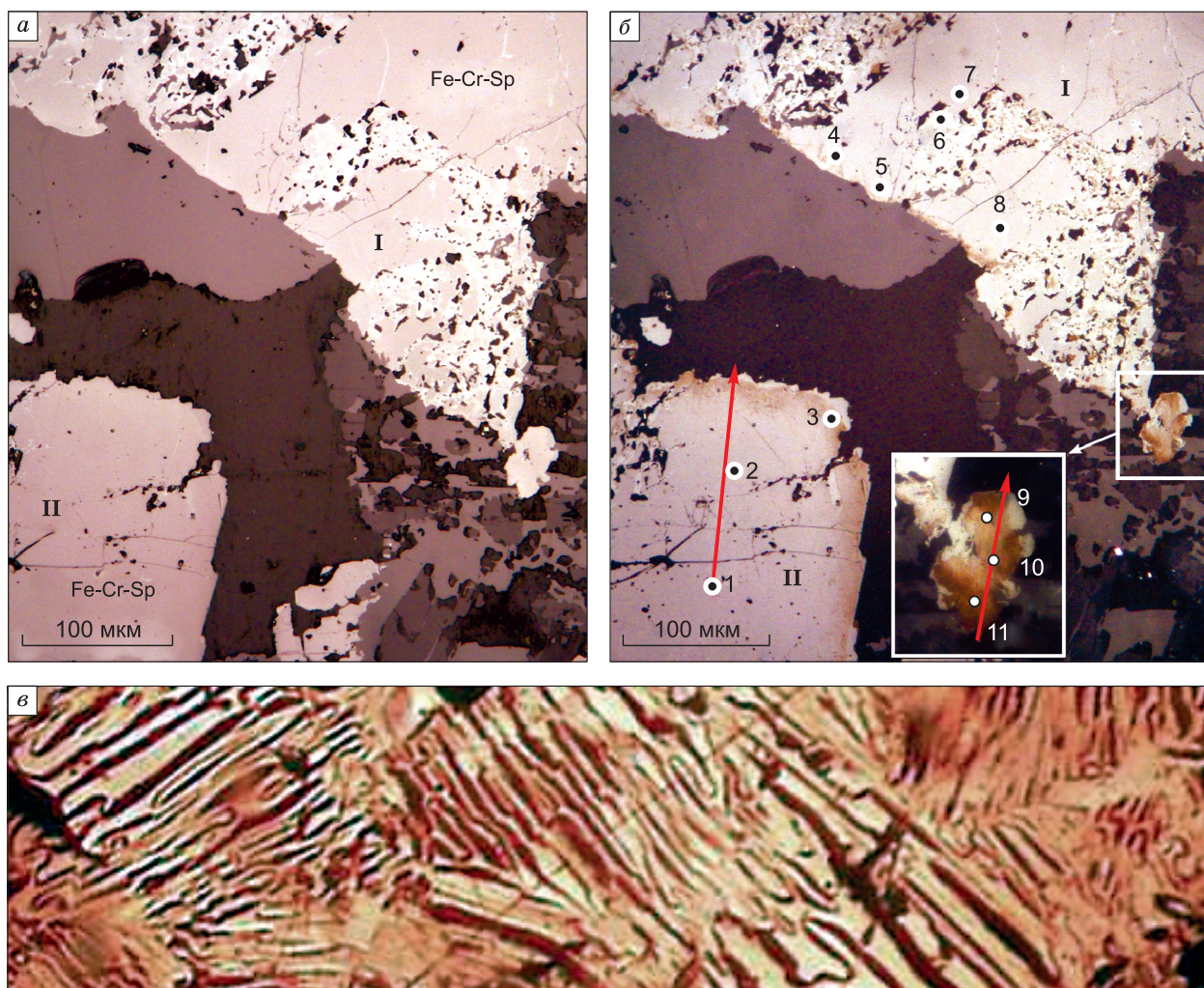


Рис. 2. Микрофотографии образца дунита с зернами I и II акцессорной Fe-Cr-шпинели (Fe-Cr-Sp).

a — исходное состояние поверхности образца (аншлиф); *б* — поверхность образца с нанесенной магнитной суспензией (коричневый цвет — области осаждения магнитного порошка); красные линии на I и II зернах Fe-Cr-Sp — линии элементного профилирования; цифрами обозначены точки локальных микрозондовых определений состава Fe-Cr-Sp (результаты см. таблицу); *в* — микрофотография доменной структуры образца природного пирротина (увел. 350).

Наблюдается неравномерное сплошное осаждение магнитного порошка в локальных микрообластях на поверхности зерен хромшпинели. При этом отсутствует типичная доменная структура с доменными границами, которая наблюдается, например, на зернах природного моноклинного пирротина (см. рис. 2, *в*). Интенсивность окрашенности магнитных микрообластей (см. рис. 2, *б*) пропорциональна степени осаждения магнитного порошка в этих участках зерен хромшпинели и определяется характером распределения вектора намагниченности. Наиболее интенсивно окрашенным областям соответствует наибольшая величина нормальной компоненты вектора намагниченности. Наблюдаемая магнитная структура с неравномерным и слабоконтрастным осаждением магнитного порошка на поверхности зерен, не типичным для равновесной магнитной доменной структуры, свидетельствует о неравномерном распределении вектора намагниченности. Она может быть идентифицирована как микромагнитная структура (ММС), наблюдавшаяся и описанная в ряде работ по изучению искусственных сплавов [Памятных и др., 2006]. Нам неизвестны случаи выявления ММС в природных магнитных минералах.

В зернах I и II (см. рис. 2) выделены (обведены) области, в которых присутствуют участки с интенсивным осаждением магнитного порошка. Следует отметить, что магнитные участки приурочены главным образом к краевым зонам и к тем внутренним областям зерна, где наблюдаются микроструктурные неоднородности: микротрещины, интерстиции между кристаллитами и другие нарушения однородности зерна.

Химический состав Fe-Cr-шпинелей из дунитов массива Кытлым, Северный Урал (мас. %)

№ п/п	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO*	FeO**	Fe ₂ O ₃ **	MnO	MgO	NiO	ZnO	Сумма
1	1.44	32.69	0.23	10.02	44.32	21.03	25.88	0.23	8.61	0.16	0.11	100.40
2	1.46	32.54	0.25	9.93	43.83	21.09	25.27	0.28	8.37	0.18	0.03	99.40
3	1.44	31.79	0.26	8.58	46.95	22.33	27.36	0.29	7.45	0.13	0.08	99.71
4	1.59	31.43	0.25	7.53	48.05	22.60	28.28	0.24	7.16	0.15	0.13	99.36
5	1.55	31.51	0.24	8.15	46.86	22.09	27.53	0.31	7.48	0.13	0.07	99.06
6	0.63	42.32	0.16	2.35	45.74	23.96	24.20	0.33	5.20	0.09	0.12	99.36
7	1.48	32.64	0.23	9.75	44.26	21.00	25.85	0.28	8.50	0.17	0.12	100.02
8	1.44	33.01	0.21	9.91	43.76	21.50	24.74	0.26	8.09	0.13	0.11	99.40
9	1.46	29.13	0.26	5.33	52.17	22.97	32.46	0.32	6.35	0.20	0.09	98.56
10	1.51	30.11	0.23	7.19	49.21	22.77	29.38	0.44	6.68	0.15	0.09	98.55
11	1.03	29.03	0.22	4.97	53.48	23.76	33.03	0.34	5.45	0.21	0.02	98.06

Примечание. 1—11 — точки локального определения состава, указанные на рис. 2, б.

Анализы хромшпинелей выполнены на микрозондовом анализаторе Cameca SX 100 в ИГГ УрО РАН, аналитик Д.А. Замятин.

* Данные микрозондового анализа (все железо двухвалентное).

** Соотношение железа двух- и трехвалентного определено из условия баланса валентностей [Finger, 1972].

В тех областях, где обнаружены магнитные микронеоднородности, были выполнены микрозондовые определения состава хромшпинели по точкам и путем профилирования по основным элементам Fe-Cr-шпинели (Fe, Cr, Al, Mg, Ti). Высокая степень дисперсии состава Fe-Cr-шпинели в пределах одного и того же зерна выявлена нами в изученных образцах дунитов. Результаты исследований (см. таб-

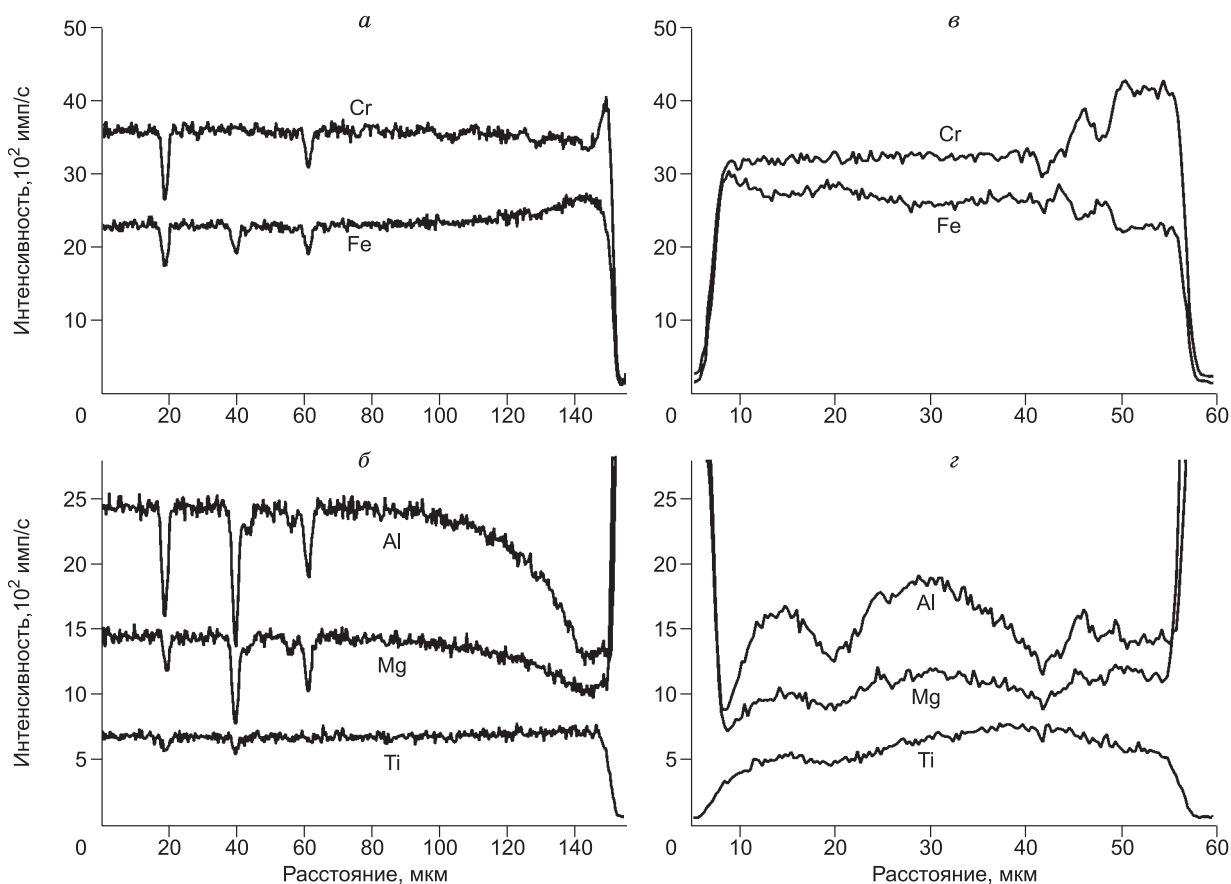


Рис. 3. Интенсивность рентгеновских K_{α} -линий элементов Cr, Fe, Al, Mg, Ti по двум профилям (см. рис. 2, б, красные линии).

а, б — соответствуют профилю по зерну II; в, г — по зерну I (врезка).

лицу, рис. 3) демонстрируют существенные различия между содержаниями основных компонентов в наиболее магнитных микрообластях (точки 9—11) и в немагнитной матрице зерна (точки 1, 2, 6—8). В магнитных областях зерен I и II, где интенсивность осаждения магнитного порошка максимальна, значительно повышены измеренное содержание $Fe_{\text{общ}}$ и рассчитанное Fe^{3+} по сравнению с немагнитной матрицей, где осаждения не происходит (см. таблицу; рис. 2, б; рис. 3). Различие в содержании Cr в этих областях также существенно.

Такие изменения состава в краевых зонах зерен Fe-Cr-шпинели, скорее всего, связаны с перераспределением элементов Fe и Cr между сосуществующими рудным минералом и породообразующим оливином на начальном этапе процесса серпентинизации. Это приводит к формированию вдоль границ зерен первично немагнитной Fe-Cr-шпинели узких магнитных зон с ММС (см. таблицу, рис. 2, точки 3—5). Такие твердофазные реакции диффузного характера между основными минералами дунитов, приводящие в краевых зонах к обогащению шпинели железом при обеднении ее хромом и магнием, описаны в работах [Царицын, 1975; Рудашевский, 1989]. Во внутренних областях зерен, где концентрация микро неоднородностей высока, наблюдаются локальные проявления магнитных фаз в области этих элементов структуры зерна (см. рис. 2, б, зерно I). Вероятнее всего, они обусловлены формированием микрообластей, обогащенных трехвалентным железом, в первичной немагнитной Fe-Cr-шпинели. Диффузный характер наблюдаемых изменений состава и, соответственно, катионного перераспределения в решетке Fe-Cr-шпинели приводит к отсутствию четких границ между областями с магнитной структурой и основной немагнитной матрицей зерна. Вышеизложенные результаты, полученные в данном исследовании, дают основание полагать, что локальные магнитные микро неоднородности, впервые выявленные нами в зернах акцессорной немагнитной Fe-Cr-шпинели, представляют собой магнитные микрофазы, каждая из которых характеризуется определенным химическим составом, катионным распределением, определяющими основные магнитные параметры микрообласти: величину и направление вектора намагниченности в ней и температуру Кюри.

Формирование подобных микрообразований начинается на латентном (начальном) этапе распада первичного твердого раствора замещения [Штейнберг, 1961]. Они являются продуктом изменения первичной хромшпинели в результате изоморфных замещений и, возможно, характеризуют «предраспадное состояние» как промежуточное для Fe-Cr-шпинели при ее трансформации из исходного состояния непрерывного твердого раствора в структуру распада [Чашухин и др., 2007].

Для изучаемых образцов дунитов типично метастабильное состояние минеральных фаз в результате нарушения химического равновесия между главными минералами дунитов: оливином и хромшпи-

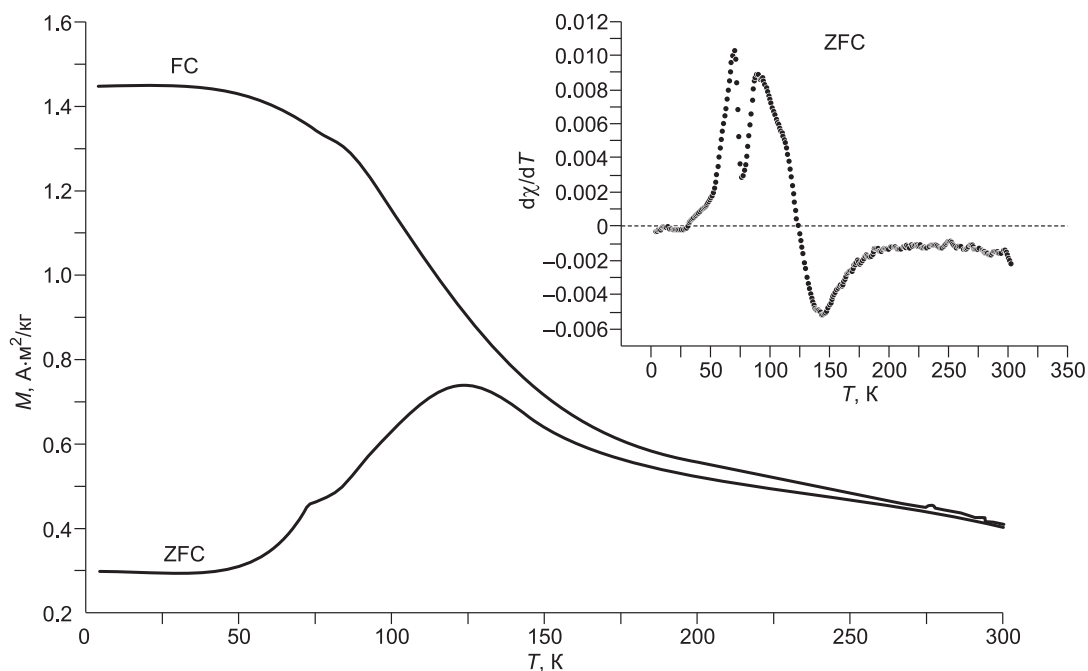


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ магнитной фракции дунита в низкотемпературном диапазоне при нагреве от 4 до 300 К в магнитном поле $H = 0.01$ Тл.

Кривая ZFC — исходное состояние образца, охлажденного до 4 К в нулевом магнитном поле; кривая FC — исходное состояние образца, охлажденного до 4 К в магнитном поле $H = 0.01$ Тл. Вставка — температурная зависимость производной от магнитной восприимчивости по температуре $d\chi/dT(T)$, исходное состояние образца — ZFC.

нелю [Чашухин и др., 2007]. Вполне вероятно, что формирование наблюдаемой в зернах Fe-Cr-шпинели микромагнитной структуры обусловлено ультрадисперсным характером новых образований и их неравновесным состоянием. ММС природных минералов требует отдельного детального изучения, и это является следующим этапом наших исследований аксессуарной и рудной Fe-Cr-шпинелей.

Результаты термомагнитных исследований при низких температурах в диапазоне от 4 до 300 К позволяют получить дополнительную информацию о магнитной структуре исследуемых Fe-Cr-шпинелей: на кривых зависимости намагниченности от температуры $M(T)$ регистрируются фазы с температурами Кюри, значения которых ниже 300 К, что характерно для Fe-Cr-шпинелей с низким содержанием трехвалентного железа [Robbins et al., 1971]. Кроме того, эти исследования позволяют получить информацию о наличии наноразмерных магнитных фаз в исследуемых образцах. На рис. 4 представлены результаты измерений температурной зависимости намагниченности $M(T)$ исследуемого образца при нагреве от 4 до 300 К в поле $H = 0.01$ Тл после предварительного охлаждения образца в нулевом магнитном поле (кривая ZFC) и охлаждения его в магнитном поле $H = 0.01$ Тл (кривая FC). Существенное различие между экспериментальными температурными зависимостями намагниченностей ZFC и FC можно объяснить наличием магнитных микронеоднородностей в исследуемом образце, связанных с образованием наноразмерных магнитных кластеров [Фертман и др., 2009]. Наличие широкого максимума на кривой ZFC, очевидно, связано с распределением магнитных микрофаз по размерам и неравномерным содержанием в них разновалентных ионов железа и хрома. Резкий рост намагниченности при температурах ниже 200 К на кривых FC и ZFC указывает на магнитный фазовый переход в образце, температура которого определялась взятием производной магнитной восприимчивости по температуре (см. рис. 4, вставка). Из представленного рисунка следует, что температура магнитного перехода $T_c = 144$ К. Дополнительный минимум на кривой $\partial\chi/\partial T$ при $T = 75$ К связан с изломом на кривой ZFC. Следует отметить, что аномалия в виде излома на кривой ZFC коррелирует с немонотонным поведением кривой FC в области этой температуры. Природа низкотемпературных магнитных аномалий, зарегистрированных в аксессуарной Fe-Cr-шпинели, требует дополнительных исследований.

Таким образом, результаты термомагнитных исследований, проведенных в широком температурном диапазоне, свидетельствуют о присутствии в изученных образцах магнитных микрофаз переменного состава системы $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$, обуславливающих особенности магнитного поведения аксессуарных хромшпинелей из дунитов. К.П. Белов с соавторами [1989] аналогичное поведение намагниченности при температурных исследованиях феррита-хромита FeCoCrO_4 объясняли наличием кластеров с ближним порядком и фрустрированной магнитной структуры. Особенности физических свойств соединений со структурой «спиновое стекло» и фрустрированной магнитной структурой детально описаны в работе [Binder, Young, 1986].

Как известно, магнетит и хромшпинели надежно диагностируются методами оптической микроскопии. В исследуемой группе образцов по результатам оптической микроскопии было установлено, что рудные минералы представлены преимущественно однотипной Fe-Cr-шпинелью за редким исключением (единичные зерна платиноидов и сульфидов). Сопоставление результатов микроскопических исследований на зернах Fe-Cr-шпинели в аншлифах (в том числе микрорентгеноспектральный анализ и магнитная порошкография) и данных термомагнитных и рентгенофазовых исследований рудных порошковых фракций образцов свидетельствует о том, что дисперсия свойств, выявленная при изучении порошковых фракций, обусловлена главным образом микронеоднородностью зерен Fe-Cr-шпинели. Это позволяет считать достаточно корректным сопоставление этих результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дунитах в коренном залегании Косвинского дунитового тела Кытлымского массива в зернах аксессуарной немагнитной Fe-Cr-шпинели впервые обнаружены микрообразования нетипичной магнитной хромшпинели, которые локализованы по границам микроструктурных неоднородностей и по краям зерен. Они представляют собой выделения в твердом растворе $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$, обогащенные трехвалентным железом и являющиеся, вероятно, промежуточным продуктом изменения первичной немагнитной хромшпинели при ее трансформации из исходного состояния непрерывного твердого раствора в структуру распада.

Установлено, что магнитной микрообласти в зерне Fe-Cr-шпинели свойственны определенный химический состав, величина и направление вектора намагниченности, наличие микромагнитной структуры. Границы магнитных микрообразований с немагнитной матрицей имеют размытый контур, что может быть связано с диффузионным характером изоморфных замещений в решетке хромшпинели.

Эти ультрадисперсные структурные элементы с микромагнитной структурой — магнитные микрофазы — обуславливают особенности магнитного поведения аксессуарной Fe-Cr-шпинели в широком диапазоне температур, аналогичные описанным в немногочисленных работах по изучению хромшпинелидов из океанических базальтов и кимберлитов и искусственных ферритов.

Образование этого не известного ранее магнитного типа акцессорной Fe-Cr-шпинели, вполне вероятно, сопряжено с процессами формирования и концентрирования платиноидной минерализации в дунитах в коренном залегании платиноносного Кытлымского массива.

Присутствие в хромшпинели магнитных микронеоднородностей, определяющих магнитные свойства пород и руд, необходимо учитывать при постановке геофизических исследований и интерпретации результатов геофизической съемки на хромитовых и платиново-хромитовых месторождениях Урала, что обеспечит наиболее реальную геологическую модель как конечный продукт геофизической съемки.

Авторы выражают благодарность за консультации и полезные дискуссии к.г.-м.н. И.С. Чашухину и А.В. Алексееву, д.ф.-м.н. Н.В. Баранову и А.П. Потапову.

Работа была частично выполнена по программе Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

ЛИТЕРАТУРА

Барсуков П.О., Файнберг Э.Б. «Каминный» суперпарамагнитный эффект над залежами золота и никеля // Докл. РАН, 1997, т. 353, № 6, с. 811—814.

Белов К.П., Горяга А.Н., Аннаев Р.Р., Кокорев А.И., Лямзин А.Н. Об аномальном поведении магнитных свойств феррита-хромита $FeCoCrO_4$ // Физика твердого тела, 1989, т. 31, вып. 5, с. 117—122.

Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Воронина Л.К., Нестерова С.И. Бутыринское палладиево-платиновое рудопроявление Каменно-Косьвинского массива — уральская версия платино-металлического оруднения пегматитового подтипа (Type P-unit) // Ежегодник-2004, Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2005, с. 317—328.

Герник В.В. Магнитные методы в геологии. СПб., Недра, 1993, 203 с.

Глевасская А.М. Магнитные минералы и магнетизм вулканитов. Киев, Наук. думка, 1983, 208 с.

Грабовский М.А., Жерденко О.Н. Исследование рудных минералов методом магнитной порошковой географии // Геология рудных месторождений, 1963, т. 5, № 1, с. 99—104.

Ефимов А.А. Платиноносный пояс Урала: тектонометаморфическая история древней глубинной зоны, записанная в ее фрагментах // Отечественная геология, 1999, № 3, с. 31—39.

Ефимов А.А., Ефимова Л.П. Кытлымский платиноносный массив. М., Недра, 1967, 335 с.

Кожевников Н.О., Снопков С.В. Магнитная вязкость траппов и ее связь с аномалиями электромагнитного поля в методе переходных процессов (Якутская кимберлитовая провинция) // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (5), с. 91—102.

Кожевников Н.О., Антонов Е.Ю. Влияние релаксации намагниченности однородного полупространства на индукционные переходные характеристики // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (3), с. 262—276.

Муравьева Н.С., Шевалеевский И.Д., Щербовский Е.Я. Кристаллизация хромшпинелидов в четвертичных базальтах Исландии // Изв. АН СССР, 1979, т. 248, № 2, с. 452—456.

Памятных Л.А., Пролубщиков О.В., Шматов Г.А., Кандаурова Г.С. Параметры доменных и микромагнитных структур в кристаллах ферритов-гранатов // Сб. трудов XX Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». М., МГУ, 2006, с. 439—440.

Рудашевский Н.С. Проявление твердофазных процессов диффузии катионов в оливине и хромшпинелиде в породах ультрамафитовых формаций // Геология и геофизика, 1989 (9), с. 80—86.

Смелов А.П., Андреев А.П., Алтухова З.А., Бабушкина С.А., Бекренев К.А., Зайцев А.И., Избеков Э.Д., Королева О.В., Мишнин В.М., Округин А.В., Олейников О.Б., Сурнин А.А. Кимберлиты трубки Манчары: новое кимберлитовое поле Центральной Якутии // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 153—159.

Трухин В.И., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Жилиева В.А., Кудрявцева Г.П., Михайличенко О.А., Сафрошкин В.Ю. Магнитоминералогия кимберлитоподобных пород севера европейской части СССР // Физика Земли, 1991, № 7, с. 39—51.

Трухин В.И., Дарченкова А.А., Жилиева В.А., Матвеев В.В. Особенности магнитных свойств магматических пород подводной горы Жозефин (Центральная Атлантика) // Физика Земли, 1996, № 5, с. 46—55.

Фертман Е., Безносков А., Десненко В., Баумер В., Матейченко П., Коваль А. Наноразмерный магнетит: микроструктура и магнитные свойства // Новое в магнетизме и магнитных материалах: сборник трудов XXI Международной конференции. М., Изд-во Моск. ун-та, 2009, с. 397—398.

Царицын Е.П. Природные типы акцессорных хромшпинелидов в гипербазитах и их петрологическое значение // Ежегодник-1974, Свердловск, ИГГ УНЦ АН СССР, 1975, с. 100—102.

Царицын Е.П., Фоминых В.Г. Об оливин-хромшпинелидовых парагенезисах в дунитах платиноносного пояса Урала // Тр. ИГГ УНЦ АН СССР, 1979, вып. 151, с. 86—94.

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.

Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Шапова Ю.Л. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2007, 310 с.

Шерендо Т.А., Молошаг В.П. Эффективность магниторазведки при поисках на элементы платиновой группы в пироксенитовых телах дунитовых массивов: геолого-генетические аспекты (на примере Урала) // Геофизические исследования Урала и сопредельных регионов: материалы международной конференции, посвященной 50-летию Института геофизики УрО РАН. Екатеринбург, ИГФ УрО РАН, 2008, с. 306—308.

Штейнберг С.С. Металловедение. Свердловск, Metallurgizdat, 1961, 599 с.

Binder K., Young A.P. Spin glasses: experimental facts, theoretical concepts, and open questions // Rev. Modern Phys., 1986, v. 58, № 4, p. 802—976.

Bordacs S., Varjas D., Kezsmarki I., Mihaly G., Baldassarre L., Abouelsayed A., Kuntscher C.A., Ohgushi K., Tokura Y. Magnetic-order-induced crystal symmetry lowering in ACr_2O_4 ferrimagnetic spinels // Phys. Rev. Lett., 2009, v. 103, iss. 7, id. 077205.

Buselli G. The effect of near surface superparamagnetic material on electromagnetic transients // Geophysics, 1982, v. 47, № 9, p. 1315—1324.

Ercan B.A., Sahin A., Yuceer R., Onal G. Determination of Kayseri chromite deposition by geophysics // Second Balkan Geophysical Congress and Exhibition. Istanbul, 1999, O10-2, p. 88—89.

Finger L.W. The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis // Carneg. Inst. Wash. Year Book, 1972, v. 71, p. 600—603.

Garuti G., Pushkarev E.V., Zaccarini F. Composition and paragenesis of Pt alloys from chromitites of the Uralian-Alaskan-type Kytlym and Uktus complexes, northern and central Urals, Russia // Canad. Miner., 2002, v. 40, p. 357—376.

Halgedahl S.L., Fuller M. The dependence of magnetic domain structure upon magnetization state in polycrystalline pyrrhotite // Phys. Earth Planet. Inter., 1981, v. 26, p. 93—97.

Kospiri A., Kosho P., Vukzaj N. Case histories of the application of geophysical methods to chromite exploration in the Balkans // Second Balkan Geophysical Congress and Exhibition. Istanbul, 1999, O7-3, p. 38—40.

Lee T.J. The transient electromagnetic response of a magnetic or superparamagnetic ground // Geophysics, 1984, v. 49, № 7, p. 854—860.

Robbins M., Wertheim G.K., Sherwood R.C., Buchanan D.N.E. Magnetic properties and site distributions in the system FeCr_2O_4 — Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4$) // J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, p. 717—729.

Soffel H.C. Domain structure of natural pyrrhotite in a rock matrix (diabase) // Phys. Earth Planet. Inter., 1981, v. 26, p. 98—106.

Ziemniak S.E., Castelli R.A. Immiscibility in the Fe_3O_4 — FeCr_2O_4 spinel binary // J. Phys. Chem. Solids, 2003, v. 64, p. 2081—2091.

*Рекомендована к печати 15 сентября 2011 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию 1 ноября 2010 г.,
после доработки — 23 июня 2011 г.*