ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В РУДООБРАЗУЮЩИХ ХРОМШПИНЕЛИДАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—800 °C

В.В. Бахтерев

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

Физическими, физико-химическими, минералого-петрографическими методами изучены образцы хромитовой руды из различных месторождений и рудопроявлений Урала. Получены температурные зависимости диэлектрических потерь девяти образцов хромитовой руды, состоящей на 95-98 % из хромшпинелидов. На всех кривых отчетливо отмечается максимум диэлектрических потерь, что указывает на то, что потери носят релаксационный характер. Положение максимума различно для исследованных хромшпинелидов и связано преимущественно с изменением соотношения $H = (FeO/Fe_{2}O_{2})^{*}$:(FeO/ $Fe_{0}O_{1}$ **. Здесь (FeO/Fe_O_)* и (FeO/Fe_O_)** — соотношения закисного и окисного железа соответственно в исходном образце и после нагревания его до 800 °C. Величина Н представляет собой относительное изменение отношения окисного и закисного железа FeO/Fe₂O₂ в образце хромшпинелида в процессе нагревания его до 800 °C. Положение максимума диэлектрических потерь для исследованных образцов меняется от 550 °C (обр. 1 — высокохромистый хромшпинелид с содержанием оксида хрома более 52 %) до 750°С (обр. 2 — глиноземистый магнезиальный с содержанием оксида хрома менее 30 %). Величина Н при этом меняется от 1.61 до 5.49 соответственно. Выявлена связь между положением максимума диэлектрических потерь на шкале температур исследованных образцов хромитовой руды и параметром *H*. Корреляционное уравнение имеет вид $H = 34.30 - 11.52N + 1.20N^2$ с основной ошибкой $\sigma = 0.19$. Здесь для упрошения записи принято $N = T \cdot 10^{-2}$. T — температура в °C.

Диэлектрические потери, высокая температура, гипербазиты, хромитовая руда, хромипинелиды.

DIELECTRIC LOSS IN ORE-FORMING CHROMIUM SPINEL AT TEMPERATURES FROM 20 TO 800° C

V.V. Bakhterev

Physical, physicochemical, and mineralogical-petrographic methods have been applied to samples of ophiolite-hosted chromite ore from different deposits and occurrences in the Urals. Temperature dependences of dielectric loss obtained for nine chromite ore samples consisting of 95–98% Cr spinel show prominent peaks indicating a relaxation origin of the loss. The analyzed samples have the loss peaks at different temperatures depending mainly on $H = (\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3)^*$: (FeO/Fe₂O₃)**, where (FeO/Fe₂O₃)* and (FeO/Fe₂O₃)** are the ferrous/ferric oxide ratios in the samples before and after heating to 800 °C, respectively, and *H* is thus the heating-induced relative change in the FeO/Fe₂O₃ ratio. These peak temperatures vary from 550 °C (sample 1, high-Cr chromium spinel with more than 52% Cr₂O₃) to 740 °C (sample 2, aluminous and magnesian spinel with less than 30% Cr₂O₃), and *H* ranges correspondingly from 1.61 to 5.49. The temperature of the loss peaks is related with *H* as $H = 34.30 - 11.52\text{N} + 1.20\text{N}^2$, with an error of $\sigma = 0.19$ ($N = T \cdot 10^2$, *T* is temperature in °C).

Dielectric loss, high temperature, ultramafic rocks, chromite ore, chromium spinel

введение

Хромшпинелиды относятся к группе сложных оксидов переменного состава с общей формулой (Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)₂O₄. Они являются примером изоморфного ряда минералов с весьма широкими пределами изоморфного замещения отдельных оксидов. Состав хромшпинелидов, их структурные особенности зависят от химического состава и термодинамических условий кристаллизации среды, что делает эти минералы индикаторами среды минералообразования [Кашин, 1937; Соколов, 1948; Макеев, 1992; Чащухин и др., 2007]. Кроме общегеологического, изучение хромшпинелидов представляет чисто практический интерес. Являясь рудообразующими минералами, они определяют технологические свойства хромитовых руд.

Переменный химический состав и связанная с ним структура хромшпинелидов находят свое отражение в типоморфизме их физических свойств. Выявлена широкая их изменчивость. В научной литературе опубликовано огромное количество работ по хромшпинелидам, в том числе крупных обобщений, например [Карякин, Пятикоп, 1955; Беликов и др., 1962; Бушуева и др., 1979; Карабцов и др., 1980; Яковлев, 1980; Макеев и др., 1984; Бахтин и др., 2006; Вахрушева и др., 2006]. Однако несмотря на существенные вариации физических параметров хромшпинелидов, позволяющих использовать их в диагностичес-

© В.В. Бахтерев, 2009

ких целях и в качестве типоморфных признаков, диагностика минеральных видов хромшпинелидов достаточно сложна вследствие неоднозначности решения обратной задачи. Хотя в ряде случаев, например [Бушуева и др., 1979; Яковлев и др., 1980; Макеев и др., 1984; Светов и др., 2003] выявлена корреляция состава хромшпинелидов с их оптическими, магнитными свойствами, ИК-спектрами, спектрами ЯГР, структурными параметрами и др. Тем не менее проблема типоморфизма хромшпинелидов не теряет своей актуальности. Важное место в этом ряду могут занять электрические свойства, в том числе при высоких температурах, хромшпинелидов, которые несут информацию о кристаллохимических особенностях фазового и структурного состояния вещества [Бахтерев, 2008].

Цель работы состоит в исследовании особенностей диэлектрических потерь рудообразующих хромшпинелидов, их температурной зависимости во взаимосвязи с химическим составом и фазовыми превращениями в их структуре.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Методика и установка для высокотемпературных исследований электропроводности образцов горных пород описана нами ранее [Бахтерев, 2000, 2004]. Методика включает физические, физико-химические, минералого-петрографические методы. Тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) измеряли двухэлектродной установкой в режиме динамического нагрева через каждые 10° в интервале температур 20–800 °C. Скорость нагревания 4 град/мин. Температуру определяли на расстоянии 10 мм от образца хромель-алюмелевой термопарой. Исследуемые образцы вырезали в форме кубика с ребром 15 мм и помещали между плоскими электродами (один электрод медь, второй — нержавеющая сталь). В качестве измерительного пробора использован «Измеритель L, C, R цифровой» Е7-8. Рабочая частота прибора 1000 Гц.

Изучено девять образцов хромитовой руды из ряда месторождений и рудопроявлений разных гипербазитовых массивов Урала. Образцы: 1—3—отобраны из Пьяноборского месторождения; 4— Карасьевского (Первомайский массив); 5— Поденного (Алапаевский массив); 6, 7— Сарановского; 8— Барсучьего (Ключевской массив); 9— из месторождения Кладовка (Каркодинский массив). Из образцов изготовлены полировки и прозрачные шлифы, которые изучены под микроскопом. Хромитовая руда на 95—98 % состоит из зерен хромшпинелидов. Установлены массивная, прожилковая и трещиноватая текстуры и разнообразная структура: мелкокрупнозернистая, порфировидная, коррозионная, петельчатая, аллотриоморфно-зернистая, гипидиоморфно-зернистая. Нерудные минералы представлены главным образом серпентином, антигоритом, хлоритом, хризотилом и располагаются между зернами хромшпинелида в виде вкраплений и прожилок сложной формы. Химические анализы выполнены в аналитической лаборатории ОАО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург, аналитик Г.А. Куприянова). Результаты анализов даны в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены также содержания оксидов железа в исследованных образцах после нагревания их до 800 °С. Рентгенофазовый анализ двух образцов (1 и 4) выполнен в ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Н.И. Игнатьева).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные кривые тангенса угла диэлектрических потерь образцов, описанных в табл. 1 и 2, приведены на рис. 1 и 4. На всех кривых отчетливо отмечается максимум диэлектрических потерь, указывающий, что потери носят релаксационный характер. Положение максимума диэлектрических потерь для исследованных образцов меняется от 550 °C (обр. 1 — высокохромистый хромшпинелид с содержанием оксида хрома более 52 %) до 750 °C (обр. 2 — глиноземистый магнезиальный с содержанием окси-

в исследованных образцах хромитовой руды												
№ образца	До прокаливания				После прокаливания							
	Содержание оксидов, %			$(E_{2}O/E_{2}O)*$	Содержание оксидов, %		(E ₂ O/E ₂ O)**	Н, отн. ед.	<i>T</i> , °C			
	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	$(\operatorname{FeO}/\operatorname{Fe}_2O_3)^{\circ}$	FeO	Fe ₂ O ₃	$(re0/re_2O_3)^{***}$					
1	52.7	9.96	3.90	2.55	7.52	4.75	1.58	1.61	550			
2	52.1	15.00	4.40	3.41	12.10	6.13	1.97	1.73	555			
3	45.2	10.11	3.15	3.21	7.15	4.23	1.69	1.90	600			
4	36.5	11.60	2.40	4.83	7.24	8.25	0.88	5.49	750			
5	39.8	11.50	3.20	3.59	7.23	7.48	0.97	3.70	700			
6	34.7	12.51	4.70	2.66	6.96	9.46	0.74	3.59	690			
7	30.2	12.01	4.48	2.70	6.53	7.85	0.91	2.96	680			
8	32.5	10.79	4.01	2.70	6.58	11.40	0.58	4.66	730			
9	37.0	14.91	3.30	4.52	9.02	8.20	1.10	4.11	720			

Таблица 1. Содержание оксидов хрома и железа и температура максимума диэлектрических потерь в исследованных образцах хромитовой руды

Примечание. $H = (FeO/Fe_2O_3)^*:(FeO/Fe_2O_3)^{**}.$

(U, ккал/п	моль) исследованны	х обр. 1 и 4	- Минород	Химическая		
Оксид	Обр. 1 Обр. 4		- Минерал	формула	U, KRAJI/MOJIB	
Cr ₂ O ₃	52.70	36.50	Хроматит	CaCr ₂ O ₄	3200	
Al_2O_3	12.45	25.11	Пикохромит	MgCr ₂ O ₄	4500	
FeO	9.96	11.60	Магнохромит	(Mg,Fe)Cr ₂ O ₄	4700	
Fe ₂ O ₃	3.90	2.40	Алюмохромит	Fe(Cr,Al) ₂ O ₄	7050	
MgO	14.17	16.13	Хромпикотит	$(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$	7600	
U	4500	7600	Магниферрихромит	Mg(Cr,Al,Fe) ₂ O ₄	9700	

Таблица 2. Содержание основных оксидов (%), энергия кристаллической решетки

Таблица 3. Энергия (U, ккал/моль) решетки минералов хромшпинелидов

да хрома менее 30 %). Далее мы сопоставили положение максимума на кривой диэлектрических потерь с величиной отношения окисного и закисного железа (FeO/Fe₂O₃)* в исходном образце хромшпинелида и в том же образце после его нагревания до 800°С (FeO/Fe₂O₃)** (рис. 2). Оказалось, что чем менее окислено железо в исходном образце хромшпинелида, тем интенсивнее происходит его окисление в процессе нагревания. При этом максимум диэлектрических потерь фиксируется при более высоких температурах. Более тесная связь выявлена между положением максимума диэлектрических потерь и величиной $H = (FeO/Fe_2O_3)^*$: (FeO/Fe₂O₃)** (рис. 3). Величина H представляет собой относительное изменение отношения окисного и закисного железа FeO/Fe₂O₃ в образце хромшпинелида в процессе нагревания до 800 °С. Корреляционное уравнение этой связи, вычисленное по способу Чебышева [Митропольский, 1971] для случая малого числа испытаний с неравно отстоящими значениями исследуемых величин, имеет вид $H = 34.30 - 11.52N + 1.20N^2$ с основной ошибкой $\sigma = 0.19$. Здесь для упрощения записи принято $N = T \cdot 10^{-2}$, T — температура в °С.

Так как реальные диэлектрики обладают некоторой электропроводностью, то в них имеются потери энергии, связанные с протеканием электрического тока (джоулевы потери), величина которых не зависит от частоты. Когда говорят о диэлектрических потерях, то имеют в виду потери при переменном напряжении. В переменном электрическом поле диэлектрические потери складываются из потерь проводимости и потерь, обусловленных установлением различных видов поляризации (релаксационные потери). Если проводимость диэлектрика мала, то диэлектрические потери имеют чисто релаксационный характер и в температурном ходе имеют максимум. При наличии заметной сквозной проводимости температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь усложняется [Сканави, 1960]. Природа поляризации определяет величину диэлектрических потерь, которые неразрывно связаны с неоднородностью структуры вещества.

Известно [Кашин, 1937], что в процессе метаморфизма ультраосновных пород состав хромшпинелидов изменяется. Это изменение выражается главным образом в том, что значительная часть закисного железа переходит в окисную форму [Кашин, 1937; Книпович, 1937; Алексеев и др., 2002]. Образующаяся



Рис. 1. Температурные кривые тангенса угла диэлектрических потерь образцов хромитовой руды.

Цифры на рисунке — номера проб (см. табл. 1, 2).



Рис. 2. Связи между положением максимума на температурной кривой диэлектрических потерь (T, °C) с отношением оксидов двухвалентного и трехвалентного железа образцов хромитов (FeO/Fe,O₃).

Темные кружки — $T \circ C = f(FeO/Fe_2O_3)^{**}$ после нагревания образца до 800 °C; светлые кружки — значения (FeO/Fe_2O_3)* в исходных образцах 1, 4.

Рис. 3. Положение максимума диэлектрических потерь на шкале температур T, °С исследованных образцов хромитовой руды в зависимости от параметра H.

Цифры на рисунке — номера проб (см. табл. 1). Сплошная линия — кривая корреляции H = f(N), где $N = 10^{-2} \cdot T$.

при этом оксид железа входит в кристаллическую решетку хромшпинелида, вследствие чего нарушается ее строение. Экспериментальными исследованиями образцов хромшпинелидов [Карякин, Пятикоп, 1955] установлено, что на поверхности зерен кемпирсайского хромшпинелида, нагретого до 530 °C, появляются анизотропные участки, а при температурах 600—650 °C в таких участках уже различимы (под микроскопом) мельчайшие игольчатые образования, представленные гематитом. При исследовании другого образца хромшпинелида из Сарановского месторождения ани-



зотропная пленка на поверхности зерен появляется при температурах 650—700 °С. Авторы работы [Куликов и др., 1948] дериватографией исследовали поведение хромшпинелидов при нагревании. При температуре 400—500 °С они зафиксировали экзотермический эффект (с выделением тепла), обусловленный окислением двухвалентного железа с образованием Fe₂O₃. По данным [Минералы..., 1967], при 450 °С также отмечен экзотермический эффект, а при температуре выше 500 °С происходит выделение оксидов хрома.

Приведенные примеры показывают, что распад и изменение минералов хромшпинелидов происходят при разных температурах и связаны с химическим составом, с составом связана и прочность кристаллической решетки. Чем прочнее кристаллическая решетка минерала, тем при более высокой температуре происходит ее разрушение, что отражается на положении максимума на температурной кривой диэлектрических потерь.

А.Е. Ферсман предложил использовать полученные им некие энергетические коэффициенты (эк) отдельных ионов для оценки энергии кристаллической решетки соединения [Ферсман, 1958]. При этом под энергией решеток А.Е. Ферсман подразумевает количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы разъединить ионы решетки и перенести их в бесконечность. Используя метод расчета энергии кристаллической решетки суммированием энергетических коэффициентов, составляющих кристалли ионов $U = 256.1\Sigma_{3\kappa}$ ккал/моль, мы рассчитали энергию кристаллической решетки некоторых минералов хромшпинелидов (табл. 3). При расчетах названия минералов и химические формулы приведены по Г. А. Соколову [1948]. Параметры энергий свидетельствуют о том, что кристаллическая решетка обр. 1 (U = 4500 ккал/моль) значительно легче разрушается, чем обр. 4 (U = 7600 ккал/моль). По данным рентгенофазового анализа, обр. 1 определен как преимущественно пикохромит, обр. 4 как преимущественно хромпикотит. Таким образом, результаты исследования диэлектрических потерь не противоречат работе [Ферсман, 1958].



Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов 1 (*a*) и 4 (*б*) массивной хромитовой руды при первом (1), втором (2) и третьем (3) прокаливаниях.

Содержание оксида хрома (%) в образцах: *а* — 52.7; *б* — 30.2.

При повторном и третьем испытаниях образцов было установлено следующее. В одних образцах максимум диэлектрических потерь при втором и следующих испытаниях фиксировался при той же температуре, что и первый раз. В другой части образцов максимум при последующих испытаниях каждый раз смещался в область более низких температур (рис. 4). В обоих случаях диэлектрические потери увеличивались. Первая группа образцов — высокохромистые хромшпинелиды с содержанием оксида хрома 45—52 %, вторая — глиноземистые магнезиальные хромшпинелиды с содержанием оксида хрома 30— 35 %. Вероятная причина этого явления состоит в следующем. В образцах хромшпинелидов первой части образцов при втором и последующем испытаниях в структуре хромшпинелидов могут накапливаться неоднородности преимущественно за счет окисления еще оставшегося закисного железа. В конкретном образце выделение окисного железа происходит при той же температуре, что и в первом испытании. Добавляется лишь количество неоднородностей, что и приводит к росту диэлектрических потерь. В образцах второй группы, возможно, наряду с образованием неоднородностей за счет добавления окисного железа, существенно больше, чем в первой группе, образуются неоднородности за счет механического разрушения вещества. Так, по данным [Невраева, 2007], при нагревании до 800 °С хромитовой руды с содержанием хромшпинелидов 95—98 % пористость образцов возрастает в 4—5 раз за счет разрушения нерудных минералов. За счет этого процесса в образцах накапливаются новые неоднородности, связанные с необратимыми процессами в его структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как мы не имели данных о минеральном и химическом составе (кроме образцов 1 и 4) исследованных хромшпинелидов, то приведенные результаты позволяют говорить лишь о принципиальной возможности использовать полученную дополнительную информацию о хромшпинелидах в качестве петрогенетических индикаторов хромитовых месторождений и вмещающих их ультраосновных пород. Кроме того, исследование взаимосвязи структурных и физических свойств (диэлектрических потерь) рудных хромшпинелидов дает информацию для прогнозирования технологических свойств хромитовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

Алексеев А.В., Малахов И.А., Бурмако П.Л. Метаморфизм хромитовых руд Верблюжьегорского массива (Южный Урал) // Эволюция внутриконтинентальных подвижных поясов: тектоника, магматизм, седиментогенез, полезные ископаемые. (Материалы научной конференции). Екатеринбург, УрО РАН, 2002, с. 153—156.

Бахтерев В.В. Методика измерения электрического сопротивления гипербазитов при высоких температурах // Уральский геофизический вестник № 1. Екатеринбург, УрО РАН, 2000, с. 18—20.

Бахтерев В.В. Оценка формационной принадлежности гипербазитов Урала по параметрам их высокотемпературной электропроводности // Докл. АН, 2004, т. 398, № 3, с. 371—373.

Бахтерев В.В. Высокотемпературная электропроводность некоторых полевых шпатов // Докл. АН, 2008, т. 420, № 2, с. 199—202.

Бахтин А.И., Николаев А.Г., Сабиров А.М. Изучение типоморфных признаков хромшпинелидов из офиолитовых комплексов северной части Войкаро-Сыньинского массива методом оптической спектроскопии // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. (Материалы международной конференции). Екатеринбург, Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2006, с. 257—258.

Беликов А.М., Лисняк С.С., Морозов А.Н. Хромшпинелиды и кристаллохимические превращения при их прокаливании // Физика металлов и металловедение. 1962, т. 13, № 5, с. 774—776.

Бушуева Е.Б., Некрасов К.Н., Никишов К.Н., Зольников Г.В., Махотко В.Ф. Особенности ИК-спектров хромшпинелидов из кимберлитовых пород Сибири // Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 4, с. 939—942.

Вахрушева Н.В., Иванов К. С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Распределение РЗЭ в ультрамафитах и рудообразующих хромовых шпинелях Войкаро-Сыньинского массива // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. (Материалы международной конференции). Екатеринбург, Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2006, с. 92—95.

Карабцов А.А., Худоложкин В.С., Урусов Р.А. Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)₂O₄ // Минералогический журнал, 1980, № 2, с. 24—32.

Карякин Л.И., Пятикоп П.Д. Изменение хромшпинелидов при нагревании // Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 3, с. 601—603.

Кашин С.А. Метаморфизм хромшпинелидов в хромовых месторождениях Верблюжьих гор (на Южном Урале) // Хромиты СССР / Под ред. А.Е. Ферсмана и А.Г. Бетехтина. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1937, с. 251—338.

Книпович Ю.Н. Химический анализ хромшпинелидов // Хромиты СССР / Под ред. А.Е. Ферсмана и А.Г. Бетехтина. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1937, с. 339—358.

Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник техника-обогатителя. Л., Недра, 1948, 206 с.

Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб., Наука, 1992, 197 с.

Макеев А.Б., Агафонов Л.В., Гончаренко А.И. Связь химического состава и физических свойств хромшпинелидов альпинотипных гипербазитов // Геология и геофизика, 1984 (2), с. 132—137.

Минералы. Справочник. Т. 2. Вып. 3 / Под ред. В.Ф. Чухрова и Э.М. Бонштедт-Куплецкой. М., Наука, 1967, 676 с.

Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М., Наука, 1971, 576 с.

Невраева К.И. Металлургические свойства хромовых руд ультрабазитового массива Рай-Из: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Челябинск, Южно-Уральский гос. университет, 2007, 21 с.

Светов С.А., Фофанов А.Д., Смолькин В.Ф., Мошкина Е.В., Репникова Е.А., Кевлич В.И. Реальная структура и физические свойства хромитов как источник информации о их генезисе // Докл. АН, 2003, т. 393, № 4, с. 532—535.

Сканави Г.И. К вопросу о времени релаксации и функции распределения квазидиполей в ионных кристаллах с дефектной структурой // Изв. АН СССР, Сер. физическая, 1960, т. 24, № 2, с. 124—131.

Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения // Тр. Института геологических наук АН СССР, Вып. 97. Серия рудных месторождений, 1948, № 12, 128 с.

Ферсман А.Е. Избранные труды. Т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1958, 588 с.

Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург, Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007, 310 с.

Яковлев В.В., Башкиров Ш.Ш., Пеньков И.Н. Катионное распределение в природных хромшпинелидах по данным ЯГР // Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 911—915.

Рекомендована к печати 26 декабря 2008 г. М.И. Эповым Поступила в редакцию 2 апреля 2008 г., после доработки — 22 сентября 2008 г.