

ОЛИВИН-ХРОМШПИНЕЛЕВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ХРОМИТИТАХ
И УЛЬТРАМАФИТАХ МАССИВА РАЙ-ИЗ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

© 2016 г. П. Б. Ширяев, Н. В. Вахрушева

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7
E-mails: pavel.shiryayev@gmail.com; nv250190@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.07.2015 г.

Принята к печати 16.12.2015 г.

Выполнено сопоставление составов оливина и хромовой шпинели в хромититах и рудовмещающих метаморфизованных ультрамфитах массива Рай-Из. Установлено, что железистость оливина и шпинели прямо пропорциональна и монотонно возрастает от хромититов к ультрамфитам, что свидетельствует о существовании равновесия в системе порода–руда. Составы аксессуарных шпинелей из околорудных ультрамфитов соответствуют феррихромиту и хроммагнетиту – высокоокисленным разновидностям шпинелидов, типичным для метаморфических ультрамфитов. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что хромититы и метаморфизованные ультрамфиты являются продуктами одного процесса – метаморфической дифференциации ультрамфитов.

Ключевые слова: *хромититы, оливин-шпинелевое равновесие, метаморфизм, рудообразование, массив Рай-Из.*

Вопрос о закономерностях и причинах коэволюции химических составов оливина и шпинели в ультрамфитах, мафитах и хромититах рассматривается отечественными и зарубежными исследователями с 60-х гг. XX в. Основные работы по настоящей теме направлены на решение проблем геотермометрии и геоспидометрии, а также на изучение вариаций составов сосуществующих минералов в зависимости от генезиса вмещающих их пород.

В 1965–1967 гг. Т. Ирвайн обосновал возможность использования оливин-шпинелевого парагенезиса в геотермометрии ввиду чувствительности к температуре реакции ионного обмена магния и железа между ассоциирующими минералами [9, 10]. Полученные данные позволили разработать ряд геотермометров [6, 8, 10, 11 и др.], отдельные из которых применяются и в настоящее время. Т. Ирвайном [10] было установлено, что коэффициент распределения железа и магния между оливином и шпинелью зависит от двух основных факторов: температуры и соотношения трехвалентных катионов (Al, Cr, Fe³⁺) в структуре шпинели. На основе этих данных в работе П. Редера [12] сделана сводка о вариациях коэффициента распределения магния и железа между оливином и конечными членами шпинелевого ряда (с различными R³⁺ в октаэдрах) – KD_{ol-sp}^1 . Из приведенной в статье диаграм-

мы следует, что при данной температуре $\ln KD_{ol-sp}$ в 2 раза ниже в системе с глиноземистой шпинелью, чем с хромистой или железистой.

Обширная литература посвящена изучению оливин-шпинелевого равновесия в ультрамфитах, образовавшихся по ним метаморфических породах и хромититах.

Б. Эвансом и Р. Фростом [7] изучались оливин-шпинелевые парагенезисы в метаморфических ассоциациях, развитых по ультрамфитам. В координатах $\ln KD_{ol-sp}-Cr/(Cr + Al + Fe^{3+})$ были получены различные тренды для обедненных и обогащенных магнетитовой компонентой шпинелей. Первые характеризовались прямой зависимостью, соответствующей изотерме 700°C, вторые же давали обратную нелинейную корреляцию, которая объяснялась авторами “неидеальностью системы”. Для этого парагенезиса была получена предполагаемая температура равновесия 400–650°C.

Э. Джексоном [11] для хромититов расслоенного комплекса Стиллуоттер в координатах железистость оливина–железистость шпинели были получены две прямые зависимости для зон Н и G соответственно. Шпинели зоны Н отличались более низкой железистостью при близких к зоне G значениях железистости оливина. Для хромититов зоны Н были получены более высокие температуры оливин-шпинелевого равновесия.

А.А. Ефимовым и Е.П. Царицыным [1] изучены оливин-шпинелевые парагенезисы дунитов платиноносных массивов Урала различной железистости. В дунитах массивов Нижнетагильский и Де-

¹ Здесь и далее по тексту $KD_{ol-sp} = (X_{Mg}^{Ol} \times X_{Fe^{2+}}^{Sp}) / (X_{Fe}^{Ol} \times X_{Mg}^{Sp})$, где X_{Mg}^{Ol} , X_{Fe}^{Ol} , X_{Mg}^{Sp} , $X_{Fe^{2+}}^{Sp}$ – мольные доли железа (Fe/(Fe + Mg)) и магния (Mg/(Fe + Mg)) в оливине (Ol) и шпинели (Sp).

нежкин Камень была установлена хорошо выраженная моновариантная зависимость составов оливина и шпинели, которая интерпретировалась авторами как свидетельство единого механизма образования дунитов различной железистости.

В работе И.С. Чашухина и С.Л. Вотякова [5] на материале о составах оливинов и шпинелей с применением ЯГР-спектроскопии произведено исследование окситермобарометрии значительной части ультрамафитовых массивов Урала. Соотношение железистостей сосуществующих оливина и шпинели обсуждалось авторами в разделе, посвященном изучению зональных дунит-клинопироксенитовых комплексов. Было установлено, что, несмотря на существование в шпинелях массивов Уктусский и Денежкин Камень структур распада, оливины и шпинели находятся в равновесии, на основании чего авторами даны оценки редокс-состояния хромитов и вмещающих пород изученных объектов.

Как правило, при изучении оливин-шпинелевого равновесия хромититы рассматриваются отдельно от вмещающих их ультрамафитов. В нашей работе выполнено их целенаправленное сопоставление. Цель настоящего исследования – показать совместное, равновесное изменение составов оливина и шпинели в системе хромитит–рудовмещающий ультрамафит.

В качестве объектов исследования были выбраны хромитоносные разрезы массива Рай-Из (Полярный Урал). В настоящей статье приводятся результаты исследования хромититов и рудовмещающих метаультрамафитов для месторождения Центральное и рудопроявления Енгайское-1.

Среди российских месторождений, связанных с альпинотипными ультрамафитами, Центральное, на сегодняшний день, является наиболее крупным по запасам хромовых руд. В связи с этим оно представляет большой научный интерес как эталон промышленно-значимого объекта высокохромитых, магнезиальных хромититов.

В настоящей работе изучены хромититы южного блока месторождения, залегающие среди пород дунит-гарцбургитового комплекса, в котором в юго-западном направлении постепенно уменьшается количество дунитовой составляющей [3]. Гарцбургиты преобразованы в энстатит-оливиновые и амфибол-энстатит-оливиновые породы. Дуниты преимущественно пегматоидной структуры, в различной степени серпентинизированы.

Рудопроявление Енгайское-1 расположено в 4 км к востоку от месторождения Центральное. Рудные тела локализованы в дунитовом теле длиной 1200–1600 м и шириной выхода на поверхности от 40 до 270 м. Дуниты пегматоидной структуры, в различной степени трещиноватые, слабосерпентинизированные. Породы метаморфизованного дунит-гарцбургитового комплекса встречены в

северо-восточной и юго-западной частях рудопроявления в виде блоков среди дунитов. Метаморфиты представлены тальк-амфибол-оливиновыми, реже амфибол-оливиновыми породами с шлирово-полосчатыми выделениями крупнозернистых и пегматоидных дунитов [4].

В настоящей работе была изучена центральная часть проявления, где обнажены тела убого- и редко-вкрапленных, шлирово-полосчатых хромититов субветриального падения и субмеридионального простирания мощностью от 0.4 до 6.0 м.

Составы оливинов и шпинелей исследовались в зернах, находящихся в породе в непосредственном контакте. Измерения проведены на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕСА Camebax-100, аналитик Н.Н. Кононкова (ГЕОХИ РАН, Москва).

Вариации составов шпинелей изученных объектов показаны на треугольной диаграмме Н.В. Павлова [2] (рис. 1). Наибольшей хромистостью обладают шпинели хромититов месторождения Центральное: Cr_2O_3 в минерале варьирует в пределах 58–62%, фигуративные точки составов на рис. 1 попадают в поле хромита и субферрихромита. Акцессорные шпинели из околорудных ультрамафитов содержат существенно большее количество Fe^{3+} – часть составов попадает в поле хроммагнетита. Это указывает на формирование пород в окислительных условиях, с фугитивностью кислорода, близкой к магнетит-гематитовому буферу. Количество катионов Fe^{3+} обратно пропорционально содержанию **Cr** и **Al** и **прямо пропорционально** хромистости ($\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$) шпинели. Кроме этого, с увеличением в минерале содержания Fe^{3+} возрастает железистость как оливина, так и шпинелида.

Рудообразующие и акцессорные шпинелиды рудопроявления Енгайское менее хромисты в сравнении с таковыми месторождения Центральное. Фигуративные точки их составов попадают в поля алюмохромита и субферриалюмохромита (см. рис. 1). Содержание Cr_2O_3 в рудообразующей шпинели находится в пределах 50–56%, акцессорной – 49–54%. Количество Fe^{3+} в акцессорных шпинелях рудопроявления Енгайское существенно ниже, чем в шпинелидах из ультрамафитов месторождения Центральное, что свидетельствует о более восстановительных условиях во время формирования метаультрамафитов, вмещающих хромититы.

Железистости оливина и шпинели как в метаморфизованных ультрамафитах, так и в хромититах прямо пропорциональны (рис. 2). Фигуративные точки составов минералов располагаются вдоль двух линий с различными углами наклона: линия с большим углом соответствует породам и рудам месторождения Центральное, с меньшим – рудопроявления Енгайское. На каждом из изученных объектов железистости минералов монотонно возрастают от хромититов к вмещающим их ультра-

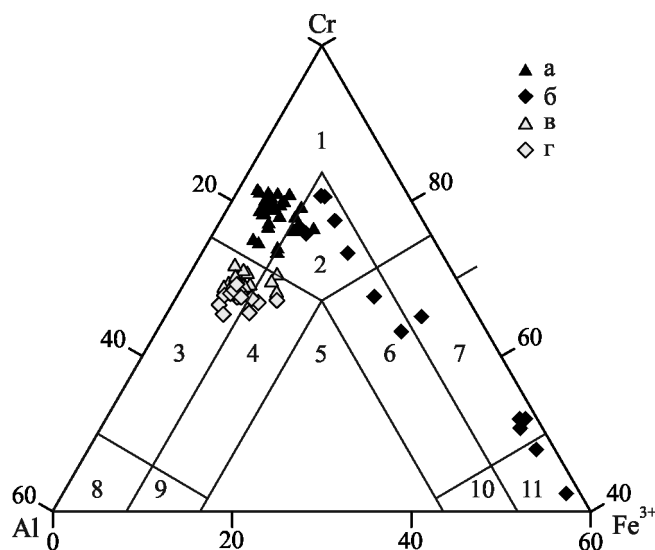


Рис. 1. Классификационная диаграмма составов аксессуарных и рудообразующих шпинелей массива Рай-Из.

а, б – шпинелиды месторождения Центральное: а – хромититы, б – рудовмещающие ультрамафиты; в, г – шпинели рудопроявление Енгайское-1: в – хромититы, г – рудовмещающих ультрамафиты. Поля составов [2]: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – субалюмоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалюмохроммагнетит, 11 – хроммагнетит.

Fig. 1. Classification diagram for the accessory and ore spinels from Rai-Iz massif.

а, б – Tsentralnoye deposit spinels: а – chromitites, б – ore-bearing ultramafic rocks; в, г – Yengaiskoe-1 ore occurrence spinels: в – chromitites, г – ore-bearing ultramafic rocks.

Composition fields [2]: 1 – chromite, 2 – subferrichromite, 3 – alumochromite, 4 – subferrialumochromite, 5 – ferrialumochromite, 6 – subalumoferrichromite, 7 – ferrichromite, 8 – chrompicotite, 9 – subferrichrompicotite, 10 – subalumochromemagnetite, 11 – chromemagnetite.

трамафитам, образуя единые линейные последовательности, что свидетельствует о существовании равновесия в системе порода–руда.

Увеличение железистости оливина и шпинели в породах и рудах месторождения Центральное сопровождается ростом KD_{ol-sp} от 20 ед. в хромититах, до 60 ед. в рудовмещающих метаморфизованных ультрамафитах (см. рис. 2). KD_{ol-sp} для минеральных пар рудопроявления Енгайское находится на уровне 20 ед. Этот факт может быть объяснен тем, что на месторождении Центральное, в отличие от рудопроявления Енгайское, с увеличением железистости шпинели возрастают доли Fe^{3+} и Cr в ее октаэдрической позиции, что, согласно работе [12], приводит к увеличению KD_{ol-sp} . Кроме того, оно может быть связано с различием $P-T$ условий образования оливин-шпинелевых парагенезисов изученных объектов.

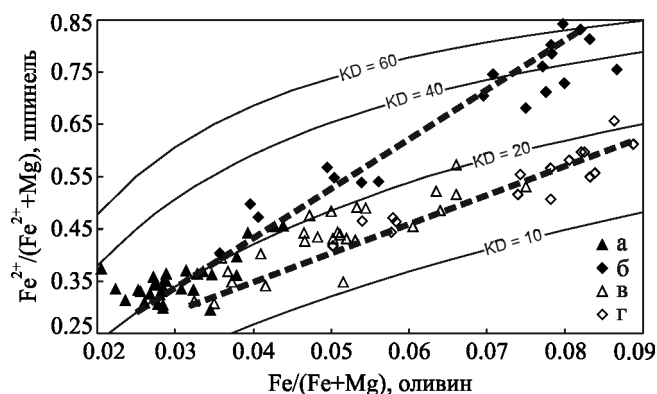


Рис. 2. Диаграмма зависимости железистость оливина – железистость шпинели.

Условные обозначения – см. рис. 1.

Fig. 2. Olivine ferruginosity – spinel ferruginosity correlation diagram.

Legend – see Fig. 1.

Несмотря на разницу в соотношении трехвалентных катионов в октаэдрах шпинелей и повышение KD_{ol-sp} с возрастанием железистости минералов в хромититах и вмещающих их метаморфизованных ультрамафитах, фигуративные точки их составов образуют единые тренды. Это свидетельствует о том, что хромититы и метаморфизованные ультрамафиты являются продуктами одного процесса – метаморфической дифференциации ультрамафитов.

Исследования проводятся при поддержке Программы Президиума РАН “Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны РФ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов А.А., Царицын Е.П. (1973) Распределение железа и магния между оливином и аксессуарным хромитом в дунитах платиноносного пояса Урала. *Ежегодник-1972*. Свердловск: ИГТ УНЦ АН СССР, 109-112.
2. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. (1968) Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 197 с.
3. Перевозчиков Б.В., Кениг В.В., Лукин А.А., Овечкин А.М. (2005) Хромиты массива Рай-Из на Полярном Урале (Россия). *Геология руд. месторождений*. 47(3), 230-248.
4. Селиванов Р.А., Вахрушева Н.В. (2010) Особенности локализации хромового оруденения Енгайского рудного поля (массив Рай-Из, Полярный Урал). *Изв. вузов. Горн. журнал*. (2), 91-98.
5. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Шапова Ю.Л. (2007) Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 310 с.

6. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) Experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen barometer – implications for oxygen fugacity in the Earth's upper mantle. *Contrib. Miner. Petrol.* **107**, 27-40.
7. Evans B.W., Frost B.R. (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 9590-972.
8. Fuji T. (1978) Fe-Mg partitioning between olivine and spinel. *Carnegie Inst. Geophys. Lab. Rep.* 1976-1977, 563-569.
9. Irvine T.N. (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 1. Theory. *Can. J. Earth Sci.* **2**, 648-672.
10. Irvine T.N. (1967) Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 2. Petrologic applications. *Can. J. Earth Sci.* **4**, 71-103.
11. Jackson E.D. (1969) Chemical variation in coexisting chromite and olivine in the chromitite zones of the Stillwater complex. *Econ. Geol. Mon.* **4**, 41-71.
12. Roeder P.L., Campell I.H., Jamieson H.E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **68**, 325-334.

Olivine-chrome-spinel equilibrium in chromitites and ultramafites of Rai-Iz massif, Polar Urals

P. B. Shirjaev, N. V. Vakhrusheva

Institute of Geology and Geochemistry Urals Branch of RAS

Olivine and chrome-spinel compositions from chromitites and ore-bearing metamorphosed ultramafic rocks of Rai-Iz massif were compared. It was established that olivine and spinel ferruginosity are directly proportional and increase monotonically from chromitites to ultramafic rocks that indicates the existence of equilibrium in the ore-rock system. The compositions of accessory spinel are in agreement with compositions of ferrichromite and chromemagnetite, which are highly oxidized spinel group minerals, typical for metamorphic ultramafic rocks. The obtained results suggests that chromitites and metamorphosed ultramafic rocks are products of a single process which is metamorphic differentiation of ultramafic rocks.

Keywords: *chromitites, olivine-spinel equilibrium, metamorphism, ore genesis, Rai-Iz massif.*

REFERENCES

1. Efimov A.A., Tsaritsyn E.P. (1973) [Iron and magnesium distribution between olivine and accessory chromite in dunite Ural Platinum Belt]. *Ezhegodnik-1972*. Sverdlovsk: IGG UNTs AN SSSR, 109-112.
2. Pavlov N.V., Kravchenko G.G., Chuprygina I.I. (1968) *Khromity Kempirsajskogo plutona* [Chromites of Kempirsai pluton]. M.: Nauka, 197 p.
3. Perevozchikov B.V., Kenig V.V., Lukin A.A., Ovechkin A.M. (2005) [Chromites of Rai-Iz massif in the Polar Urals (Russia)]. *Geologija rudnykh mestorozhdenij.* **47**(3), 230-248.
4. Selivanov R.A., Vakhrusheva N.V. (2010) [Localization of chrome ore mineralization Engayskogo field (Rai-Iz massif, the Polar Urals)]. *Izvestija vuzov. Gornyy zhurnal.* (2), 91-98.
5. Chashchuhin I.S., Votjakov S.L., Shchapova Yu.L. (2007) *Kristallokhimija khromshpineli i oksitermobarometrija ul'tramafitov skladchatykh oblastej* [Crystal chemistry of chrome spinel and oxy-thermobarometry of ultramafites in fold regions]. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, 310 p.
6. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) Experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen barometer – implications for oxygen fugacity in the Earth's upper mantle. *Contrib. Miner. Petrol.* **107**, 27-40.
7. Evans B.W., Frost B.R. (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 9590-972.
8. Fuji T. (1978) Fe-Mg partitioning between olivine and spinel. *Carnegie Inst. Geophys. Lab. Rep.* 1976-1977, 563-569.
9. Irvine T.N. (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 1. Theory. *Can. J. Earth Sci.* **2**, 648-672.
10. Irvine T.N. (1967) Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 2. Petrologic applications. *Can. J. Earth Sci.* **4**, 71-103.
11. Jackson E.D. (1969) Chemical variation in coexisting chromite and olivine in the chromitite zones of the Stillwater complex. *Econ. Geol. Mon.* **4**, 41-71.
12. Roeder P.L., Campell I.H., Jamieson H.E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **68**, 325-334.