

Мессбауэровская спектроскопия рудообразующих хромшпинелидов Полярного Урала

П. Б. Ширияев, Н. В. Вахрушева

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: pavel.shiryayev@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2023 г., принята к печати 18.03.2024 г.

Объект исследования. В работе изучена неоднородность химического и фазового состава хромититов и рудообразующих хромовых шпинелей полярноуральских массивов Рай-Из и Войкаро-Сыньинский. Проанализировано ее влияние на значение степени окисления железа ($Fe^{\#} = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$), определенной расчетным методом, из стехиометрической формулы минерала и при помощи мессбауэровской спектроскопии. **Цель исследования** – определить степень влияния неоднородности химического состава природных хромшпинелидов на результаты определения $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ при помощи мессбауэровской спектроскопии. **Методы и материалы.** Монофракции рудообразующих хромовых шпинелей были изучены методом мессбауэровской спектроскопии (спектрометр СМ2201). Исследование неоднородности хромовых шпинелей проведено посредством микрозондового анализа (электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX-100) в полированных шлифах и шашках, а также рентгенофазового анализа (порошковый дифрактометр SHIMADZU XRD-6000) в пробах, проанализированных на мессбауэровском спектрометре. **Результаты.** В изученных рудообразующих шпинелидах проявлено три вида неоднородности состава, которые и обуславливают расхождение $Fe^{\#}_{\text{мессб}}$ – $Fe^{\#}_{\text{стех}}$ и влияют на его величину: 1) химическая зональность зерен; 2) многофазность, связанная с присутствием двух генераций зерен минерала с различной степенью окисления железа; 3) скрытая многофазность, проявленная в уширении дифракционных пиков. Во всех случаях наблюдается изменчивость степени окисления железа в зернах минерала. **Выводы.** Изученные рудообразующие шпинелиды основных рудных тел массива Рай-Из и северной части Войкаро-Сыньинского массива имеют нормальную необращенную структуру, а распределение катионов по ее позициям соответствует кристаллохимической формуле. Отклонения в распределении катионов железа, установленные при исследовании минерала методом мессбауэровской спектроскопии, связаны с химической неоднородностью его зерен и присутствием в составе руд нескольких фаз шпинелида различного состава.

Ключевые слова: хромовые руды, хромшпинелид, Полярный Урал, мессбауэровская спектроскопия, стехиометрия

Источник финансирования

Исследования поддержаны грантом РФФ, проект № 22-17-00027, <https://rscf.ru/project/22-17-00027/>

Mössbauer spectroscopy of ore-forming chromium spinels of the Polar Urals

Pavel B. Shiryayev, Nadezhda V. Vakhrusheva

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: pavel.shiryayev@gmail.com

Received 23.11.2023, accepted 18.03.2024

Research subject. The work studied the heterogeneity of the chemical and phase composition of chromitites and ore-forming chromium spinels of the Polar Ural massifs Rai-Iz and Voikaro-Syninsky. Its influence on the value of the oxidation state of iron ($Fe^{\#} = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$), determined by the calculation method, from the stoichiometric formula of the mineral, and using Mössbauer spectroscopy, is analyzed. **The purpose of the study** is to determine the degree of influence of various manifestations of the heterogeneity of the chemical composition of spinel on the results of determining $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ using Mössbauer spectroscopy. **Methods and materials.** Monofractions of ore-forming chromium spinels were studied by Mössbauer spectroscopy (SM2201 spectrometer). The study of the heterogeneity of chromium spinel grains was carried out using microprobe analysis (electron probe microanalyzer Cameca SX-100) in polished sections and blocks, as well as

Для цитирования: Ширияев П.Б., Вахрушева Н.В. (2024) Мессбауэровская спектроскопия рудообразующих хромшпинелидов Полярного Урала. *Литосфера*, 24(6), 1046–1059. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1046-1059>

For citation: Shiryayev P.B., Vakhrusheva N.V. (2024) Mössbauer spectroscopy of ore-forming chromium spinels of the Polar Urals. *Lithosphere (Russia)*, 24(6), 1046–1059. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1046-1059>

© П.Б. Ширияев, Н.В. Вахрушева, 2024

X-ray phase analysis (powder diffractometer SHIMADZU XRD-6000) in samples analyzed on a Mössbauer spectrometer. *Results.* The studied ore-forming spinels exhibit three types of compositional heterogeneity, which determine the $Fe^{\#}_{Möss} - Fe^{\#}_{stoich}$ discrepancy and influence its value: 1) chemical zoning of grains; 2) multiphase, associated with the presence of two generations of mineral grains with varying degrees iron oxidation; 3) hidden multiphase, manifested in broadening of diffraction peaks. In all cases, there is variability in the degree of iron oxidation in the mineral grains. *Conclusions.* The studied ore-forming spinels of the main ore bodies of the Rai-Iz massif and the northern part of the Voykar-Synya massif have a normal, unconverted structure, and the distribution of cations over its positions corresponds to the crystal chemical formula. Deviations in the distribution of iron cations, established during the study of the mineral by Mössbauer spectroscopy, are associated with the chemical heterogeneity of its grains and the presence in the ore of several spinel phases of different compositions.

Keywords: *chrome ores, chrome spinel, Polar Urals, Mössbauer spectroscopy, stoichiometry*

Funding information

The research was supported by Russian Science Foundation grant, project No. 22-17-00027, <https://rscf.ru/project/22-17-00027/>

Acknowledgements

The authors thank the PhD I.S. Chashchukhin and an anonymous reviewer for discussing the article and making comments that contributed to its improvement.

ВВЕДЕНИЕ

Первые работы, посвященные исследованию природных хромшпинелидов различного генезиса методом мессбауэровской-спектроскопии, появились во второй половине 70-х гг. прошлого века (Da Silva et al., 1976; Fatseas et al., 1976; Singh et al., 1978).

В работах (Osborne et al., 1981; Bancroft et al., 1983) для магнетиальных шпинелидов, аналогичных по химическому составу рудообразующим шпинелидам полярноуральских ультрамафитовых массивов, обсуждаемых в настоящей работе, была применена близкая к современной трехдублетная модель разложения спектров. Установлено нормальное (необращенное) межпозиционное распределение разнозарядных катионов железа. В публикации М.Д. Осборна с соавторами установлено, что в большинстве проб $Fe^{\#}_{Möss}(Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+}))$, измеренное методом мессбауэровской спектроскопии, отклоняется от $Fe^{\#}$, определенного мокрой химией, не более чем на 0.01% (погрешность 3%). Результаты микронзондовых исследований, с расчетом $Fe^{\#}$ на основании стехиометрического распределения катионов железа по позициям структуры, отклонялись от мессбауэровских данных более существенно.

Впоследствии мессбауэровская спектроскопия стала широко применяться в петрологических исследованиях для определения в шпинелиде степени окисления железа, которая затем использовалась в расчетах фугитивности кислорода (Wood, Virgo, 1989; McGuire et al., 1989; Dyar et al., 1989; Чашухин и др., 1996, 2007; и др.). Было показано, что $Fe^{\#}_{Möss}$ значительно отличается от вычисленной на основании стехиометрии состава минерала.

Основополагающей работой в этом ряду является статья Б. Вуда и Д. Вирго (Wood, Virgo, 1989),

посвященная изучению окислительно-восстановительного состояния верхней мантии. В ней впервые для определения степени железа в шпинелиде в петрологических целях была использована мессбауэровская спектроскопия. Авторы занимались вопросом точности микронзондовых анализов шпинелида и обнаружили, что степень окисления железа, определенная при пересчете минерала на стехиометрическую формулу, отклоняется от измеренной спектроскопически. Было установлено, что разность степени окисления железа, определенной этими двумя методами ($\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)} = Fe^{3+}/Fe_{sum}(\text{мессб.}) - Fe^{3+}/Fe_{sum}(\text{стех.})$), находится в линейной зависимости от хромистости шпинелида. Полученная пропорциональность была использована в качестве вторичного стандарта для определения $Fe^{\#}$, в результате применения которого значение $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ приближалось к нулю. Авторы объяснили существование этой зависимости систематической ошибкой в определении содержания Al_2O_3 при помощи микронзондового анализа. Вопросу однородности составов зерен, исследованных в работе шпинелидов, внимание не уделялось, при этом для зерен минерала некоторых рассматриваемых в статье объектов (например, шпинелидов из перидотитов массива Ичиномегата (Ozawa, 1989) установлена химическая зональность). Предложенный Б. Вудом и Д. Вирго метод коррекции составов шпинелидов (метод вторичных стандартов) использовался во многих работах (Woodland et al., 1992; Parkinson, Pearce, 1998; Чашухин и др., 2007; Dare et al., 2009; и др.). В то же время он был подвергнут критике со стороны авторов, которые не обнаружили в изученных ими образцах пропорциональности $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)} - Cr^{\#}$ шпинелида (Canil et al., 1990; Ballhaus et al., 1991; Luhr, Aranda-Gomez, 1997; Lenaz et al., 2004; и др.).

Вышедшая в 2017 г. публикация (Davis et al., 2017) была посвящена оценке метода Б. Вуда и Д. Вирго. Авторы выполнили серию дублирующих друг друга замеров составов шпинелидов из “коллекции Вуда” при помощи электронно-зондового микроанализатора Jeol 8900 Superprobe. Было установлено, что при невысоких (до 0.04) значениях $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ корреляция параметра с Cr# минерала отсутствует, а при значениях $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ более 0.05 между переменными наблюдается обратная пропорциональность. Применение коррекции по методу Б. Вуда и Д. Вирго дало положительный результат, степень окисления железа в минерале, рассчитанная из стехиометрической формулы, приблизилась к полученной при помощи мессбауэровской спектроскопии. Авторы сделали вывод, что существование $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ в изученных ими шпинелидах вызвано исключительно погрешностями метода микрозондового анализа, а не отклонением состава шпинелида от стехиометрии.

Диаграмма, представленная на рис. 1, показывает, что изменчивость $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$, по данным (Davis et al., 2017), зависит от количества Al_2O_3 в шпинелиде. На диаграмму вынесены результаты многократных измерений состава шпинелидов из семи проб (показаны цветными значками). Каждая серия значков на графике соответствует серии измерений состава в одном образце шпинелида. Типичной для минерала из природных перидотитов пропорциональности $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в пределах единичной пробы не фиксируется, следовательно, при-

чиной изменчивости содержания Al_2O_3 является именно погрешность его инструментального определения, а не естественное изменение состава шпинелида в образце от зерна к зерну, наблюдаемое в природных ультрамафитах и хромититах. Диаграмма показывает, что на значение $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ оказывает влияние только $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{EPMA}}$. В свою очередь, этот параметр определяется исключительно вариацией содержания Al_2O_3 при повторных измерениях состава единичной пробы, связанной с погрешностью электронно-зондового микроанализа (см. рис. 1, слева).

Как можно судить по графику (см. рис. 1), при содержаниях Al_2O_3 , равных 10–15 мас. %, и FeO в количестве от 15 мас. % и более, типичных для рудообразующих шпинелидов высокохромистых хромовых руд массивов Рай-Из и Войкаро-Сынынский (табл. 1, 2), $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$, обусловленное этой погрешностью, должно быть близко к нулю. Для глиноземистых хромовых руд (например, Ямботы-висской площади Войкаро-Сынынского массива) погрешность может доходить до 5% Fe#.

В ряде публикаций подчеркивается, что исследуемая мессбауэровской спектроскопией проба представляет собой навеску зерен минерала, которые могут обладать различным составом (степенью окисления железа). Таким образом, метод дает представление о некоторой средней величине Fe# в пределах образца. В то же время шпинелиды являются петрохимическими индикаторами и соотношение разновалентных катионов железа в их составе может заметно изменяться под действием

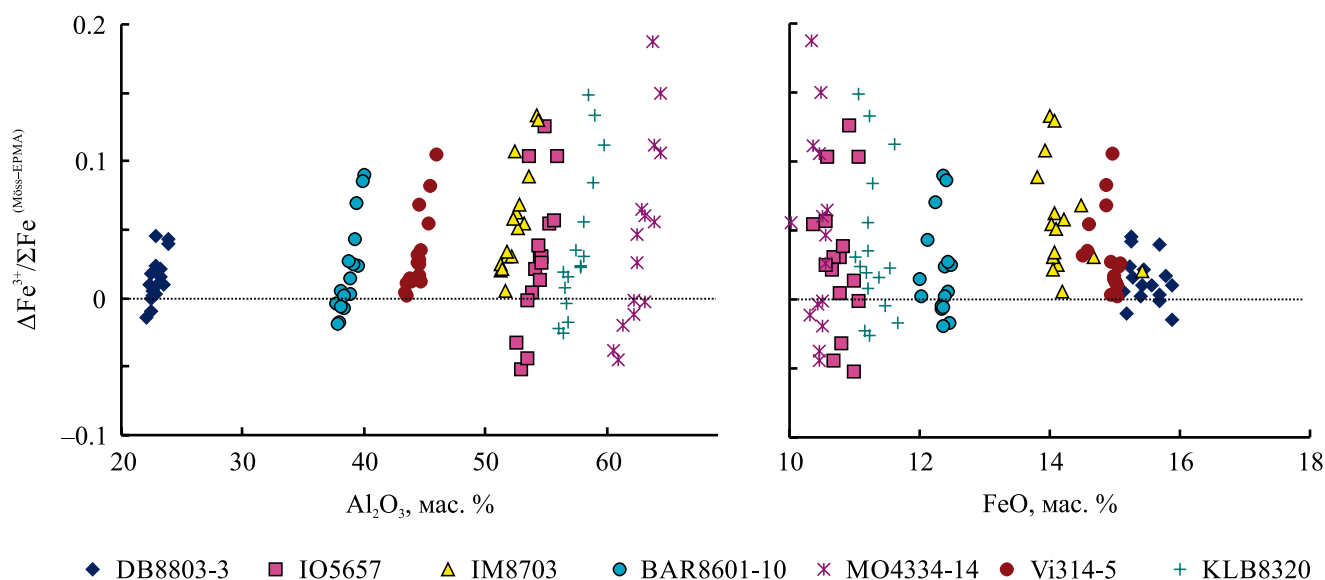


Рис. 1. Зависимость значения $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ от содержаний Al_2O_3 и FeO, измеренных при помощи микрозондового анализа (Davis et al., 2017).

Fig. 1. Dependence of the $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ value on the Al_2O_3 and FeO contents measured using microprobe analysis (Davis et al., 2017).

Таблица 1. Химический состав рудообразующих шпинелидов массива Рай-Из, изученных методом мессбауэровской спектроскопии

Table 1. Chemical composition of ore-forming spinels of the Rai-Iz massif, studied by Mössbauer spectroscopy

№ обр.	E-71/1	E-102/1	E-172/6	E-176/3	E-180/1	E-571/3	E-216/4a	E-216/4б	E-216/5a
SiO ₂	0.06	0.04	0.03	0.03	0.08	0.05	0.03	0.05	0.08
TiO ₂	0.22	0.03	0.16	0.08	0.08	0.11	0.07	0.10	0.08
Cr ₂ O ₃	55.61	57.58	48.69	60.38	49.69	43.87	62.78	63.42	61.05
Al ₂ O ₃	13.71	7.05	19.10	8.33	15.98	23.86	8.12	8.38	8.46
FeO	14.55	20.54	12.08	17.37	21.17	18.04	13.95	13.27	16.66
MgO	14.18	12.84	17.53	11.8	11.76	12.91	14.4	14.09	13.04
MnO	0.29	0.54	0.25	0.36	0.40	0.28	0.27	0.35	0.28
V ₂ O ₃	0.09	0.14	0.06	0.14	0.09	0.22	0.12	0.11	0.15
ZnO	0.02	0.07	0.04	0.00	0.12	0.07	0.00	0.07	0.05
Сумма	98.86	98.83	98.12	98.49	99.37	99.41	99.74	99.84	99.85
Формульные коэффициенты в пересчете на 3 катиона									
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	1.40	1.50	1.18	1.59	1.25	1.07	1.61	1.62	1.57
Al	0.52	0.27	0.69	0.33	0.60	0.86	0.31	0.32	0.33
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	0.67	0.63	0.80	0.59	0.56	0.59	0.69	0.68	0.63
Mn	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.07	0.22	0.12	0.08	0.14	0.06	0.08	0.05	0.10
Fe ²⁺	0.31	0.35	0.19	0.40	0.43	0.40	0.30	0.31	0.36
Fe ³⁺ /Fe _{sum} (стех.)	19.11	38.20	39.79	16.32	24.60	13.62	21.05	14.16	21.22
Fe ³⁺ /Fe _{sum} мессб.	23.00	34.20	47.80	49.00	32.60	16.70	33.03	33.03	21.33
№ обр.	E-216/16	E-217/2	E-217/4	E-217/10	E-217/14	E-222/2	E-1158/1	E-1639/3	E-1682/4
SiO ₂	0.08	0.07	0.03	0.05	0.05	0.02	0.04	0.06	0.06
TiO ₂	0.07	0.14	0.13	0.16	0.13	0.09	0.10	0.24	0.15
Cr ₂ O ₃	61.36	57.89	58.79	60.62	59.08	59.96	43.83	43.46	58.04
Al ₂ O ₃	8.69	10.35	9.43	10.11	9.75	8.92	26.36	21.59	10.91
FeO	15.25	17.34	17.73	14.17	17.01	16.22	6.98	15.3	14.32
MgO	13.74	13.14	12.81	14.23	13.27	13.71	20.43	17.22	14.81
MnO	0.26	0.33	0.35	0.28	0.33	0.31	0.53	0.27	0.25
V ₂ O ₃	0.02	0.04	0.08	0.14	0.08	0.12	0.21	0.20	0.14
ZnO	0.00	0.01	0.12	0.07	0.10	0.03	0.21	0.10	0.06
Сумма	99.47	99.31	99.47	99.83	99.80	99.38	98.69	98.44	98.74
Формульные коэффициенты в пересчете на 3 катиона									
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr	1.58	1.48	1.51	1.54	1.51	1.54	1.01	1.04	1.48
Al	0.33	0.4	0.36	0.38	0.37	0.34	0.91	0.77	0.41
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.67	0.64	0.62	0.68	0.64	0.66	0.89	0.78	0.71
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.09	0.12	0.12	0.07	0.11	0.11	0.08	0.18	0.10
Fe ²⁺	0.33	0.36	0.37	0.31	0.35	0.33	0.09	0.21	0.28
Fe ³⁺ /Fe _{sum} (стех.)	21.13	24.47	24.41	18.63	24.26	25.77	44.65	45.28	26.84
Fe ³⁺ /Fe _{sum} мессб.	23.05	29.23	30.46	26.87	44.05	29.64	44.8	42.90	29.80

различных геологических процессов. Это приводит к возникновению химической зональности зерен, а также к локальной неоднородности химического состава минерала в пределах одного образца. В связи с этим наиболее корректно сопоставле-

ние результатов мессбауэровской спектроскопии и мокрой химии, проба для которых также представляет собой навеску зерен (Osborne et al., 1981). В некоторых работах для анализа в навеску вручную отбирались однородные зерна минерала без

Таблица 2. Химический состав рудообразующих шпинелидов Войкаро-Сыньинского массива, изученных методом мессбауэровской спектроскопии**Table 2.** Chemical composition of ore-forming spinels of the Voykar-Synya massif, studied by Mössbauer spectroscopy

№ обр.	8534	8536	8539	8540	8541	8543	8544	8545	8546
SiO ₂	1.31	1.38	2.34	1.93	2.43	2.29	1.06	1.25	1.25
TiO ₂	0.34	0.35	0.31	0.32	0.35	0.33	0.37	0.36	0.39
Cr ₂ O ₃	39.40	39.44	39.07	39.07	38.78	38.50	40.97	40.87	41.82
Al ₂ O ₃	27.21	27.98	26.92	27.50	27.90	27.62	24.48	25.46	25.11
V ₂ O ₃	0.24	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.20
FeO	17.72	16.36	17.44	17.16	16.93	17.80	19.69	19.76	16.24
MgO	12.07	14.94	13.86	14.17	14.07	13.86	12.84	12.73	12.84
MnO	0.19	0.16	0.18	0.17	0.17	0.18	0.22	0.22	0.21
Сумма	98.48	100.79	100.30	100.49	100.81	100.76	99.81	100.83	98.06
Формульные коэффициенты в пересчете на 3 катиона									
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	0.97	0.93	0.94	0.93	0.93	0.92	1.00	0.98	1.03
Al	1.00	0.98	0.97	0.98	0.99	0.99	0.89	0.91	0.92
V	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	0.56	0.66	0.63	0.64	0.63	0.63	0.59	0.58	0.60
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Fe ³⁺	0.02	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.10	0.09	0.03
Fe ²⁺	0.44	0.33	0.37	0.36	0.36	0.37	0.41	0.42	0.40
Fe ³⁺ /Fe _{sum} (стех.)	0.05	0.19	0.18	0.18	0.16	0.18	0.20	0.17	0.07
Fe ³⁺ /Fe _{sum} мессб.	0.22	0.22	0.20	0.24	0.20	0.19	0.21	0.20	0.21
№ обр.	3700	3701	3702	3703	3704	3706	3707	3709	3710
SiO ₂	1.56	1.11	1.97	3.47	1.15	1.36	0.98	1.07	0.83
TiO ₂	0.39	0.42	0.26	0.25	0.45	0.25	0.42	0.31	0.31
Cr ₂ O ₃	49.40	47.80	47.48	48.58	54.60	52.08	54.10	58.27	55.11
Al ₂ O ₃	16.17	12.01	17.93	14.18	7.39	13.78	12.40	6.37	10.88
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	17.41	23.56	16.34	17.05	26.24	18.51	19.19	21.87	20.36
MgO	14.25	14.05	15.20	14.34	8.15	12.00	12.30	9.90	10.60
MnO	0.22	0.23	0.15	0.15	0.27	0.20	0.25	0.21	0.20
Сумма	99.40	99.18	99.33	98.02	98.25	99.27	99.64	98.00	98.29
Формульные коэффициенты в пересчете на 3 катиона									
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	1.24	1.22	1.18	1.27	1.50	1.36	1.39	1.59	1.46
Al	0.61	0.46	0.67	0.55	0.30	0.53	0.48	0.26	0.43
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.68	0.67	0.71	0.70	0.42	0.59	0.60	0.51	0.53
Mn	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ³⁺	0.15	0.33	0.15	0.18	0.20	0.11	0.13	0.15	0.11
Fe ²⁺	0.31	0.31	0.28	0.29	0.56	0.40	0.39	0.48	0.46
Fe ³⁺ /Fe _{sum} (стех.)	0.33	0.51	0.36	0.39	0.26	0.22	0.26	0.24	0.20
Fe ³⁺ /Fe _{sum} мессб.	0.41	0.25	0.40	0.39	0.27	0.25	0.30	0.27	0.23

каймы (Lenaz et al., 2004). Или составы минерала в каждой пробе определялись при помощи микронзондового анализа в 67–102 различных зернах (Carbonin et al., 1996). Во всех приведенных исследованиях значения $\#Fe^{3+}$ в шпинелиде, измеренные методом мессбауэровской спектроскопии и определенные в результате кристаллохимического пересчета минерала, оказались идентичны.

Представленный краткий обзор наиболее значимых работ, посвященных проблеме использования мессбауэровской спектроскопии для исследования состава природных шпинелидов, показывает, что эта область остается проблемной. Проба для изучения методом мессбауэровской спектроскопии представляет собой мономинеральную фракцию зерен шпинелида, которые могут различаться

по химическому составу. В исследованиях, где эта неоднородность состава учтена, либо они проведены путем микрозондовых определений в десятках и сотнях зерен минерала, или используется метод мокрой химии, или на этапе отбора пробы, как правило, значение $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ близко к нулю.

Таким образом, применяя мессбауэровскую спектроскопию для каждого объекта исследования (рудного поля, массива, рудного тела и т. д., в зависимости от изменчивости состава шпинелида), необходимо изучить химическую зональность зерен минерала и исключить возможную многофазность пробы путем использования рентгенофазового анализа. Метод вторичных стандартов, предложенный и реализованный в работах (Wood, Virgo, 1989; Чашухин и др., 1996, 2007; Салтыкова, 2008), может служить источником дополнительной ошиб-

ки в случаях, когда состав шпинелида, установленный микрозондовым анализом, соответствует формульному.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рудообразующие шпинелиды из хромититов массивов Рай-Из и Войкаро-Сыньинский (всего 54 образца, места обора которых показаны на рис. 2) были изучены методом мессбауэровской спектроскопии. Минеральный состав проб контролировался при помощи рентгенофазового анализа. В 9 образцах при помощи микрозондового анализа была изучена неоднородность химического состава шпинелида. Измерения проводились на отдельных зернах минерала, скомпонованных в шашки. Для каждой пробы из-

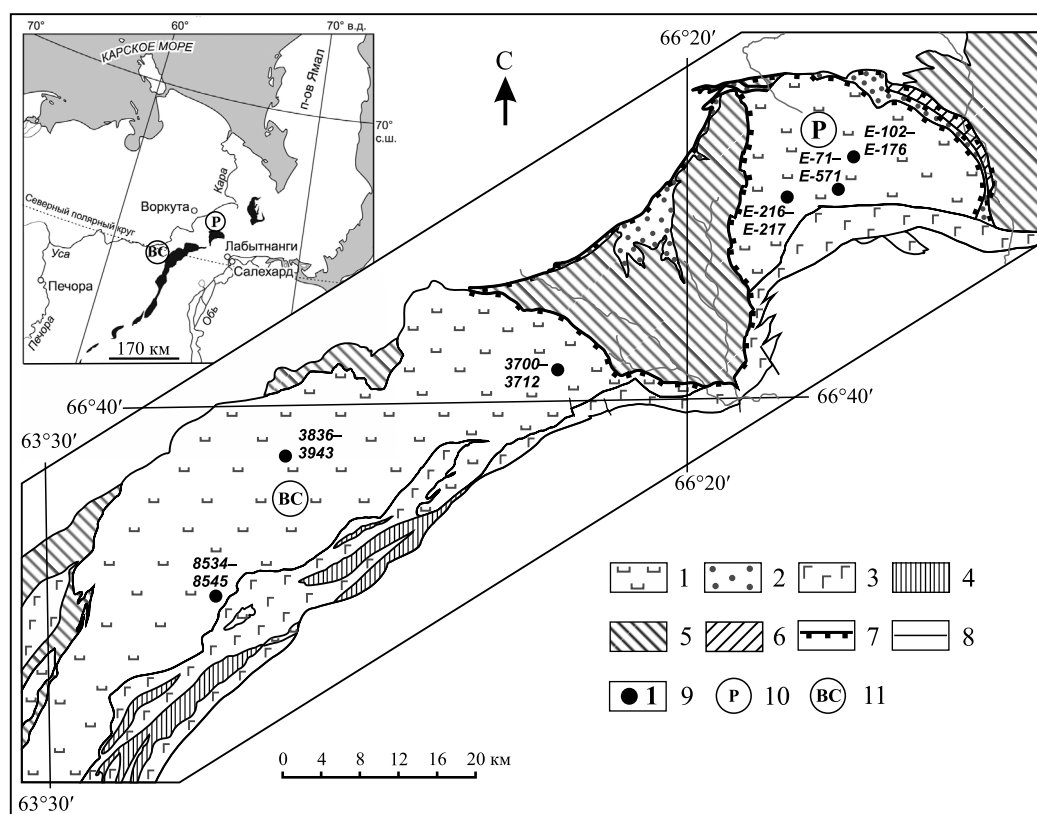


Рис. 2. Схема расположения ультрамафитовых массивов Рай-Из и Войкаро-Сыньинский и мест отбора образцов (Савельева и др., 2015; Вахрушева и др., 2017).

1 – ультрамафиты райизско-войкарского комплекса; 2 – серпентинитовый меланж; 3 – кэршорский дунит-верлит-пироксенит-габбровый комплекс; 4 – комплекс диабазовых даек; 5 – метаморфические комплексы; 6 – осадочные комплексы; 7 – региональные сдвиги-надвиги и сдвиги-взбросы; 8 – границы разновозрастных образований; 9 – места отбора изученных проб; 10, 11 – ультрамафитовые массивы: 10 – Рай-Из, 11 – Войкаро-Сыньинский.

Fig. 2. Location and sampling sites scheme of the Rai-Iz and Voykar-Synya ultramafic massifs (Savelieva et al., 2015; Vakhrusheva et al., 2017).

1 – ultramafic rocks of the Rai-Iz-Voykar complex; 2 – serpentinite mélange; 3 – Kershore dunite-wehrlite-pyroxenite-gabbro complex; 4 – diabase dyke complex; 5 – metamorphic complexes; 6 – sedimentary complexes; 7 – regional strike-slip thrust faults and strike-slip overthrust fault; 8 – boundaries of different-age formations; 9 – sampling locations; 10, 11 – ultramafic massifs: 10 – Rai-Iz, 11 – Voykar-Synya.

учалось от 2 до 7 зерен, состав которых был измерен в центральной и краевой частях. Помимо этого, в ряде проб химическая зональность шпинелида исследована детально по профилям через зерна минерала в полированных шлифах хромититов. Для изучения отобраны пробы шпинелида различного химического состава. Рассмотренная выборка характеризует все природные (минеральные) типы хромититов массивов, имеющие промышленное значение.

Мессбауэровское исследование хромшпинелидов выполнено на спектрометре CM2201 (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, аналитики Н.К. Никандрова, А.Б. Миронов) с источником излучения ^{57}Co в матрице Rh в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания при комнатной температуре, эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см^2 железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя. Анализ результатов проведен с помощью программы Univem.

Алгоритм разложения мессбауэровских спектров хромшпинелидов состоял в первоначальном выделении двух дублетов от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с последующим добавлением новых дублетов с усредненным значением изомерного сдвига до достижения минимального значения χ^2 . Полученная в итоге трехдублетная модель (один дублет от Fe^{3+} в октаэдрической позиции и два дублета (a) и (b) от Fe^{2+} в

тетраэдрической позиции с различной конфигурацией катионов во второй координационной сфере) удовлетворительно описывает все изученные шпинелиды.

Рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ выполнялся в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН на приборе SHIMADZU XRD-6000, аналитик П.В. Хворов.

Химический состав хромшпинелидов определялся при помощи микрозондового анализа на установках Cameca CAMEBAX (ГЕОХИ РАН, аналитик Н.Н. Кононкова) и Cameca SX-100 (ИГТ УрО РАН, аналитики Д.А. Замятин, А.В. Михеева).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучены рудообразующие шпинелиды месторождения Центральное и рудопоявлений Енгайской площади (18 проб). При этом в 6 пробах изменчивость химического состава минерала исследована как путем измерений в нескольких зернах минерала, так и при изучении химической зональности зерен шпинелида в полированных шлифах. Составы шпинелидов Войкаро-Сыньинского массива (рис. 3, справа) определялись главным образом методом химического анализа (мокрой химии). Глиноземистые (с относительно высоким содержанием Al_2O_3 (25–28 мас. %)) и высокохромистые шпинелиды массива показаны не залитыми и залитыми кружками соответственно. В связи с тем

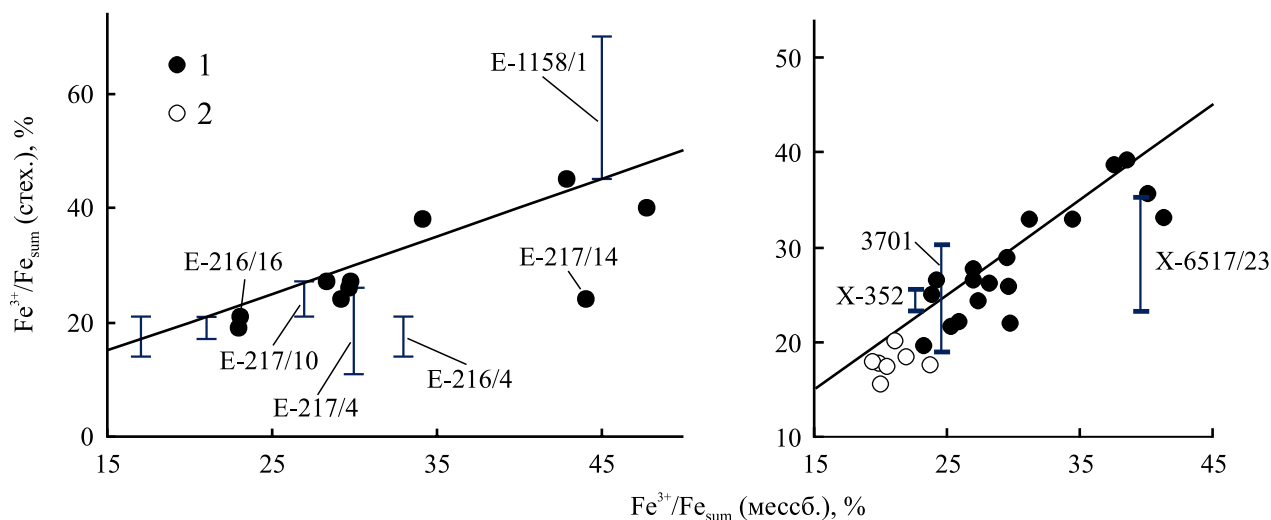


Рис. 3. Сопоставление результатов мессбауэровской спектроскопии и расчета содержания Fe^{3+} на основании стехиометрии состава.

Слева – рудообразующие шпинелиды массива Рай-Из, справа – Войкаро-Сыньинского массива. 1 – хромшпинелиды высоко- и среднехромистых хромовых руд, 2 – хромшпинелиды глиноземистых хромовых руд. Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 3. Comparison mossbauer spectroscopy results and calculation of the Fe^{3+} content based on the stoichiometry of the composition.

On the left are ore-forming spinels of the Rai-Iz massif, on the right are the Voykar-Synya massif. 1 – chrome spinels of high-chromium and medium-chromium chrome ores, 2 – chrome spinels of aluminous chrome ores. For further explanations, see the text.

что значение $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ рудообразующих шпинелидов Войкаро-Сыньинского массива относительно постоянно и в среднем отклоняется от линии главных компонент на $\pm 4-5\%$, микрозондовый анализ применен для исследования трех проб. Интервал изменения значений $Fe^{#EPMA}$ в связи с химической зональностью зерен минерала для них показан линиями.

Параметры изученных мессбауэровских спектров (табл. 3) соответствуют нормальным необращенным шпинелидам (Чашухин и др., 2007). Спектр пробы E-1158/1 содержит два дублета трехвалентного железа и является аномальным по классификации И.С. Чашухина с соавторами (2007). В то же время значения параметров дублетов соответствуют шпинелидам с нормальной структурой.

Как видно на диаграммах, значение $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ проб изменяется в пределах коридора $\pm 4-5\%$, находясь вблизи линии равных значений, тогда как составы отдельных проб (в том числе изученных микрозондовым анализом) значимо отклоняются от нее и варьируют в пределах образца в среднем на $5-10\%$, достигая 30% . Для отклоняющихся проб получены аномальные спектры, или спектры IV типа (Чашухин и др., 2007), на которых доминируют дублеты трехвалентного железа (рис. 4), поэтому далее для краткости будем называть их аномальными.

В рудах, рудообразующие шпинелиды которых имеют аномальные мессбауэровские спектры, наблюдается, как правило, две генерации зерен минерала, различающиеся размером. Например, в образце E-1158/1 вокруг зерен шпинелида размером $1.0-1.5$ мм отмечаются две генерации зерен хромшпинелида: размером $0.2-0.3$ и $0.01-0.02$ мм (рис. 5). Степень окисления железа в наиболее мелких зернах образца E-1158/1 почти в 2 раза выше, чем в крупных (см. рис. 3, справа). При этом $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ в центре крупных зерен равно 0.2% (табл. 4).

На рентгенограммах аномальных проб устанавливается уширение дифракционных линий. На рис. 6 показаны фрагменты дифрактограмм монофракций шпинелида с дифракционной линией, имеющей индекс $\{511\}$. Они находятся в области больших углов, в которой при используемой методике съемки на установке Shimadzu XRD-6000 хорошо разрешаются линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. В пробах, показывающих максимальное $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$, наблюдается максимальная ширина этих линий, вследствие чего, например, в пробах E-217/4 и E-217/14 линии α_1 и α_2 сливаются (см. рис. 6, нижний ряд). При разложении дифракционной линии на гауссовы компоненты в аномальных пробах появляется широкая линия, соответствующая смеси нескольких шпинелевых фаз, чье возникновение может быть следствием частичной рекристаллизации минерала в изменяющихся условиях $P-T-fO_2$.

По сравнению с дифракционными линиями, имеющими нормальную ширину (см. рис. 6, верхний ряд), линии аномальных проб смещаются на графике влево, что может указывать на увеличение содержания в минерале Cr_2O_3 или Fe_2O_3 по отношению к Al_2O_3 .

Вариация значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(EPMA)}$ в пробах, где изучалась химическая зональность зерен минерала, показана на графиках рис. 3 вертикальной синей линией. Вопрос химической зональности зерен минерала подробно рассмотрен в наших работах (Вахрушева и др., 2017; Shiryaev, Vakhrusheva, 2017). На примере проб E-217/4 и E-217/10 на рис. 7 представлено два случая природной зональности минерала. Густовкрапленная хромовая руда E-217/10 содержит в силикатной части главным образом серпентинизированный оливин. Во внутренних частях зерен хромшпинелида состав постоянен, тогда как в кайме наблюдается резкое обогащение Cr_2O_3 и FeO , которое сопровождается обеднением минерала MgO и Al_2O_3 .

В образце густовкрапленной хромовой руды E-217/4 наряду с оливином в силикатной части присутствует хлорит. На рис. 7 показано одно из зерен рудообразующего хромшпинелида, погруженное в агрегат микрочешуй хлорита. Содержание хрома в шпинелиде снижается от центра зерна к краю, а затем в кайме резко повышается. Количество алюминия меняется противоположным образом. При этом содержания MgO и суммарного FeO (основную часть которого составляет именно двухвалентное железо) менее изменчивы и сохраняются приблизительно на одном уровне во внутренней части зерна. В краевой части содержание FeO резко увеличивается, а количество MgO снижается.

Составы шпинелидов образца E-217/10 на рис. 3 находятся практически на линии главных компонент, в противоположность составам шпинелидов E-217/4, которые отклоняются от нее более чем на $15\% \Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$.

В хромовых рудах с невысоким содержанием рудообразующего шпинелида, редко- и убоговкрапленных, химическая зональность выражена еще более отчетливо.

В целом связь значения $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$ с химической зональностью минерала может быть показана при помощи диаграммы, приведенной на рис. 8. Увеличение степени окисления железа от центра к краю зерен изученных шпинелидов как на Войкаро-Сыньинском массиве, так и на Рай-Изе сопровождается снижением в них количества катионов алюминия. В рассмотренных пробах значение по модулю максимального отклонения расчетной $Fe^{#}$ от измеренной методом мессбауэровской спектроскопии ($\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe^{(Möss-EPMA)}$) прямо пропорционально разнице содержания катионов Al в центральной и краевой частях зерен

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров изученных проб

Table 3. Mössbauer spectra parameters of the studied samples

№ обр.	Fe ³⁺				Fe ²⁺ a				Fe ²⁺ b			
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S
8546	0.53	0.56	0.28	21.12	1.06	1.89	0.53	26.69	1.09	1.06	0.62	52.19
E-71/1	0.57	0.49	0.30	23.00	1.09	1.78	0.49	16.70	1.13	1.01	0.62	60.3
E-102/1	0.56	0.48	0.31	34.20	0.93	1.86	0.48	8.60	1.09	0.88	0.66	57.2
E-172/6	0.57	0.51	0.32	47.80	1.04	1.81	0.56	21.40	1.11	0.95	0.57	30.8
E-176/3	0.56	0.53	0.34	49.00	0.96	1.96	0.54	16.10	1.10	1.00	0.68	34.9
E-180/1	0.59	0.52	0.36	32.60	0.96	1.86	0.60	20.40	1.11	0.78	0.65	47.00
E-216/4	0.54	0.49	0.35	33.03	0.85	1.83	0.49	14.56	1.09	0.81	0.63	52.42
E-216/5	0.54	0.49	0.27	21.33	1.10	1.52	0.52	18.03	1.10	0.85	0.55	60.64
E-216/16	0.55	0.47	0.27	23.05	1.04	1.57	0.48	17.13	1.10	0.86	0.56	59.83
E-217/2	0.54	0.48	0.30	29.23	0.96	1.73	0.58	19.30	1.09	0.89	0.61	51.47
E-217/4	0.53	0.47	0.30	30.46	1.00	1.59	0.49	15.28	1.09	0.86	0.56	54.26
E-217/10	0.55	0.51	0.28	26.87	1.12	1.50	0.42	16.43	1.12	0.90	0.54	56.7
E-217/14	0.55	0.53	0.42	44.05	0.84	1.88	0.43	19.22	1.12	0.77	0.59	36.72
E-222/2	0.57	0.50	0.33	29.64	0.91	1.87	0.54	14.43	1.11	0.89	0.64	55.93
E-571/3	0.57	0.56	0.32	16.70	1.11	1.91	0.53	28.40	1.13	1.06	0.64	54.9
E-1158/1*	0.55	0.52	0.33	44.80	1.07	1.35	0.78	20.50	—	—	—	—
E-1639/3	0.56	0.62	0.39	42.90	0.97	2.09	0.51	22.60	1.11	1.08	0.69	34.5
E-1682/4	0.57	0.50	0.33	29.80	0.95	1.94	0.51	13.30	1.11	0.96	0.66	56.9
3700	0.56	0.52	0.33	41.35	1.02	1.83	0.48	22.83	1.09	0.96	0.56	35.82
3701	0.59	0.50	0.31	24.62	1.06	1.80	0.43	18.65	1.12	0.91	0.61	56.73
3702	0.57	0.51	0.30	40.13	1.08	1.82	0.41	18.41	1.12	1.04	0.54	41.47
3703	0.56	0.51	0.30	38.63	1.09	1.83	0.42	15.86	1.12	1.02	0.57	45.50
3704	0.59	0.49	0.33	27.03	1.01	1.68	0.38	10.32	1.11	0.76	0.64	62.65
3706	0.58	0.51	0.30	25.36	1.06	1.82	0.40	15.04	1.12	0.97	0.64	59.60
3707	0.58	0.48	0.27	29.61	1.07	1.73	0.33	13.51	1.11	0.97	0.56	56.88
3709	0.59	0.44	0.37	27.43	1.04	1.51	0.36	11.54	1.13	0.69	0.56	61.02
3710	0.58	0.48	0.30	23.27	1.08	1.74	0.34	11.08	1.11	0.93	0.62	65.65
3712	0.58	0.52	0.31	29.73	1.06	1.78	0.51	28.74	1.12	0.93	0.54	41.53
3836	0.56	0.52	0.29	23.90	1.12	1.05	0.60	53.20	1.07	1.83	0.45	22.90
3839	0.57	0.51	0.30	25.90	1.11	1.05	0.61	54.50	1.07	1.81	0.43	19.60
3843	0.58	0.50	0.27	22.23	1.08	1.78	0.41	24.93	1.12	1.01	0.54	52.84
3847	0.58	0.52	0.33	29.60	1.11	0.91	0.58	44.50	1.03	1.79	0.51	26.00
3848	0.55	0.50	0.29	34.50	1.03	1.76	0.40	19.25	1.08	0.94	0.53	46.25
3850	0.56	0.49	0.29	31.21	1.06	1.74	0.43	23.40	1.10	0.94	0.53	45.39
3853	0.58	0.50	0.29	28.22	1.08	1.74	0.41	19.82	1.12	0.94	0.57	51.96
3939	0.58	0.51	0.34	27.00	1.12	0.95	0.66	58.50	0.98	1.84	0.46	14.50
3940	0.58	0.49	0.30	24.30	1.12	0.95	0.59	57.10	1.05	1.75	0.43	18.70
3943	0.57	0.51	0.37	37.60	1.12	0.84	0.66	47.90	0.94	1.88	0.46	14.50
8534	0.56	0.58	0.33	21.80	1.09	1.90	0.55	32.40	1.12	1.06	0.60	45.80
8536	0.55	0.59	0.33	21.90	1.08	1.97	0.55	27.40	1.12	1.11	0.64	50.70
8539	0.56	0.58	0.28	19.87	1.10	1.95	0.50	25.20	1.13	1.12	0.64	54.93
8540	0.55	0.58	0.32	23.80	1.08	1.88	0.55	32.00	1.11	1.08	0.57	44.20
8541	0.55	0.62	0.30	20.00	1.13	1.66	0.67	54.06	1.11	0.88	0.50	25.94
8543	0.56	0.59	0.29	19.45	1.10	1.85	0.55	34.32	1.12	1.04	0.60	46.23
8544	0.53	0.55	0.30	21.06	1.07	1.84	0.54	28.08	1.09	1.03	0.62	50.86
8545	0.53	0.57	0.29	20.45	1.07	1.81	0.55	34.42	1.09	1.01	0.59	45.13

*В пробе E-1158/1 наблюдаются два дублета трехвалентного железа, параметры первого приведены в таблице, параметры второго: IS = 0.47 мм/с; QS = 0.97 мм/с; W = 0.52 мм/с; S = 34.7%.

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно нитропруссид натрия, мм/с; QS – квадрупольное расщепление, мм/с; W – ширина линии, мм/с; S – площадь дублета в спектре, %.

*In sample E-1158/1, two doublets of ferric iron are observed, the parameters of the first are given in the table, the parameters of the second: IS = 0.47 mm/s; QS = 0.97 mm/s; W = 0.52 mm/s; S = 34.7%.

Note. IS – isomeric shift relative to sodium nitroprusside, mm/s; QS – quadrupole splitting, mm/s; W – line width, mm/s; S – area of the doublet in the spectrum, %.

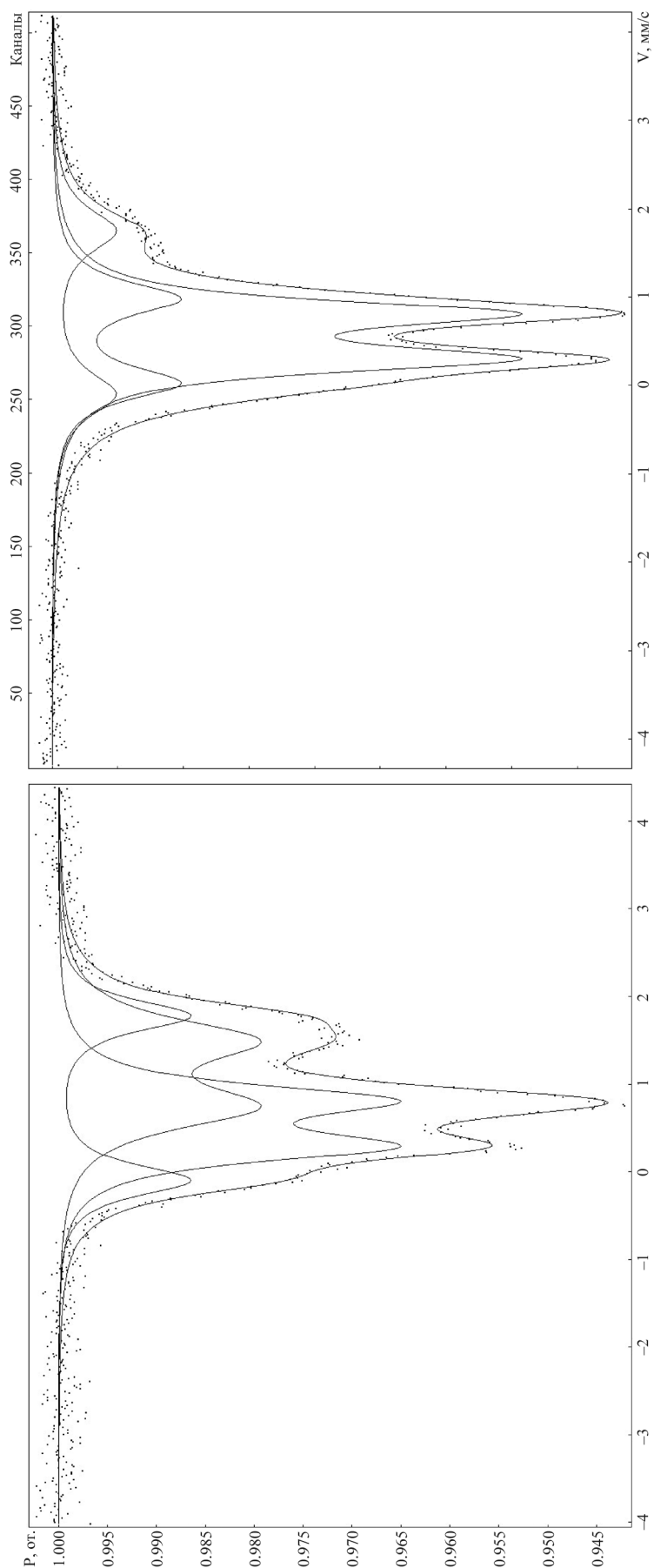


Рис. 4. Аномальные, или IV типа (Чашухин и др., 2007), мессбауэровские спектры проб E-217/14 (справа) и E-1158/1 (слева).

Fig. 4. Anomalous, or type IV (Chashchukhin et al., 2007), Mössbauer spectra of samples E-217/14 (right) and E-1158/1 (left).

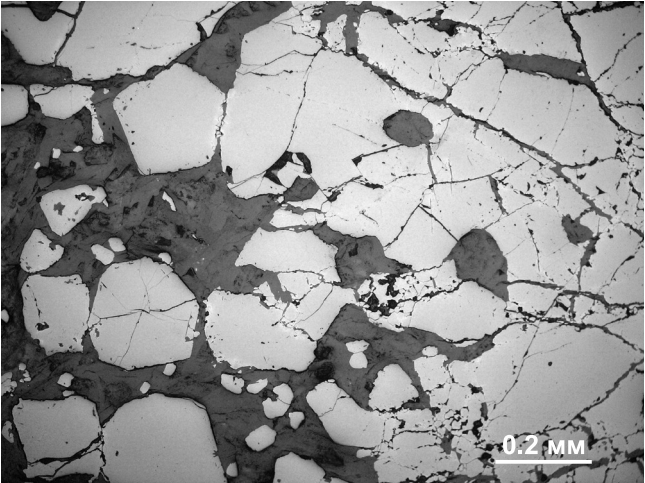


Рис. 5. Развитие трех генераций зерен шпинелида в хромитите E-1158/1.
Фото шлифа без анализатора.

Fig. 5. Development of three generations of spinel grains in chromitite E-1158/1.
Photo of a thin section without an analyzer.

Таблица 4. Степень окисления железа ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{sum}}$), определенная при помощи мессбауэровской спектроскопии (мессб.) и при пересчете состава минерала на стехиометрическую формулу (стех.) в пробах с изученной химической зональностью

Table 4. The degree of oxidation of iron ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{sum}}$), determined using Mössbauer spectroscopy (мессб.) and when recalculating the composition of the mineral to the stoichiometric formula (стех.) in samples with the studied chemical zoning

Проба	Fe ³⁺ /Fe _{sum} , %			Максималь- ное ΔFe ³⁺ / ΣFe ^(Möss-EPMA)	Al _ц -Al _к
	мессб.	стех.			
		Ц	К		
3701	24.62	21.25	30.27	5.60	0.10
X-352	22.62	23.51	24.94	2.32	0.01
X-6517/23	39.58	35.38	23.30	16.28	0.60
X-6517/27	68.45	22.13	64.08	46.32	0.73
E-180/1	32.6	24.60	26.29	8.00	0.24
E-217/10	26.87	22.25	27.21	4.62	0.07
E-571/3	16.70	13.62	21.07	4.37	0.02
E-1158/1	44.80	44.65	70.23	25.43	0.60

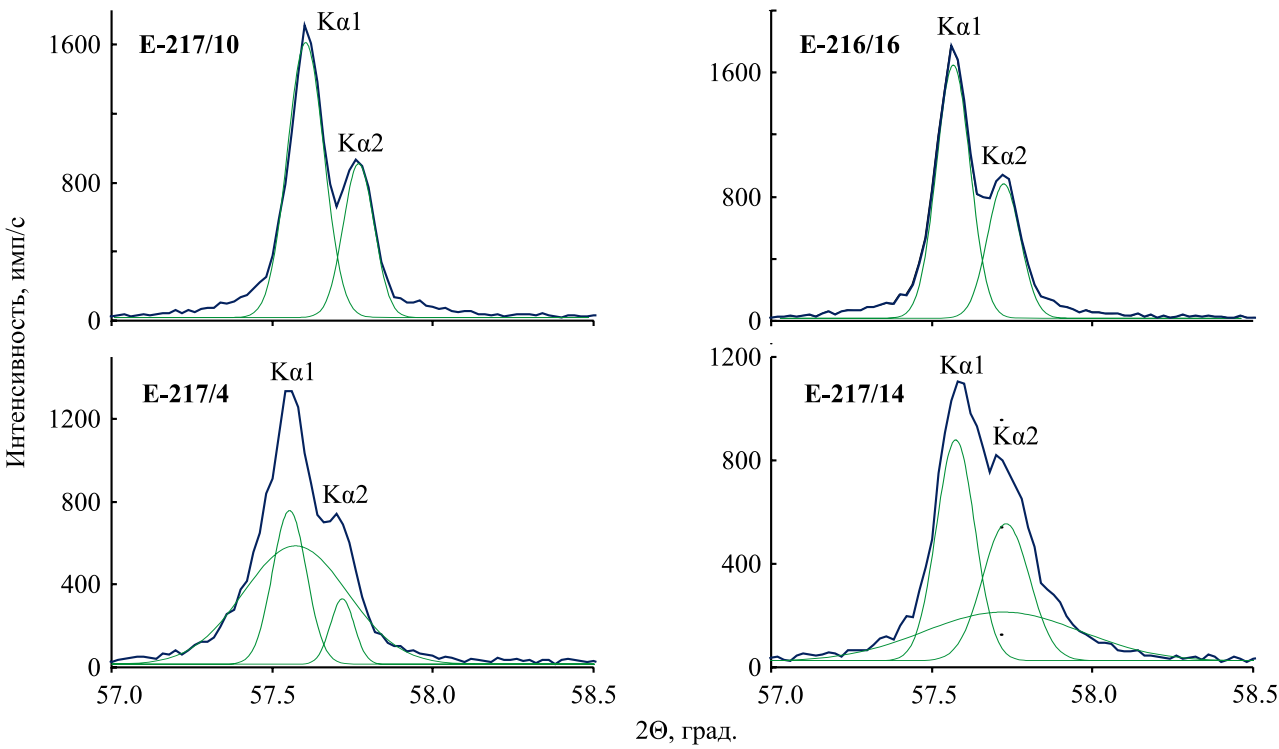


Рис. 6. Дифрактограммы проб, изученных методом мессбауэровской спектроскопии в интервале 2Θ 57–58°. Верхний ряд (E-217/10, E-216/16) – пробы, однородные по составу; нижний ряд (E-217/4, E-217/14) – пробы, содержащие несколько близких по химическому составу фаз шпинелидов.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples studied by Mössbauer spectroscopy in the 2Θ range 57–58°. The top row (E-217/10, E-216/16) are samples of homogeneous composition; the bottom row (E-217/4, E-217/14) are samples containing several spinel phases that are similar in chemical composition.

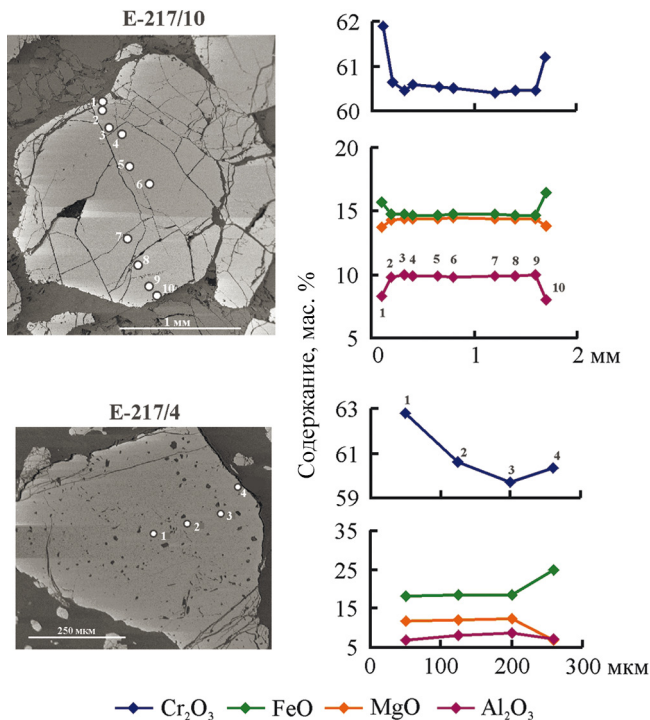


Рис. 7. Химическая зональность зерен хромшпинелида из руд месторождения Центральное (рудное тело № 10).

Fig. 7. Chemical zoning of chrome spinel grains from ores of the Tsentralnoye deposit (ore body No. 10).

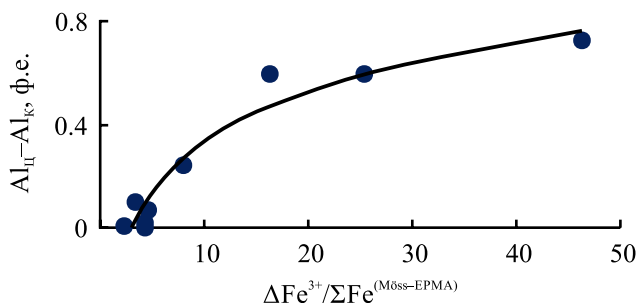


Рис. 8. Логарифмическая зависимость значения $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ от разницы содержаний катионов Al в центральной ($\text{Al}_{\text{ц}}$) и краевой частях зерна хромшпинелида ($\text{Al}_{\text{к}}$).

Fig. 8. Logarithmic dependence of the value $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ on the difference in the content of Al cations in the central ($\text{Al}_{\text{ц}}$) and marginal parts of the chrome spinel grain ($\text{Al}_{\text{к}}$).

шпинелидов (см. рис. 8, табл. 4). Это дает основание утверждать, что основным фактором, послужившим причиной возникновения $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ в изученных пробах, является химическая зональность минерала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что разницу значений $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$ в рудообразующих хромшпинелидах массивов Рай-Из и Войкаро-Сынынский обуславливают химическая зональность, а также присутствие нескольких генераций минерала, различающихся по составу и степени окисления железа.

В целом изученные рудообразующие шпинелиды основных исследованных рудных тел полярно-уральских массивов имеют нормальную необращенную структуру, а распределение катионов по ее позициям соответствует кристаллохимической формуле. Для аналогичных по составу изученным в настоящей работе высокохромистых хромититов в статье (Davis et al., 2017) показано минимальное значение $\Delta\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{(\text{Möss-EPMA})}$, связанное с погрешностью микрозондового определения состава. Это позволяет применять для расчетов температуры и фугитивности кислорода значения степени окисления железа в шпинелиде, полученные при пересчете состава минерала на стехиометрическую формулу.

Существующие локальные методы определения валентного состояния железа в шпинелиде (XANES-спектроскопия и др.) не находят широкого применения в петрологических исследованиях из-за малой доступности и высокой стоимости анализа или в случае электронно-зондового микроанализа (электронно-зондовой рентгеноэмиссионной спектроскопии) – слабой разработанности метода. В недавней работе (Вотяков и др., 2023) показано, что результаты определения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в хромовых шпинелях методом рентгеноэмиссионной спектроскопии удовлетворительно согласуются с мессбауэровскими и расчетными данными в стехиометрическом приближении; погрешность не выше 2%. Это показывает высокую перспективность рентгеноэмиссионного метода, который ввиду локальности гораздо лучше соответствует требованиям петрологических задач. Дальнейшая апробация методики на выборках большего объема и подготовка квалифицированных специалистов позволят довести ее до практического применения.

В практическом отношении на сегодняшний день мессбауэровская спектроскопия остается наиболее надежным и доступным методом прямого измерения содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в шпинелиде. Она незаменима в случаях, когда состав исследуемых шпинелидов заметно отклоняется от стехиометрии и не пересчитывается на формулу. Примером могут являться рудообразующие хромшпинелиды Наранского массива в Монголии (Ширяев и др., 2010). Настоящее исследование показывает, что, используя обсуждаемый метод, необходимо учитывать природную зональность и неоднородность химического состава минерала, которые типичны для ру-

дообразующих и акцессорных хромшпинелидов ультрамафитов офиолитовых массивов.

Благодарности

Авторы благодарят канд. геол.-мин. наук И.С. Чашухина и анонимного рецензента за обсуждение статьи и замечания, способствовавшие ее улучшению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Степанов А.Е., Богданова А.Р. (2017) Петрология и хромитовосность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 265 с.
- Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Даниленко И.А., Чашухин И.С. (2023) Определение валентного состояния железа в хромшпинели по данным электронно-зондовой рентгеноэмиссионной спектроскопии $L\alpha$, β -линий. *Зап. РМО*, **3**(152), 98-112.
- Савельева Г.Н., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В., Соболев А.В. (2015) Состав минералов мантийных перидотитов как отражение рудообразующих процессов в мантии (на примере офиолитов Войкаро-Сыньинского и Кемпирсайского массивов). *Литология и полез. ископаемые*, **1**(50), 87-98.
- Салтыкова А.К. (2008) Вещественный состав, термальное и окислительно-восстановительное состояние верхней мантии Байкало-Монгольского региона (данные мантийных ксенолитов из кайнозойских щелочных базальтов). *Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук*. СПб.: ИГГД РАН, 24 с.
- Чашухин И.С., Вотьяков С.Л., Уймин С.Г., Борисов Д.Р., Быков В.Н. (1996) ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы окситермобарометрии хромитовых ультрамафитов Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 136 с.
- Чашухин И.С., Вотьяков С.Л., Щапова Ю.В. (2007) Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 310 с.
- Ширяев П.Б., Вахрушева Н.В., Никандрова Н.К. (2010) Окислительно-восстановительное состояние хромовых руд и пород Наранского массива (Монголия). *Минералы: строение, свойства, методы исследования. Тез. докл. Всерос. конф.* Миасс: ИГГ УрО РАН, 149-150.
- Ballhaus C., Berry R., Green D. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **107**, 27-40.
- Bancroft G.M., Osborne M.D., Fleet M.E. (1983) Next-nearest neighbour effects in the Mössbauer spectra of Cr-spinels: An application of partial quadrupole splittings. *Solid State Commun.*, **47**(8), 623-625.
- Canil D., Virgo D., Scarfe C.M. (1990) Oxidation state of mantle xenoliths from British Columbia, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 453-462.
- Carbonin S., Russo U., Della Giusta A. (1996) Cation distribution in some natural spinels from X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Mineral. Mag.*, **399**(60), 355-368.
- Da Silva E.G., Abras A., Sette Camara A.O.R. (1976) Mössbauer effect study of cation distribution in natural chromites. *J. Phys.*, **12**, 783-785.
- Dare S.A.S., Pearce J.A., McDonald I., Styles M.T. (2009) Tectonic discrimination of peridotites using fO_2 -Cr# and Ga-Ti-Fe^{III} systematics in chrome-spinel. *Chem. Geol.*, **261**(3-4), 199-216.
- Davis F.A., Cottrell E., Birner S.K., Warren J.M., Lopez O.G. (2017) Revisiting the electron microprobe method of spinel-olivine-orthopyroxene oxybarometry applied to spinel peridotites. *Amer. Miner.*, **102**(2), 421-435. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5823>
- Dyar M.D., McGuire A.V., Ziegler R.D. (1989) Redox equilibria and crystal chemistry of coexisting minerals from spinel lherzolite mantle xenoliths. *Amer. Miner.*, **74**(9-10), 969-980.
- Fatseas G., Dormann J., Blanchard H. (1976) Study of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio in natural chromites (Fe_x, Mg_{1-x}) (Cr_{1-y-z}, Fe_y, Al_z)O₄. *J. Phys. Colloques*, **37**(C6), 787-792.
- Lenaz D., Andreozzi G., Mitra S., Bidyananda M., Princivalle F. (2004) Crystal chemical and ⁵⁷Fe Mössbauer study of chromite from the Nuggihalli schist belt (India). *Mineral. Petrol.*, **80**, 45-57.
- Luhr J.F., Aranda-Gymez J.J. (1997) Mexican peridotite xenoliths and tectonic terranes: Correlations among vent location, texture, temperature, pressure, and oxygen fugacity. *J. Petrol.*, **38**, 1075-1112.
- McGuire A.V., Dyar M.D., Ward K.A. (1989) Neglected Fe³⁺/Fe²⁺ ratios – A study of Fe³⁺ content of megacrysts from alkali basalts. *Geology*, **17**(8), 687-690.
- Osborne M.D., Fleet M.E., Bancroft M.G. (1981). Fe²⁺-Fe³⁺ ordering in chromite and Cr-bearing spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **77**(3), 251-255.
- Ozawa K. (1989) Stress-induced Al-Cr zoning of spinel in deformed peridotites. *Nature*, **338**, 141-144.
- Parkinson I.J., Pearce J.A. (1998) Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): Evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *J. Petrol.*, **39**, 1577-1618.
- Shiryayev P.B., Vakhrusheva N.V. (2017) Chemical zoning of spinels and olivines from chromitites and the enclosing ultramafites of the Rai-Iz massif Tsentralnoye deposit (the Polar Urals). *Изв. VGTU*, **4**(48), 29-35. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2017-4-29-35>
- Singh A.K., Jaint B.K., Date S.K., Chandra K. (1978) Structural and compositional study of natural chromites of Indian origin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 769-776.
- Wood B.J., Virgo D. (1989) Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(6), 1277-1291.
- Woodland A.B., Kornprobst J., Wood B.J. (1992) Oxygen thermobarometry of orogenic lherzolite massifs. *J. Petrol.*, **33**, 203-230.

REFERENCES

- Ballhaus C., Berry R., Green D. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **107**, 27-40.
- Bancroft G.M., Osborne M.D., Fleet M.E. (1983) Next-nearest neighbour effects in the Mössbauer spectra of Cr-

- spinel: An application of partial quadrupole splittings. *Solid State Commun.*, **47**(8), 623-625.
- Canil D., Virgo D., Scarfe C.M. (1990) Oxidation state of mantle xenoliths from British Columbia, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 453-462.
- Carbonin S., Russo U., Della Giusta A. (1996) Cation distribution in some natural spinels from X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Mineral. Mag.*, **399**(60), 355-368.
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. (2007) Crystal chemistry of Cr-spinel and oxythermobarometry of ultramafic rocks of folded belts. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 310 p. (In Russ.)
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Uymin S.G., Borisov D.R., Bykov V.N. (1996) Mössbauer spectroscopy of chrome-spinels and problems of oxythermobarometry of chromite-bearing ultramafic rocks of the Urals. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 136 p. (In Russ.)
- Da Silva E.G., Abras A., Sette Camara A.O.R. (1976) Mössbauer effect study of cation distribution in natural chromites. *J. Phys.*, **12**, 783-785.
- Dare S.A.S., Pearce J.A., McDonald I., Styles M.T. (2009) Tectonic discrimination of peridotites using fO_2 -Cr# and Ga-Ti-Fe^{III} systematics in chrome-spinel. *Chem. Geol.*, **261**(3-4), 199-216.
- Davis F.A., Cottrell E., Birner S.K., Warren J.M., Lopez O.G. (2017) Revisiting the electron microprobe method of spinel-olivine-orthopyroxene oxybarometry applied to spinel peridotites. *Amer. Miner.*, **102**(2), 421-435. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5823>
- Dyar M.D., McGuire A.V., Ziegler R.D. (1989) Redox equilibria and crystal chemistry of coexisting minerals from spinel lherzolite mantle xenoliths. *Amer. Miner.*, **74**(9-10), 969-980.
- Fatseas G., Dormann J., Blanchard H. (1976) Study of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio in natural chromites (Fe_x, Mg_{1-x}) (Cr_{1-y-z} Fe_y, Al_z)O₄. *J. Phys. Colloques*, **37**(C6), 787-792.
- Lenaz D., Andreozzi G., Mitra S., Bidyananda M., Princivalle F. (2004) Crystal chemical and ⁵⁷Fe Mössbauer study of chromite from the Nuggihalli schist belt (India). *Mineral. Petrol.*, **80**, 45-57.
- Luhr J.F., Aranda-Gomez J.J. (1997) Mexican peridotite xenoliths and tectonic terranes: Correlations among vent location, texture, temperature, pressure, and oxygen fugacity. *J. Petrol.*, **38**, 1075-1112.
- McGuire A.V., Dyar M.D., Ward K.A. (1989) Neglected Fe³⁺/Fe²⁺ ratios – A study of Fe³⁺ content of megacrysts from alkali basalts. *Geology*, **17**(8), 687-690.
- Osborne M.D., Fleet M.E., Bancroft M.G. (1981). Fe²⁺-Fe³⁺ ordering in chromite and Cr-bearing spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **77**(3), 251-255.
- Ozawa K. (1989) Stress-induced Al-Cr zoning of spinel in deformed peridotites. *Nature*, **338**, 141-144.
- Parkinson I.J., Pearce J.A. (1998) Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): Evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *J. Petrol.*, **39**, 1577-1618.
- Saltykova A.K. (2008) Material composition, thermal and redox state of the upper mantle of the Baikal-Mongolian region (data from mantle xenoliths from Cenozoic alkaline basalts). *Abstract of Cand. geol. and min. sci. diss.* St.Petersburg, IGGD, 24 p. (In Russ.)
- Savelieva G.N., Batanova V.G., Kuz'min D.V., Sobolev A.V. (2015) Composition of minerals in mantle peridotites as proxy of ore-forming processes in the mantle: Evidence from ophiolites in the Voykar-Synya and Kempirsai Massifs. *Lithol. Miner. Resour.*, **1**(50), 80-92 (translated from *Litologiya i Polez. Iskopaemye*, **1**(50), 87-98).
- Shiryaev P.B., Vakhrusheva N.V. (2017) Chemical zoning of spinels and olivines from chromitites and the enclosing ultramafites of the Rai-Iz massif Tsentralnoye deposit (the Polar Urals). *Izv. UGGU*, **4**(48), 29-35. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2017-4-29-35>
- Shiryaev P.B., Vakhrusheva N.V., Nikandrova N.K. (2010) Redox state of chromium ores and rocks of the Naran massif (Mongolia). *Minerals: Structure, properties, research methods. Abstracts of reports of the All-Russian conference.* Miass, IGG UrO RAN, 149-150. (In Russ.)
- Singh A.K., Jaint B.K., Date S.K., Chandra K. (1978) Structural and compositional study of natural chromites of Indian origin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 769-776.
- Vakhrusheva N.V., Shiryaev P.B., Stepanov A.E., Bogdanova A.R. (2017) Petrology and chromitites of the Rai-Iz ultramafic massif (Polar Urals). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 265 p. (In Russ.)
- Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Danilenko I.A., Chashchukhin I.S. (2023) Determination of the iron valence state in Cr-spinels by electron microprobe X-ray emission spectroscopy of L_{α,β} lines. *Zap. RMO*, **3**(152), 98-112.
- Wood B.J., Virgo D. (1989) Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(6), 1277-1291.
- Woodland A.B., Kornprobst J., Wood B.J. (1992) Oxygen thermobarometry of orogenic lherzolite massifs. *J. Petrol.*, **33**, 203-230.