Диэлектрические потери в рудообразующих хромшпинелидах из офиолитовых комплексов Урала

Владимир Васильевич БАХТЕРЕВ*

Институт геофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация

Актуальность определяется необходимостью поисков научно обоснованных критериев обнаружения хромитового оруденения.

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

Методология исследования. Для исследования диэлектрических свойств хромшпинелидов были подготовлены образцы в форме кубика с ребром 0,02 м (из каждой пробы готовили по два образца-кубика). Измерения выполнены в открытой системе при атмосферном давлении. Диэлектрические потери измеряли двух-электродной установкой через каждые 10 градусов в интервале температур 20–900 °С. Скорость нагревания 4 град/мин. Температуру в системе определяли платино-платинородиевой термопарой в 0,01 м от образца. В качестве измерительного прибора для определения тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) при переменном напряжении использовался «Измеритель L, C, R цифровой» Е7-8. Рабочая частота прибора 1 кГц. В исходном образце и в образце-дубликате после его прокаливания до 900 °С определяли содержание оксидов двух- и трехвалентного железа. Относительное изменение отношений окисного и закисного железа в исходном образце и в образце-дубликате после прокаливания сопоставляли с положением максимума диэлектрических потерь на шкале температур.

Результаты. Физическими, физико-химическими, минералого-петрографическими методами изучены образцы хромитовой руды из различных месторождений и рудопоявлений Урала. Получены температурные зависимости диэлектрических потерь 21 образца хромитовой руды, состоящей на 80–90 % из хромшпинелидов. На всех кривых отчетливо отмечается максимум диэлектрических потерь. Это указывает на то, что потери носят релаксационный характер. Положение максимума на шкале температур различно для исследованных хромшпинелидов и связано преимущественно с изменением соотношения H . Величина H представляет собой относительное изменение отношения окисного и закисного железа $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в образце хромшпинелида в процессе нагревания его до 900 °С. Положение максимума диэлектрических потерь для исследованных образцов меняется от 450 °С (образец 1 – массивный хромитит из месторождения III Поденный рудник – Алапаевский массив) до 842 °С (образец 21 – массивная хромитовая руда из месторождения Центрального – массив Рай-Из). Величина H при этом меняется от 1,61 до 11,14 соответственно. Выявлена связь между положением максимума диэлектрических потерь на шкале температур исследованных образцов хромитовой руды и параметром H .

Выводы. Приведенные результаты в комплексе с другими физико-химическими параметрами могут быть использованы в качестве индикатора экспрессной оценки типа оруденения.

Ключевые слова: диэлектрические потери, высокая температура, хромшпинелиды, хромитовая руда, метаморфизм, двух- и трехвалентные оксиды железа, физико-химические свойства, хромитовые месторождения Урала.

Введение

Происхождение ультраосновных пород офиолитовых комплексов и связанных с ними месторождений хрома на протяжении долгих лет является дискуссионным. Хромитовые тела в офиолитовых комплексах характеризуются невероятно сложными условиями локализации. В сложной длительной истории развития мантийных ультрабазитов и залегающих в них хромитовых тел выделяют две группы закономерностей: первичные, обусловленные формированием верхней мантии; вторичные

(тектонические, метаморфизм), связанные с выдвиганием мантийных блоков пород в земную кору [1–3]. В настоящее время отсутствует единая концепция образования месторождений хрома. На протяжении долгого времени вопросы генезиса ультрабазитов и связанных с ними месторождений находятся в центре внимания большого числа отечественных и зарубежных исследователей, например [1–7], но, несмотря на это, пока ни одна из гипотез не стала общепринятой. При этом одни исследователи считают

*ugv@bk.ru

<http://orcid.org/0000-0002-1174-1301>

основными факторами зарождения хромитовых тел процессы, происходящие в мантии, другие имеют противоположную точку зрения.

Хромшпинелиды относятся к группе сложных оксидов переменного состава с общей формулой $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$. Хромшпинелиды обладают способностью к широкому изоморфизму двух- и трехвалентных элементов, что позволяет им кристаллизоваться в различных по составу и происхождению породах, в значительном диапазоне термодинамических условий. Чрезвычайная изменчивость их химического состава, обусловленная широкими пределами изоморфных замещений двух- и трехвалентных катионов, относительная устойчивость к различного рода физико-химическим преобразованиям делает их важными петрогенетическими индикаторами [8–12].

Хромшпинелиды хромитовых руд в разной степени неравномерно метаморфизованы. Руды характеризуются дефектностью структуры, особенностями химического состава хромшпинелидов (в частности, окисленностью железа), связанными с метаморфогенными изменениями хромшпинелида, отличаются непостоянством химического состава как между пробами разных месторождений, так и в пробах одного месторождения [13–18].

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 (влияние метаморфизма на соотношение оксидов двух- и трехвалентного железа).

Изучение хромшпинелидов некоторых месторождений Урала методом ЯГР-спектроскопии в валовых пробах выявило варьирующее, как правило, соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, его зависимость от формационной принадлежности хромшпинелида, его химического состава, железистости [19]. Аналогичные результаты отмечены в работах [20, 21].

Приведем несколько примеров. И. А. Малаховым [16] выполнены многочисленные замеры микротвердости в зернах хромшпинелидов из дунитов и различных текстурных типов хромитов из трех массивов: Рай-Из, Сыум-Кеу, Алапаевский. Полученные результаты «свидетельствуют о весьма четкой зависимости величины микротвердости от генетической природы и принадлежности, а также степени метаморфизма хромшпинелидов» [16].

А. И. Бахтин с соавторами [22] изучали кристаллохимические особенности хромшпинелидов из офиолитовых комплексов Урала методом электронной оптической спектроскопии поглощения. «Хромшпинелиды кристаллизуются в кубической сингонии. Имеют структуру шпинели и представляют собой твердый раствор с общей формулой $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$. В нормальной шпинели двухвалентные катионы занимают тетраэдрическую позицию, а трехвалентные – октаэдрическую позицию в структуре минерала. Возможно обращение

структурного типа шпинели, когда трехвалентные катионы занимают тетраэдрические позиции, а октаэдрические заселяются двух- и трехвалентными катионами. Это обращение может быть полным или частичным» [22]. Авторы считают, что обращенность хромшпинелидов можно рассматривать как типоморфный признак минерала, отражающий генетическую принадлежность шпинельсодержащих природных образований.

Показано, что шпинели, выращенные при температурах 850–900 °С, имеют нормальную структуру, а образованные ниже 800 °С начинают принимать обращенную структуру. При этом чем ниже температура образования хромшпинелида, тем больше степень обращенности [8].

С. А. Светов с соавторами [23] утверждают, что ими «найлены надежно фиксируемые различия в дифракционных картинах рассеяния рентгеновских лучей, получаемых от хромитов разного генезиса» [23]. Правда, замечают, что использование дифракционных картин рассеяния рентгеновских лучей сопряжено с определенными трудностями, так как «установление взаимосвязи реальной структуры хромшпинелидов ... требует проведения компьютерного моделирования конкретных особенностей реальной структуры исследуемых объектов ... и степени отклонения ее от идеальной кристаллической решетки шпинели» [23]. Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$ также описано в работе [24].

Однако несмотря на существенные вариации физических параметров хромшпинелидов, позволяющих использовать их в диагностических целях и в качестве типоморфных признаков, диагностика минеральных видов хромшпинелидов достаточно сложна вследствие неоднозначности решения обратной задачи. Хотя в ряде случаев 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. В настоящее время остается много вопросов, связанных с происхождением хромитов, их устойчивостью к вторичным преобразованиям.

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.

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

Методология исследования и образцы

Диэлектрические потери образцов хромшпинелидов измеряли при нагревании до 900 °С в открытой системе при атмосферном давлении. Схема электрической установки показана на рис. 1. Образцы для

Рисунок 1. Схема установки для измерения электрических параметров (электрического сопротивления и диэлектрических потерь) при высоких температурах: 1 – корпус нагревательной печи; 2 – нагревательный элемент; 3 – термопара; 4, 6 – электроды; 5 – исследуемый образец; 7 – цифровой мультиметр; 8 – измерительный прибор (тераомметр, измеритель L, C, R)

Figure 1. Installation diagram for measuring electrical parameters (electrical resistance and dielectric losses) at high temperatures: 1 – heating furnace body; 2 – heating element; 3 – thermoelectric couple; 4, 6 – electrodes; 5 – test sample; 7 – digital multimeter; 8 – measuring device (teraohmmeter, meter L, C, R)

исследований вырезали в форме кубика с ребром 0,02 м и помещали между электродами (один электрод медный, второй из нержавеющей стали). Контактные поверхности исследуемого образца и электродов шлифовали, кроме того, для уменьшения переходного сопротивления их чернили графитом. Электроды прижимали к образцу усилием в 3 кг, медный электрод служил одновременно грузом.

Температуру в системе определяли платино-платинородиевой термопарой в 0,01 м от образца. Систему нагревали со скоростью 4 град/мин. Температуру определяли платино-платинородиевой термопарой в 0,01 м от образца. Диэлектрические потери измеряли двухэлектродной установкой в режиме динамического нагрева через каждые 10 градусов. В качестве измерительного прибора использовался «Измеритель L, C, R цифровой» Е7-8. Рабочая частота прибора 1 кГц.

Изучен 21 образец хромитовой руды из ряда месторождений и рудопроявлений разных гипербазитовых массивов Урала. Образцы 1–6, 12, 14–16 отобраны из Поденного месторождения (III Поденный рудник, Алапаевский массив); 7–9 – из Пьяноборского (Ключевской массив); 10 – из Морковкинского (Войкаро-Сытинский массив); 11, 13 – из Сарановского; 17 – из месторождения Кладовка (Каркодинский массив); 18 – из Барсучьего (Ключевской массив); 19 – из Карасьева (Первомайский массив); 20, 21 – из Центрального (массив Рай-Из).

Из образцов изготовлены полировки и прозрачные шлифы, которые изучены под микроскопом. Хромитовая руда на 85–90 % состоит из зерен хромшпинелидов. Установлена массивная текстура, прожилковая и трещиноватая. Разнообразная структура: мелко-крупнозернистая, порфировидная, коррозионная, петельчатая, аллотриоморфнозернистая, гипидиоморфнозернистая. 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 таблице 1, где также приведены содержания двух- и трехвалентных оксидов железа в исходных образцах и после нагревания их до 900 °С.

Результаты и их обсуждение

Значительная часть горных пород и минералов по механизму электропроводности ближе всего при- мыкает к диэлектрикам. 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. Особенностью релаксационного характера потерь является наличие в температурном ходе максимума $\tan \delta$, зависящего от температуры и частоты. Природа поляризации определяет величину диэлектрических потерь, которые неразрывно связаны с неоднородностью структуры вещества.

Температурные кривые тангенса угла диэлектрических потерь образцов, описанных в таблице 1, приведены на рис. 2. Чтобы не загромождать рис. 2 показана часть исследованных образцов. На всех кривых отчетливо отмечается максимум диэлектрических потерь. Это указывает на то, что потери носят релаксационный характер. Положение максимума диэлектрических потерь для исследованных образцов меняется от 450 °С (образец 1 – массивный хромитит из Поденного месторождения – Алапаевский массив) до 842 °С (образец 21 – массивная хромитовая руда из месторождения Центральное – массив Рай-Из). Далее мы сопоставили положение максимума на кривой диэлектрических потерь с величиной отношения окисного и закисного железа ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)* в исходном образце хромшпинелида и в том же образце после его нагревания до 900 °С ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)**, рис. 3. Оказалось, что чем менее окислено железо в исходном образце хромшпинелида, тем значительнее происходит его окисление в процессе

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

Table 1. The content of chromium and iron oxides and the temperature of the maximum dielectric losses in the studied samples of chromite ore

Номер образца	До прокаливания				После прокаливания			H, отн. ед.	T, °C
	Содержание			(Fe)/Fe ₂ O ₃ ′	Содержание		(Fe)/Fe ₂ O ₃ ″		
	оксидов, %				оксидов, %				
	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃		FeO	Fe ₂ O ₃			
1	37,54	9,96	3,90	2,55	7,52	4,70	1,60	1,59	450
2	33,59	8,91	3,49	2,55	6,75	4,26	1,58	1,61	470
3	31,61	8,39	3,28	2,56	6,35	4,00	1,59	1,61	480
4	30,05	8,39	3,88	2,56	6,35	4,01	1,58	1,62	486
5	35,57	9,44	3,69	2,56	7,15	4,51	1,59	1,61	496
6	31,92	8,39	3,28	2,56	6,37	4,22	1,51	1,70	545
7	52,70	9,96	3,90	2,55	7,52	4,75	1,58	1,61	550
8	52,10	15,00	4,40	3,41	12,10	6,13	1,97	1,73	555
9	45,20	10,11	3,15	3,21	7,15	4,23	1,69	1,90	600
10	42,11	14,37	6,95	2,06	9,35	10,62	0,88	2,34	635
11	30,20	12,01	4,48	2,70	6,53	7,85	0,91	2,96	680
12	30,80	8,44	3,62	2,33	5,52	7,56	0,73	3,20	685
13	34,70	12,51	4,70	2,66	6,96	9,46	0,74	3,59	690
14	35,80	8,19	4,00	2,05	5,35	8,92	0,60	3,41	695
15	39,81	11,50	3,20	3,59	7,23	7,48	0,97	3,70	700
16	34,20	14,21	3,91	3,64	9,28	10,20	0,91	4,00	715
17	37,00	14,91	3,30	4,52	9,02	8,20	1,10	4,11	720
18	32,50	10,79	4,01	2,70	6,58	11,40	0,58	4,66	730
19	36,50	11,60	2,40	4,83	7,54	8,25	0,88	5,49	750
20	38,31	8,78	2,88	3,05	2,61	9,00	0,29	10,50	834
21	47,32	10,63	2,80	3,79	3,48	10,23	0,34	11,14	842

Рисунок 2. Температурные кривые тангенса угла диэлектрических потерь образцов хромитовой руды. Цифры на рисунке – номера проб (см. таблицу 1)

Figure 2. Tangent of angle temperature curves of the dielectric loss of chromite ore samples. The numbers in the figure are the sample numbers (see the table 1)

Рисунок 3. Связи между положением максимума на температурной кривой диэлектрических потерь (T, °C) и отношением оксидов двухвалентного и трехвалентного железа образцов хромитов (FeO/Fe₂O₃). Красные кружки – T, °C = f(FeO/Fe₂O₃)* после нагревания образца до 900 °C, зеленые кружки – значения (FeO/Fe₂O₃)* в исходных образцах 1, 21

Figure 3. Relations between the position of the maximum on the temperature curve of dielectric losses (T, °C) and the ratio of oxides of ferrous and ferric iron in chromite samples (FeO / Fe₂O₃). Red circles – T, °C = f(FeO/Fe₂O₃)* after heating the sample to 900 °C, green circles – values (FeO/Fe₂O₃)* in the original samples 1, 21

нагревания. При этом максимум диэлектрических потерь фиксируется при более высоких температурах. Более тесная связь выявлена между положением максимума диэлектрических потерь и некоторой величиной $H = (\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)^+ : (\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)^{**}$, рис. 4. Величина H представляет собой относительное изменение отношения окисного и закисного железа $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в образце хромшпинелида в процессе нагревания его до 900 °С. Корреляционное уравнение этой связи имеет вид $H = 0,2291 N^3 - 3,4208 N^2 + 17,075 N - 26,865$; $R^2 = 0,9992$. Здесь для упрощения записи принято $N = T \cdot 10^{-2}$, T – температура, °С.

Известно, 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. Образующаяся при этом окись железа входит в кристаллическую решетку хромшпинелида, вследствие чего нарушается ее строение. Экспериментальными исследованиями образцов хромшпинелидов [25] установлено, что на поверхности зерен кемпирсайского хромшпинелида, нагретого до 530 °С, появляются анизотропные участки, а при температурах 600–650 °С в таких участках уже различимы (под микроскопом) мельчайшие игольчатые образования, представленные гематитом. При

исследовании другого образца хромшпинелида из Сарановского месторождения анизотропная пленка на поверхности зерен появляется при температурах 650–700 °С. Авторы работы [26] исследовали поведение хромшпинелидов при нагревании при помощи дериватографии. При температуре 400–500 °С они зафиксировали экзотермический эффект (с выделением тепла), обусловленный окислением двухвалентного железа с образованием Fe_2O_3 . По данным [27] при 450 °С также отмечен экзотермический эффект, а при температуре выше 500 °С происходит выделение оксидов хрома. При этом чем меньше окислено железо в хромшпинелиде, тем более вероятно разрушение решетки хромшпинелида при нагревании [28]. При нагревании в хромшпинелиде последовательно протекают реакции окисления FeO и Fe_2O_3 .

На рис. 4 приведены два крайних случая, характеризующих тип оруденения: образцы 1 и 21. Образец 1 – массивный хромитит (III Поденный рудник, Алапаевский массив). Тип руды по составу хромшпинелидов – глиноземистый магнезиальный. Руды среднеметаморфизованные; метаморфизм хромшпинелидов – повышена железистость. Образец 21 (Месторождение Центральное, массив Рай-Из) – сплошная руда, практически нацело (более 90%) сложена зернами хромшпинелида. Слабометаморфизованная.

Рисунок 4. Положение максимума диэлектрических потерь на шкале температур T , °С, исследованных образцов хромитовой руды в зависимости от параметра H . Кружки и цифры – номера образцов хромитовой руды из месторождений: 1–6, 12, 14–16 – Поденного (III Поденный рудник, Алапаевский массив); 7–9 – Пьяноборского (Ключевской массив); 10 – Морковкинского (Войкаро-Сынинский массив); 11, 13 – Сарановского; 17 – Кладовка (Каркодинский массив); 18 – Барсучьего (Ключевской массив); 19 – Карасьевского (Первомайский массив); 20, 21 – Центрального (массив Рай-Из). Сплошная линия – кривая корреляции $H = f(N)$, где $N = T \cdot 10^{-2}$; $H = 0,2291 N^3 - 3,4208 \cdot N^2 + 17,075 \cdot N - 26,865$; $R^2 = 0,9992$

Figure 4. The position of the maximum dielectric losses on the temperature scale T , °С, of the studied samples of chromite ore depending on the parameter H . Circles and numbers are the numbers of samples of chromite ore from deposits: 1–6, 12, 14–16 – Podenny (III Podenny mine, Alapaevsky massif); 7–9 – Pianoborsky (Klyuchevskoy massif); 10 – Morkovkinsky (Voikaro-Syninsky massif); 11, 13 – Saranovsky; 17 – Kladovka (Karkodinsky massif); 18 – Barsuchiy (Klyuchevskoy array); 19 – Karasyevsky (Pervomaisky massif); 20, 21 – Tsentralny (Ray-Iz massif). The solid line is the correlation curve $H = f(N)$, где $N = T \cdot 10^{-2}$; $H = 0,2291 N^3 - 3,4208 \cdot N^2 + 17,075 \cdot N - 26,865$; $R^2 = 0,9992$

Зерна хромшпинелида мало изменены. Тип руды – высокохромистый магнезиальный. Массивные руды – от неметаморфизованных до слабометаморфизованных [2]. Положение максимума диэлектрических потерь для исследованных образцов меняется от 450 °С (образец 1) до 842 °С (образец 21). Величина H при этом меняется от 1,61 до 11,14 соответственно.

Изменение хромшпинелидов происходит при разных температурах и связано с химическим, минеральным составом и предысторией. С составом связана 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.

Выводы

Приведенные результаты в комплексе с другими физико-химическими параметрами могут быть использованы в качестве индикатора экспрессной оценки типа оруденения. Кроме того, исследование взаимосвязи структурных и физических свойств (диэлектрических потерь) рудных хромшпинелидов дает информацию для прогнозирования технологических свойств хромитовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савельев Д. Е., Федосеев В. Б. Твердофазное перераспределение минеральных частиц в восходящем мантийном потоке как механизм концентрации хромита в офиолитовых ультрамафитах (на примере офиолитов Крака, Южный Урал) // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 1. С. 31–46. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.31-46>
2. Перевозчиков Б. В. Хромовые руды офиолитовых комплексов // Офиолиты: геология, петрология, металлогения, геодинамика. XII чтения памяти А. Н. Заварицкого (30 мая – 2 июня 2006 г.): материалы междунар. науч. конф. Екатеринбург, 2006. С. 295–300.
3. Малахов И. А., Алексеев А. В., Бурмако П. Л. Многостадийность формирования хромитов в гарцбургитах уральских массивов и влияние на их состав процессов метаморфизма // Известия УГГГА. 2003. Вып. 18. С. 78–84.
4. Kelemen P. B., Shimizu N., Salters V. J. M. Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels // Nature. 1995. Vol. 375. P. 747–753. <https://doi.org/10.1038/375747a0>
5. González-Jiménez J. M., Griffin W. L., Proenza J. A., Gervilla F., O'Reilly S. Y., Akbulut M., Pearson N. J., Arai S. Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part II. The crystallization of chromitites // Lithos. 2014. Vol. 189. P. 140–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.09.008>
6. Miura M., Arai S., Ahmed A. H., Mizukami T., Okuno M., Yamamoto S. Podiform chromitite classification revisited: A comparison of discordant and concordant chromitite pods from Wadi Hilti, northern Oman ophiolite // Journal of Asian Earth Sciences. 2012. Vol. 59. P. 52–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.05.008>
7. Чашухин И. С., Вотяков С. Л. Ультрамафиты Алапаевского массива (Средний Урал): петрология, геохимия, хромитонность // Литосфера. 2012. № 4. С. 140–157.
8. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 1. Theory // Canadian Journal of Earth Sciences. 1965. Vol. 2. P. 648–672. <https://doi.org/10.1139/e65-046>
9. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. Petrologic applications // Canadian Journal of Earth Sciences. 1967. Vol. 4. P. 71–103. <https://doi.org/10.1139/e67-004>
10. Barnes S. J., Roeder P. L. The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks // Journal of Petrology. 2001. Vol. 42. No 12. P. 2279–2302. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2279>
11. Макеев А. Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб: Наука, 1992. 197 с.
12. Чашухин И. С., Вотяков С. Л., Шапова Ю. Л. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2007. 310 с.
13. Алимов И. Ю., Царицын Е. П., Яблонская Л. В. О влиянии прогрессивного метаморфизма на кристаллическую решетку хромшпинелидов массива Рай-Из // Ежегодник-1982. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1983. С. 108–111.
14. Малахов И. А., Алексеев А. В. Влияние процессов метаморфизма на состав рудообразующих хромшпинелидов Халиловского альпинотипного массива на Южном Урале // Известия УГГГА. 2001. Вып. 13. С. 74–80.
15. Малахов И. А., Савохин И. В., Бурмако П. Л., Кузнецов В. И. Влияние процессов метаморфизма и метасоматоза на состав хромшпинелидов в ультрамафитах и хромитах Урала // Известия УГГГА. 2001. Вып. 13. С. 66–73.
16. Малахов И. А. Микротвердость хромшпинелидов как индикатор степени метаморфизма ультрамафитов и хромитов Урала // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Европейской территории России и Урала. Кн. 2. Екатеринбург: УГЭС, 2000. С. 43–44.
17. Colás V., González-Jiménez J. M., Griffin W. L., Fanlo I., Gervilla F., O'Reilly S. Y., Pearson N. J., Kerestedjian Th., Proenza J. A. Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements // Chemical Geology. 2014. Vol. 389. P. 137–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.001>
18. Colás V., Padrón-Navarra J. A., González-Jiménez J. M., Fanlo I., López Sánchez-Vizcaíno V., Gervilla F., Castroviejo R. The role of silica in the hydrous metamorphism of chromite // Ore Geology Reviews. 2017. Vol. 90. P. 274–286.
19. Вотяков С. Л., Чашухин И. С., Уймин С. Т., Быков В. Н. Окситермобарометрия хромитонных ультрамафитов (на примере Урала). I. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // Геохимия. 1998. № 8. С. 791–802.
20. Osborne V. D., Fleet M. E., Bancroft G. M. Fe²⁺–Fe³⁺ ordering in chromite and Cr-bearing spinels // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1981. Vol. 77. No 3. P. 251–255.
21. Li Z., Ping J. Y., Jin M. Z., Liu M. L. Distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ and next-nearest neighbour effects in natural chromites: Comparison between results of QSD and Lorentzian doublet analysis // Physics and Chemistry of Minerals. 2002. Vol. 29. P. 485–494. <https://doi.org/10.1007/s00269-002-0258-2>
22. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Сабиров А. М. Кристаллохимические особенности хромитов из офиолитовых комплексов Урала // ЗРМО. 2013. № 4. С. 112–117.
23. Светов С. А., Фофанов А. Д., Мошкина Е. В., Репникова Е. А., Смолькин В. Ф., Кевлич В. И. Реальная структура и физические свойства хромитов как источник информации об их генезисе // ДАН. 2003. Т. 393. № 4. С. 532–535.
24. 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.
25. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д. Изменение хромшпинелидов при нагревании // ДАН СССР. 1955. Т. 102. № 3. С. 601–603.
26. Куликов Б. Ф., Зуев В. В., Вайншенкер И. А. и др. Минералогический справочник технолога-обогащателя. Л.: Недра. Ленингр. отд-ние, 1985. 264 с.
27. Минералы: справочник. Т. 2. Вып. 3 / под ред. В. Ф. Чухрова и Э. М. Бонштедт-Куплецкой. М.: Наука, 1967. 676 с.
28. Пашкеев И. Ю., Михайлов Г. Г., Пашкеев А. И., Невраева К. И. Изменение фазового состава и физических свойств хромовых руд массива Рай-Из при окислительном обжиге // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». 2011. Вып. 16. С. 29–35. URL: <http://dspace.susu.ac.ru/handle/0001.74/1914>

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2021 года

Analysis of dielectric losses in chromspinelide samples from the ophiolite complexes of the Urals

Vladimir Vasil'evich BAKHTEREV*

Institute of Geophysics of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract

Relevance is determined by the need to search for scientifically based criteria for the identification of chromite mineralization.

The purpose of this work is to study the features of dielectric losses and their temperature dependence of ore-forming chromspinelides in relation to the chemical composition and phase transformations in their structure.

Research methodology. To study the dielectric properties of chromspinelides, samples were prepared in the form of a cube with an edge of 0.02 m (two cube samples were prepared from each sample). Measurements were performed in an open system at atmospheric pressure. Dielectric losses were measured with a two-electrode setup every 10 degrees in the temperature range 20–900 °C. Heating rate is 4 deg/min. The temperature in the system was determined with a platinum-platinum-rhodium thermoelectric couple at 0.01 m from the sample. As a measuring device for determining the tangent of the angle of dielectric losses ($\tan \delta$) at alternating voltage, the “Digital L, C, R Meter” E7-8 was used. The operating frequency of the device is 1 kHz. In the initial sample and the duplicate sample after its roasting to 900 °C, the content of oxides of ferrous and ferric iron was determined. The relative change in the ratios of oxide and ferrous iron in the initial sample and in the duplicate sample after roasting was compared with the position of the maximum dielectric losses on the temperature scale.

Results. Samples of chromite ore from various deposits and ore occurrences of the Urals were studied by physical, physicochemical, mineralogical and petrographic methods. The temperature dependences of dielectric losses of 21 samples of chromite ore, consisting of 80–90% of chromspinelides, were obtained. All curves clearly show the maximum dielectric losses. This indicates that the losses are of a relaxation nature. The position of the maximum on the temperature scale is different for the studied chromspinelides and is mainly associated with a change in the ratio H . H value is the relative change in the ratio of oxide and ferrous iron $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in a chromspinelide sample during its heating to 900 °C. The position of the maximum dielectric losses for the studied samples varies from 450 °C (sample 1 – massive chromitite from the Podenny mine III deposit – Alapaevsky massif) to 842 °C (sample 21 – massive chromite ore from the Tsentrainy deposit – Ray-Iz massif). In this case, H value varies from 1.61 to 11.14, respectively. A relationship was revealed between the position of the maximum dielectric losses on the temperature scale of the studied samples of chromite ore and the parameter H .

Conclusions. The above results in combination with other physicochemical parameters can be used as an indicator of a rapid assessment of the type of mineralization.

Keywords: dielectric losses, high temperature, chromspinelides, chromite ore, metamorphism, bivalent and trivalent iron oxides, physicochemical properties, chromite deposits of the Urals.

REFERENCES

1. Savelyev D. E., Fedoseev V. B. 2019, Solid-phase redistribution of mineral particles in an upward mantle flow as a mechanism for the concentration of chromite in ophiolite ultramafic rocks (using the ophiolites in Kraka, South Urals, as an example). *Georesursy* [Georesources], vol. 21, no. 1, pp. 31–46. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.31-46>
2. Perevozchikov B. V. 2006, Chromium ores of ophiolite complexes. Ophiolites: geology, petrology, metallogeny, geodynamics. XII readings of the memory of A. N. Zavaritsky (May 30–June 2, 2006): proceedings of the International scientific Conference. Yekaterinburg. Pp. 295–300. (In Russ.)
3. Malakhov I. A., Alekseev A. V., Burmako P. L. 2003, Multistage formation of chromites in harzburgites of the Ural massifs and the influence of metamorphic processes on their composition. *Izvestiya Ural'skoy gosudarstvennoy gorno-geologicheskoy akademii* [News of the Ural State Mining and Geological Academy], issue 18, pp. 78–84. (In Russ.)
4. Kelemen P. B., Shimizu N., Salters V. J. M. 1995, Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels. *Nature*, vol. 375, p. 747–753. <https://doi.org/10.1038/375747a0>
5. González-Jiménez J. M., Griffin W. L., Proenza J. A., Gervilla F., O'Reilly S. Y., Akbulut M., Pearson N. J., Arai S. 2014, Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part II. The crystallization of chromitites. *Lithos*, vol. 189, p. 140–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.09.008>
6. Miura M., Arai S., Ahmed A. H., Mizukami T., Okuno M., Yamamoto S. 2012, Podiform chromitite classification revisited: A comparison of discordant and concordant chromitite pods from Wadi Hilti, northern Oman ophiolite. *Journal of Asian Earth Sciences*, vol. 59, p. 52–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.05.008>
7. Chashchukhin I. S., Votyakov S. L. 2012, Ultramafic rocks of the Alapaevsky massif (Middle Urals): petrology, geochemistry, chromite content. *Litosfera* [Lithosphere], no. 4, pp. 140–157. (In Russ.)
8. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 1. 1965, Theory. *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 2, p. 648–672. <https://doi.org/10.1139/e65-046>

*ugv@bk.ru

<http://orcid.org/0000-0002-1174-1301>

9. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. 1967, Petrologic applications. *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 4, p. 71–103. <https://doi.org/10.1139/e67-004>
10. Barnes S. J., Roeder P. L. 2001, The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. *Journal of Petrology*, vol. 42, no. 12, p. 2279–2302. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2279>
11. Makeev A. B. 1992, Mineralogy of alpine-type ultramafic rocks of the Urals. St. Petersburg, 197 p. (*In Russ.*)
12. Chashchukhin I. S., Votyakov S. L., Shchapova Yu. L. 2007, Crystal chemistry of chrome spinel and oxythermobarometry of ultramafic rocks of folded regions, Yekaterinburg, 310 p. (*In Russ.*)
13. Alimov I. Yu., Tsaritsyn E. P., Yablonskaya L. V. 1983, On the influence of progressive metamorphism on the crystal lattice of chromspinelides of the Rai-Iz massif, Yearbook-1982 Sverdlovsk. Pp. 108–111. (*In Russ.*)
14. Malakhov I. A., Alekseev A. V. 2001, Influence of metamorphic processes on the composition of ore-forming chromspinelides of the Khalilovsky alpine massif in the Southern Urals. *Izvestiya Ural'skoy gosudarstvennoy gorno-geologicheskoy akademii* [News of the Ural State Mining and Geological Academy], issue 13, pp. 74–80. (*In Russ.*)
15. Malakhov I. A., Savokhin I. V., Burmako P. L., Kuznetsov V. I. 2001, Influence of the processes of metamorphism and metasomatism on the composition of chromspinelides in ultramafites and chromites of the Urals. *Izvestiya Ural'skoy gosudarstvennoy gorno-geologicheskoy akademii* [News of the Ural State Mining and Geological Academy], issue 13, pp. 66–73. (*In Russ.*)
16. Malakhov I. A. 2000, Microhardness of chromspinelides as an indicator of the degree of metamorphism of ultramafic and chromite of the Urals. *Geology and Mineral Resources of the European Territory of Russia and the Urals. Book 2*. Yekaterinburg, pp. 43–44. (*In Russ.*)
17. Colás V., González-Jiménez J. M., Griffin W. L., Fanlo I., Gervilla F., O'Reilly S. Y., Pearson N. J., Keresztessy Th., Proenza J. A. 2014, Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements. *Chemical Geology*, vol. 389, p. 137–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.001>
18. Colás V., Padrón-Navarta J. A., González-Jiménez J. M., Fanlo I., López Sánchez-Vizcaíno V., Gervilla F., Castroviejo R. 2017, The role of silica in the hydrous metamorphism of chromite. *Ore Geology Reviews*, vol. 90, p. 274–286.
19. Votyakov S. L., Chashchukhin I. S., Uymin S. T., Bykov V. N. 1998, Oxythermobarometry of chromite-bearing ultramafic rocks (using the Urals as an example). Moessbauer spectroscopy of chromspinelides and problems of olivine-chrome spinel geothermometry. *Geokhimiya* [Geochemistry], no. 8, pp. 791–802. (*In Russ.*)
20. Osborne V. D., Fleet M. E., Bancroft G. M. 1981, Fe²⁺–Fe³⁺ ordering in chromite and Cr-bearing spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 77, no 3, p. 251–255.
21. Li Z., Ping J. Y., Jin M. Z., Liu M. L. 2002, Distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ and nextnearest neighbour effects in natural chromites: Comparison between results of QSD and Lorentzian doublet analysis. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 29, p. 485–494. <https://doi.org/10.1007/s00269-002-0258-2>
22. Bakhtin A. I., Lopatin O. N., Nikolaev A. G., Sabirov A. M. 2013, Crystal-chemical features of chromites from ophiolite complexes of the Urals. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Proceedings of Russian Mineralogical Society], no. 4, pp. 112–117. (*In Russ.*)
23. Svetov S. A., Fofanov A. D., Moshkina E. V., Repnikova E. A., Smolkin V. F., Kevlich V. I. 2003, The real structure and physical properties of chromites as a source of information about their genesis. *DAN* [Doklady Earth Sciences], vol. 393, no. 4, pp. 532–535. (*In Russ.*)
24. Karabtsov A. A., Khudolozhkin V. S., Urusov R. A. 1980, X-ray study of the distribution of cations over positions depending on the composition of spinels (Mg, Fe) (Cr, Al, Fe)₂O₄. *Mineralogicheskij zhurnal* [Mineralogical journal], no. 2, pp. 24–32. (*In Russ.*)
25. Karyakin L. I., Pyatikop P. D. 1955, Change of chromspinelids under heating. *DAN* [Doklady Earth Sciences], vol. 102, no. 3, pp. 601–603. (*In Russ.*)
26. Kulikov B. F., Zuev V. V., Weinshenker I. A., et al. 1985, Mineralogical reference book of an ore enrichment specialist. Leningrad, 264 p.
27. 1967, Minerals: a reference book. Vol. 2. Issue 3 / ed. by F. Chukhrov and E. M. Bonstedt-Kupletskaya. Moscow, 676 p. (*In Russ.*)
28. Pashkeev I. Yu., Mikhailov G. G., Pashkeev A. I., Nevraeva K. I. 2011, Changes in the phase composition and physical properties of chrome ores of the Rai-Iz massif during oxidative roasting. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University]. Ser. "Metallurgy", issue 16, pp. 29–35. (*In Russ.*) URL: <http://dspace.susu.ac.ru/handle/0001.74/1914>

The article was received on February 27, 2021