

СПЕКТРЫ РЗЭ КАК ИНДИКАТОР ТИПА И ИНТЕНСИВНОСТИ ДЕФОРМАЦИЙ (НА ПРИМЕРЕ ХРОМИТОНОСНЫХ АЛЬПИНОТИПНЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ)

Алимов¹ В.Ю., Вахрушева² Н.В.

¹ ООО НПП «Гео-Хром», г.Екатеринбург, e-mail: alim-viktor@yandex.ru

² Институт геологии и геохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,
e-mail: nv250190@yandex.ru

Изучено распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) по скважине Б-3, вскрывшей рудные тела хромитов глиноземистого типа в пределах Бурхойлинского участка (Войкаро–Сыньинский массив, Полярный Урал). Глубина скважины 116 м. По скважине отобрано 17 образцов, все они проанализированы на основные компоненты, в 16 образцах определены РЗЭ. Измерения проведены методом ISP–MS, аналитик Ю.Л. Ронкин.

Разрез представлен породами дунит–гарцбургитового комплекса с невысоким содержанием дунитовой составляющей.

Изучены спектры РЗЭ в ультрамафитах и хромовой руде (рис. 1). Наиболее ранними в разрезе являются гарцбургиты, обладающие прямым трендом фракционирования РЗЭ с небольшой отрицательной европиевой аномалией. Такой спектр, вероятно, отвечает стадии частичного плавления и является результатом селективного выплавления минерала-концентратора, обогащенного легкими РЗЭ. Гарцбургиты относительно обогащены РЗЭ в целом.

При переходе от гарцбургитов к пироксенсодержащим и беспироксеновым дунитам спектры становятся сложнее и разнообразнее. Наблюдаются U-образные спектры разной степени асимметрии с отрицательной Eu-аномалией или без нее. В дунитах с повышенной вкрапленностью хромита отмечается прямой тренд для интервала Dy–Ho и отсутствие фракционирования для подгруппы La–Tb.

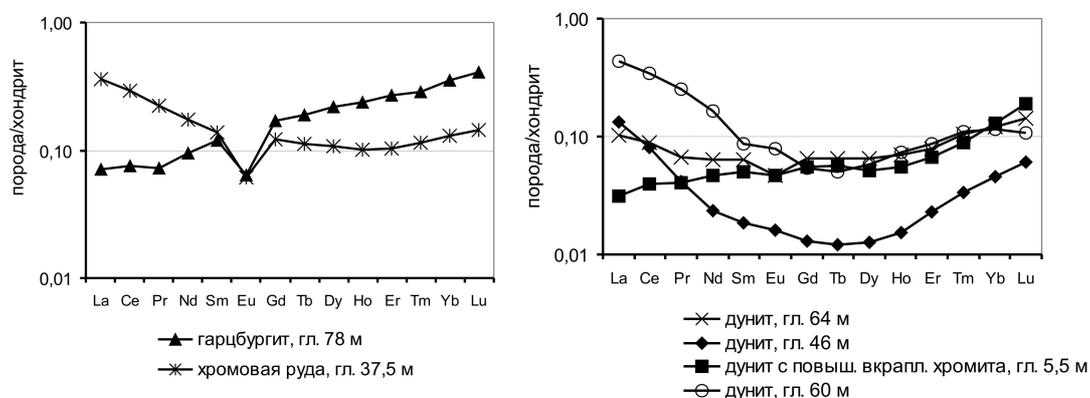


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в ультрамафитах и хромовой руде по скв. Б-3

Для хромовой руды характерно общее обогащение РЗЭ, обратный тренд для легких лантаноидов, отрицательная Eu-аномалия, пологий U-образный тренд слабого фракционирования в подгруппе Gd–Lu с минимумом для Ho.

По сходству спектра РЗЭ с рудным, выявлен тип дунитов, наиболее перспективный на хромиты.

Интерпретация полученных спектров РЗЭ, кроме самых ранних, не может быть проведена в рамках концепции частичного плавления (L–схема) по следующим причинам: спектры усложняются в самых тугоплавких породах – дунитах; температурный уровень хромитообразования в целом и для исследуемого типа руд, в частности, по данным геотермометрии определяется как 800–1050°C; частичное плавление ультрамафитов, по составу близких к дунитам, при таких температурах невозможно; наблюдается значительная пространственная гетерогенность типов спектров РЗЭ, при этом ультрамафиты не проявляют

значительных вариаций химического состава, а температурное поле в ультрамафитах не обладает высокой градиентностью.

Поскольку хромиты локализованы в мантийных тектонитах, следует учесть влияние деформаций. Хромитообразование соответствует этапу пластического течения ультрамафитов в условиях синтетектонической рекристаллизации («зернистая» – дилатансионная деформация). Сдвиговая деформация в ультрамафитах реализуется в этом случае в основном за счет вращения зерен минералов. Деформация такого типа обладает следующими особенностями.

– Деформация является пластической только на макроуровне. Зерна минералов проявляют при этом упругое поведение.

– На границах зерен минералов возникают значительные по величине механические напряжения контактной природы. Принципиальным моментом является то, что механические напряжения, возникающие при «зернистой» деформации не являются малыми по сравнению с литостатической составляющей суммарного давления [Алимов, 2008].

– Контактные напряжения распространяются на значительную часть деформируемого объема. Первоначально формируются зоны сжатия кристаллического каркаса при одновременном раскрытии пористости, а затем в твердых фазах формируются пространственно сопряженные зоны сжатия и растяжения [Gryasnov et al., 1992].

Наличие зон «сжатие+растяжение» в хромитоносных ультрамафитах подтверждается по данным пироксеновой геотермобарометрии, а в рудах – по многофазности хромовой шпинели.

Альпинотипные ультрамафиты на стадии рудогенерирующих деформаций аналогичны механохимическому реактору. Роль рабочего тела – шаров и т.п. выполняют сами зерна минералов. Характерные энергии, «закачиваемые» при механоактивации в вещество в лабораторных условиях, составляют величину порядка 290 Кдж/моль (3 eV на молекулу) за 30 мин [Аввакумов, 1985]. Имеются достаточные основания предполагать аналогичные уровни концентрации энергии в минералах ультрамафитов и в природных условиях – в ходе «зернистой» деформации [Алимов, 2008]. Индикатором таких энергий может служить, в частности, тип фракционирования редких земель.

Энергии порядка нескольких электрон-вольт достаточно для обеспечения подвижности РЗЭ в кристаллической решетке минерала-хозяина, поскольку это энергии порядка энергии связи Ln – O.

Размер ионов лантаноидов используется как параметр, позволяющий объяснить вхождение того или иного Ln³⁺ (Ln²⁺) в минерал-концентратор с дальнейшей магматической дифференциацией [Хендерсон, 1985]. Тем более важен размер ионов при деформационном воздействии. Влияние ионного радиуса в этом случае можно оценить, используя модель кристаллического поля.

Характерную энергию кристаллического поля, фиксирующую ион в октаэдрической или тетраэдрической позиции можно оценить, как 29-225 кдж/моль (0.3-2.3 eV). При этом, изменению ионного радиуса R³⁺ на 1 нм соответствует изменение энергии стабилизации на 0.86 eV [Хендерсон, 1985]. Как известно, для РЗЭ характерно наличие лантаноидного сжатия, т.е. легкие РЗЭ имеют ионные радиусы большие, чем тяжелые. Различие в ионном радиусе в ряду Pr–Lu составляет 1.8 нм. Такому различию в величинах ионного радиуса соответствует различие в энергии стабилизации ~ 1.55 eV. Энергия в несколько электрон-вольт является достижимой при механохимической активации, а в природных условиях – при «зернистой» деформации. Отметим, что энергию такого уровня едва ли возможно сообщить веществу путем нагрева, поскольку 1.55 eV соответствует ~ 17000 К.

Благодаря значительной концентрации упругой энергии при «зернистой» деформации и лантаноидному сжатию происходит концентрация легких РЗЭ в зонах локального растяжения и, напротив, тяжелых РЗЭ в зонах локального сжатия. Это обстоятельство и является основой деформационной схемы интерпретации спектров РЗЭ (σ-схема). При этом зонам сжатия соответствует прямой, а зонам растяжения – обратный тренд в спектрах РЗЭ.

При нахождении в масштабах образца одновременно зон сжатия и растяжения реализуется U-образный спектр РЗЭ, поскольку легкие (и крупные) ионы РЗЭ концентрируются в зонах растяжения, а тяжелые (и мелкие) ионы РЗЭ – в зонах сжатия.

Применение σ -схемы интерпретации спектров РЗЭ для ультрамафитов скв. Б-3 позволяет реконструировать пространственное распределение типов деформационных напряжений при хромитообразовании. Так, для гарцбургитов отмечается переход от раннего прямого тренда к U-образному (сжатие+растяжение) и тренду, в котором в ряду Gd–Lu наблюдается обогащение тяжелыми РЗЭ (сжатие), а более легкие лантаноиды не дифференцированы. Наличие горизонтальных участков для части РЗЭ, согласно σ -схеме, обусловлено конфигурацией зоны перехода между областями сжатия и растяжения, а именно, малой градиентностью зоны перехода. Перспективным для характеристики градиентных по механическим напряжениям участков является изучение поведения европия. Европий, благодаря вариативным свойствам может концентрироваться в наиболее градиентных деформационных зонах.

Для большинства дунитов скв. Б–3 характерно наличие зон сжатия и растяжения в масштабе образца. Хромиты и наиболее перспективные на обнаружение руд дуниты фиксируют условия растяжения.

Самая общая тенденция устанавливается для суммы РЗЭ. Максимумы концентраций РЗЭ отмечены две зоны растяжения (глубина 37.5 и 60 м), зона перехода от области сжатия к зоне «сжатие + растяжение» на глубине 16 м, зона сжатия на глубине 78 м.

Распределение РЗЭ в пределах указанных максимумов закономерно. Ce, Pr концентрируются в зонах растяжения (глубина 37.5, 60 м); Lu, Yb – в зонах сжатия. Остальные РЗЭ образуют переходные типы. Sm и Gd, к примеру, концентрируются в переходной зоне (глубина 16 м), в зоне растяжения (глубина 60 м) и в зоне сжатия (глубина 78 м). Eu концентрируется исключительно в переходной зоне (глубина 16 м). Эта информация может использоваться в поисковых целях. Пространственное положение хромитонесущей зоны, выделенной по РЗЭ с использованием σ -схемы, совпало с положением рудной зоны, определенным по петрохимическим критериям.

Лантаноиды имеют практически идентичные химические свойства. Это означает, что при обычных химических процессах они неразличимы и, соответственно, их трудно разделить. Это подтверждается как историей открытия РЗЭ, так и существующими методами их разделения в промышленности. Обращаясь к строению атома, можно отметить, что, используя только внешние электронные оболочки и уровни энергии, характерные для обычной химии (энергии ~ 100 Кдж/моль или ~ 1 eV/атом), эффективно фракционировать РЗЭ практически невозможно. Тем более трудно это сделать за счет тепловой энергии, уровень которой даже в точке плавления оливина составляет лишь 0.15 eV. Для решения этой задачи необходима концентрация энергии до уровня, достаточного для активации внутренних электронных оболочек атомов (ионов) редких земель. Именно это и происходит при «зернистой» деформации хромитонесущих ультрамафитов в природном механохимическом реакторе.

Однонаправленными и U-образными спектрами РЗЭ не исчерпывается разнообразие типов распределения лантаноидов. К примеру, обсуждение природы V-образных спектров РЗЭ имеет давнюю историю [Балашов, 1976].

В условиях перестроек внутренних электронных оболочек ионов РЗЭ, обусловленных деформационным воздействием «зернистого» типа, возможно выведение 4f-электронов в валентную зону. Энергетическая щель, отделяющая 4f-электроны от зоны валентных электронов в ряду Ce^{3+} – Yb^{3+} изменяется от 3.6 eV до 12 eV [Бандуркин и др., 1984]. Если энергия деформационного воздействия достигает ширины этой энергетической щели, неспаренные 4f-электроны становятся валентными. Количество неспаренных 4f-электронов (4f*- электроны) для ионов R^{3+} La, Tm, Lu равно нулю; Ce, Er и Yb имеют 1 такой электрон; Pr и Ho – 2; Nd, Dy – 3; Pr, Tb – 4; Sm – 5; Eu – 6 и Gd – 7. Возможны вариации этой схемы за счет наличия R^{2+} и R^{4+} у некоторых РЗЭ: ($\text{Ce}^{4+} - 0$); ($\text{Pr}^{2+} - 3$); ($\text{Eu}^{2+} - 7$) и т.п.

Химическая активность ионов РЗЭ будет в таком случае определяться числом 4f*-электронов. Степень химической активности лантаноидов теперь имеет симметричный характер относительно центра группы РЗЭ (Eu–Gd), по крайней мере, в интервале Ce–Er. В связи с этим резонно ожидать появления в природных ассоциациях V-образных трендов РЗЭ. В скв. Б-3 таких трендов не обнаружено, т.к. интенсивность деформации для глиноземистых хромитов относительно невелика. V-образные спектры РЗЭ характерны для ультрамафитов рудных полей, вмещающих высокохромистое оруденение [Вахрушева и др, 2006]. V-спектры РЗЭ отмечены для некоторых типов дунитов и гранатов из эклогитов [Леснов, 2007]. Согласно предлагаемому механизму, значительная часть давления в таких образованиях возникла за счет действия «зернистых» деформаций.

Дальнейшее увеличение интенсивности «зернистых» деформаций, должно привести к еще большему сдавливанию электронных оболочек атомов и к возникновению идеальной схемы заполнения этих оболочек [Капустинский, 1956]. В этом случае исчезает лантаноидное сжатие, внешние электроны заполняют 4f-оболочку. Минимальные изменения размеров при этом испытывают атомы Yb, Lu, у которых и в нормальных условиях 4f-оболочка полностью заполнена, максимальные – легкие РЗЭ. Ионы легких РЗЭ сжимаются практически до размеров 4f-оболочки. Контраст свойств в ряду La–Lu усиливается и становится монотонно возрастающим. При этом должны возникать спектры с резким обогащением мобилізата легкими лантаноидами. Такие спектры характерны для кимберлитов, лампроитов, базанитов, меланефелинитов и др. При неравновесной декомпрессии таких образований сброс накопленной деформационной энергии также будет неравновесным. В условиях декомпрессии атомы легких РЗЭ будут значительно увеличивать свой объем, что неизбежно приведет к вспучиванию вещества мобилізата и захвату летучих.

В такой ситуации должны наблюдаться процессы взрывного типа, геологическим признаком которых является, на макроуровне – брекчирование, на уровне шлифа – наличие неравновесных минеральных ассоциаций, фиксирующих весьма широкий диапазон давлений.

Предлагаемый подход к интерпретации спектров РЗЭ может быть распространен на любые породы, испытавшие в своей геологической истории «зернистую» деформацию.

Исследования осуществляются в рамках программы РАН 12-П-5-1017 (проект «Структурно-вещественная эволюция и металлогения базит-ультрабазитовых комплексов при формировании земной коры складчатых систем (на примере Урало-Монгольского пояса)»)

Литература

Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

Алимов В.Ю. Деформационный механизм хромитообразования в альпинотипных гипербазитах // Рудогенез. Мат-лы межд. конф. – Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2008. с.4-7.

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М: Наука, 1976. – 267 с.

Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М: Наука, 1984. – 229 с.

Вахрушева Н.В., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Распределение РЗЭ в ультрамафитах и рудообразующих хромовых шпинелях Войкаро-Сыньинского массива // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 92-95.

Капустинский А.Ф. Свойства атомов при сверхвысоких давлениях. // Изв. АН СССР, отд-ние хим. Наук. 1956, № 4. С.427-434.

Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2007. Кн.1. – 403 с. Кн.2. – 190 с.

Хендерсон П. Неорганическая геохимия. – М: Мир, 1985. – 339 с.

Gryaznov V.G., Tanakov M. Yu, Trusov L.I. Review Plasticity and mass-transfer in contacting nanoparticles. // Journal of materials science. 1992. V.27. P. 4829-4841.