

ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЁРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

УДК 553.2

Геохимия хромового рудогенеза

Р.Г. Ибламинов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614068, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: riaminov@psu.ru

(Статья поступила в редакцию 10 октября 2023 г.)

Формирование месторождений хромовых руд обусловлено геохимическими параметрами хрома, приводящими к его накоплению в остаточном мантийном расплаве, а в экзогенных условиях – на восстановительном барьере в составе волконскоита. Геохимия определяет минеральный состав хромшпинелевых руд и их технологические свойства и применение.

Ключевые слова: *геохимия хрома, руды хрома, хромшпинелиды, волконскоит.*

DOI: 10.17072/psu.geol.22.4.364

1. Геохимические особенности хрома($^{24}\text{Cr}^{51,996}$)

Хром в Периодической системе находится в побочной подгруппе VI группы вместе с молибденом и вольфрамом, что указывает на его возможную шестивалентность. В горизонтальной строке 4-го периода он входит в состав семейства железа. Кларк хрома, по А.А. Ярошевскому (1990, 2010), составляет соответственно $9,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Таким образом, в новейших подсчётах автор уменьшает распространённость хрома почти в три раза.

В распределении содержаний хрома по магматическим породам существует характерная особенность – обогащать породы ультраосновного отряда (рис. 1).

VI 6
4 ^{24}Cr
5 ^{42}Mo
6 ^{74}W

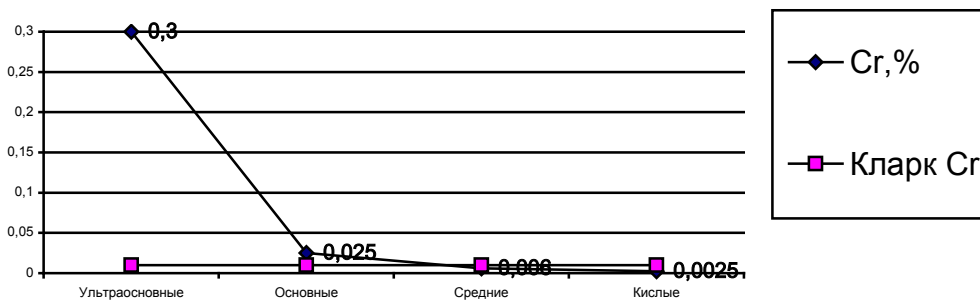


Рис. 1. Распределение средних содержаний хрома по отрядам магматических горных пород, мас.%

Подобными петрохимическими свойствами – закономерно уменьшать содержания от ультраосновных пород к кислым – обладают химические элементы следующего ряда: (в скобках мас.% для ультраосновных пород) ^{12}Mg (27,3), ^{24}Cr (0,3), ^{28}Ni (0,2), ^{27}Co (0,01), ^{44}Ru ($1,5 \cdot 10^{-5}$), ^{46}Pd ($0,9 \cdot 10^{-5}$), ^{45}Rh ($0,3 \cdot 10^{-5}$), ^{78}Pt ($0,2 \cdot 10^{-5}$), ^{77}Ir ($0,1 \cdot 10^{-5}$), ^{79}Au ($0,07 \cdot 10^{-5}$),

^{76}Os (?). В этом ряду они расположены в порядке уменьшения содержания. Элементы, входящие в данный ряд, мы предложили именовать *гипербазитофильными* (Ибламинов, 2021). Месторождения руд гипербазиитофильных элементов в большинстве своём связаны с магматическими породами ультраосновного отряда. Не является исключением

из сформулированного правила и хром. Его месторождения связаны преимущественно с ультраосновными горными породами (дуни- тами, перидотитами), реже – с основными (пироксенитами, анортозитами).

Атом хрома имеет на наружном 4-м слое 1 электрон, а на втором снаружи 3-м слое 5 электронов: $3d^5 4s^1$. Благодаря этому его мак- симальная валентность может быть равна 6, но он может ещё иметь валентность 3 и 2. По характеру заполнения электронной оболочки хром принадлежит к *d*-элементам и тем са- мым к геохимическому семейству железа, с химическими элементами которого он часто образует природные геохимические ассоци- ации.

По величине радиусов (Белов и Бокий, 1954) ионы хрома: (нм) Cr^{2+} (0,083), Cr^{3+} (0,064), Cr^{6+} (0,035) близки к радиусам ионов элементов семейства железа. Радиус наибо- лее распространённого в природе иона Cr^{3+} сходен с радиусами ионов Fe^{3+} (0,067), Mn^{3+} (0,070), Co^{3+} (0,064) и практически иденти- чен радиусу иона Al^{3+} (0,067). Это благопри- ятствует совместному нахождению назван- ных элементов в составе хромшпинелидов.

В магматическом процессе, несмотря на принадлежность к литофилам (по В.М. Гольдшмидту), хром накапливается в гипербазитах, где его содержание оценивается в $3000 \cdot 10^{-4}$ мас.%, что в 1,2 раза выше, чем в мантии. В примитивной мантии Земли, по данным Г. Пальме и Х. О'Нила (2003), содержание хрома составляет $2520 \cdot 10^{-4}$ мас.% (Ярошевский, 2010).

В спрединговом тектоническом режиме при плавлении мантийного материала,

названного А.Э. Рингвудом (1982) пироли- том, хром не переходит в состав ранних ба- зальтов, а накапливается в высокотемпера- турном остатке (рестите). Мантийный мате- риал в верхних горизонтах литосферы попа- дает в условия пониженных давлений и накопления флюидов. Здесь происходит де- плетирование пиролита (depleted – истощен- ный). Из него начинают последовательно выплавляться легкоплавкие базальтоидные компоненты, затем более тугоплавкие гипер- базитовые. В конце концов плавится и высо- котемпературный хромшпинелевый компо- нент (рис. 2). Плавление рудного материала осуществляется, по-видимому, в интервале температур $1160-870^\circ C$ и давлениях свыше $600-700$ МПа (Перевозчиков, 1995).

Из реститового расплава формируются альпинотипные гипербазиты, в состав кото- рых входят хромшпинелиды – минералы трёхвалентного хрома. В платформенных рифтовых обстановках при дифференциации мантийного материала хром также накапли- вается в наиболее высокотемпературных дифференциатах среди дуни- тов, гарцбургитов и ортопироксенитов – пород гарцбургит- ортопироксенит-норитовой формации.

В первичном базальте, выплавившемся из пиролита, содержание хрома на порядок ни- же, чем в гипербазитах. При дифференциа- ции базальтовой магмы хром рассеивается, его содержание в средних породах уменьша- ется ещё на порядок и в кислых становится минимальным.

Таким образом, в магматическом процессе хром концентрируется только в деплетиро- ванном пиролите.

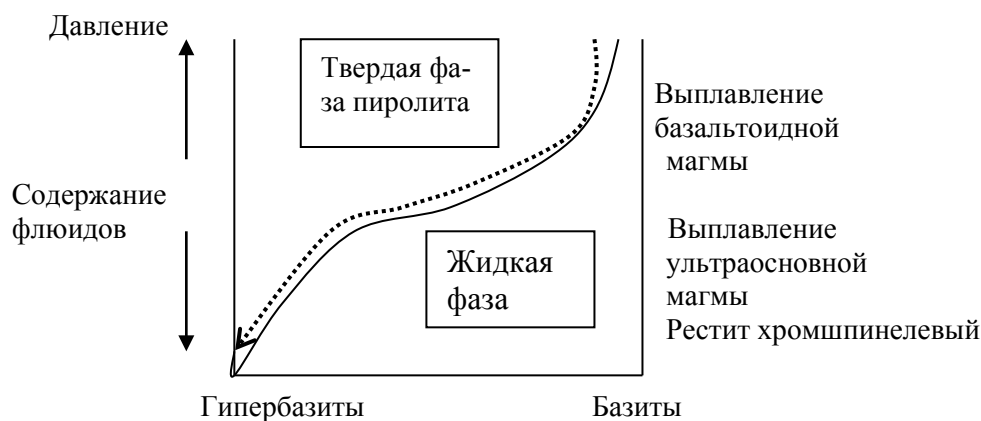


Рис. 2. Схема последовательного плавления (фракционирования) мантийного пиролита в условиях понижения давления и накопления флюидов (Ибламинов, 2019)

В зоне гипергенеза в окислительной сильнощелочной среде хром может мигрировать в виде шестивалентного иона в составе комплексного аниона $(Cr^{6+}O_4)^{2-}$ и накапливаться на восстановительном барьере, меняя валентность с шести на три, образуя уникальный редкий минерал *волконскоит* $Mg_{0,5}Cr^{3+}_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$, используемый в качестве зелёного пигмента. Его месторождения имеются на западе Пермского края (Александров и др., 1941). В экзогенных условиях главный минерал хрома – магматогенный хромшпинелид – весьма устойчив к выветриванию. Это способствует его накоплению в россыпях.

2. Минералы руд хрома

Промышленные минералы хрома относятся к классу сложных оксидов с координационной структурой, группе шпинели, подгруппе хромшпинелидов, состав которых описывается общей формулой $(Mg^{2+}, Fe^{2+})(Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+})_2O^{2-}_4$ (Булах и др., 2014). Форма кристаллов октаэдрическая, сингония кубическая.

Хромшпинелиды рассматриваются как твердые растворы таких минеральных видов (миналов), как хромит $FeCr_2O_4$, пикрохромит (магнезиохромит) $MgCr_2O_4$, шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$ и др.

В месторождениях наиболее распространены магнохромит $(Mg, Fe)Cr_2O_4$ (смесь хромитового и пикрохромитового миналов), алюмохромит $Fe(Cr, Al)_2O_4$ (смесь хромитового и герцинитового миналов), хромпикотит $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ (смесь хромитового, герцинитового, пикрохромитового и шпинелевого миналов).

Магнохромит слагает высокохромистые руды, наиболее ценные для производства феррохрома и для химической промышленности, а алюмохромит и хромпикотит – низкохромистые, которые благодаря высокой температуре плавления используют также в производстве огнеупоров для металлургической промышленности.

3. Требования к рудам и концентратам

На месторождениях Кемпирсайской группы по содержанию хромшпинелидов (%) руды делятся на 5 сортов: сплошные (более 90), густовкрапленные (70–90), средневкрапленные (50–70), редковкрапленные (30–50), убоговкрапленные (менее 30). По содержанию Cr_2O_3 (%) выделяются три сорта руд: богатые (более 45), бедные (45–30), убогие (30–10). Богатые руды отправляются потребителям без обогащения, бедные руды обогащаются гравитационным способом, убогие руды складываются как перспективное сырье на будущее. Требования к рудам приведены в табл. 1.

Таблица 1. Требования к хромовым рудам по содержанию химических компонентов

Магнохромитовая руда Донского ГОКа (Кемпирсайская группа месторождений, Казахстан)		Хромпикотитовая руда Сарановской шахты «Рудная», Россия	
Показатели	Норма (в зависимости от марки, %)	Показатели	Норма, %
Cr_2O_3 не менее	45,0–50,0	Cr_2O_3	$36,0 \pm 2,0$
SiO_2 не более	8,0	SiO_2 не более	8,5
FeO не более	14,0		
CaO не более	1,3–1,0	CaO не более	2,0

4. Производство и применение хрома и его соединений

Для получения чистого хрома необходимо в начале из руды получить оксид хрома, который алюмотермически восстанавливают до металлического хрома. Более чистый

хром получают электролизом концентрированных растворов хромового ангидрита (CrO_3).

Основную массу добываемых хромовых руд (около 90 %) потребляет чёрная металлургия. Она производит феррохром, металлический хром и огнеупорные материалы.

Феррохром – сплав хрома с железом, содержащий не менее 65 % хрома, а также углерод. Его выплавляют из смеси хромоворудного концентрата с коксом в электрических дуговых печах. Феррохром применяют в качестве легирующей добавки для получения нержавеющей, жаропрочных, твёрдых (инструментальных) сталей.

В цветной металлургии металлический хром используют для получения сплавов с никелем, кобальтом и другими металлами. Нихромы (сплавы с никелем) используются в качестве нагревателей в электрических печах, стеллиты – сплавы хрома с кобальтом, вольфрамом, железом – применяют для изготовления металлорежущих инструментов. Для покрытия металлов от коррозии (электролитического хромирования) используется хромовый ангидрит.

В качестве огнеупорных материалов, применяемых для футеровки мартеновских печей и печей для выплавки цветных металлов, используются естественные хромовые руды в виде кусков или измельчённых порошков. Из порошков изготавливают хромшпинелевый или хроммагнетитовый кирпич. Используют также металлический хром.

Меньшая часть руд потребляется химической промышленностью для получения соединений хрома, в том числе

хромовых квасцов (двойной сульфат хрома и калия $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), используемых для дубления кож, отсюда происходит название – хромовая кожа.

5. Геолого-промышленные типы месторождений

Низкое содержание хрома в земной коре и малая распространённость рудоносных пород ультраосновного отряда обуславливают ограниченность количества крупных месторождений на земном шаре и разнообразия типов месторождений хромовых руд (табл. 2).

Стратиформные месторождения, на которые приходится значительные мировые запасы и добыча, связаны с расслоенными массивами ультраосновных магматических пород, формировавшихся в платформенных тектонических режимах. Подиформные месторождения с линзообразными залежами руд связаны с альпинотипными гипербазитами спрединговых режимов складчатых областей. Россыпной тип месторождений приурочен к выходам коренных магматических руд. Он включает элювиальные, склоновые и прибрежно-морские образования.

Таблица 2. Мировые геолого-промышленные типы месторождений хромовых руд (Гос. ..., 2019)

Геолого-промышленный тип месторождений	Прогнозные ресурсы, %		Добыча, %	
	Россия	Мир	Россия	Мир
Стратиформный (Cr_2O_3 35–45 %)	17,6	84	23	70
Стратиформный (руды убогие, Cr_2O_3 22 – 30 %)	67	1	–	3
Подиформный (альпинотипный)	15	13	76	26
Россыпной	0,4	2	1	1

Заключение

В России ощущается дефицит хромовых руд. Для его преодоления необходима разработка современных технологий оценки территорий, поиска и разведки месторождений. Изложенные геохимические особенности хрома их связь с его промышленными концентрациями позволит уточнить критерии прогнозирования месторождений хромовых руд.

Библиографический список

Александров В.В., Игнатьев Н.А., Кобяк Г.Г. Волконскоит Прикамья // Учен. зап. Перм. ун-та. 1941. Т. 4, вып. 3. 77 с.
 Белов Н.В., Бокий Г.Б. Современное состояние кристаллохимии и её ближайшие задачи // I кристаллохим. конференция. М.: Изд. АН СССР, 1954. С. 7–38.
 Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классифика-

ция минералов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. 132 с.

Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2019. 422 с.

Ибламинов Р.Г. Геология месторождений полезных ископаемых: учеб. пособие / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2019. 232 с.

Ибламинов Р.Г. Петрологическая классификация химических элементов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. статей / отв. ред. И.И. Чайковский; Перм. гос. нац. исслед. ун-т; Горный ин-т УрО РАН. Пермь, 2021. Вып. 24. С. 79 – 87.

Перевозчиков Б.В. Закономерности локализации хромитового оруденения в альпинотипных

гипербазитах (на примере Урала). М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. 46 с.

Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны. М.: Недра, 1982. 293 с.

Ярошевский А.А. Кларки химических элементов верхней части континентальной коры (гранитно-метаморфической оболочки). Средние содержания (г/т) химических элементов в главных типах магматических пород // Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др. М.: Недра, 1990. С. 12–13.

Ярошевский А.А. Геохимия земной коры // Российская геологическая энциклопедия: в трёх томах. Т. 1. М.; СПб.: Изд-во «ВСЕГЕИ», 2010. С. 374–375.

Goldschmidt V.M. Geochemische Verteilungsgesetze. Vidensk. Skrift. 1922–1927. II. Beziehungen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome. 1924, N 4/ 1–37.

Geochemistry of Chromium Ore Genesis

R.G. Iblaminov

Perm State University.

15 Bukireva Str., Perm 614068, Russia. E-mail: riaminov@psu.ru

The formation of chromium ore deposits is governed by the geochemical parameters of chromium, which significantly contribute to its accumulation in the residual mantle melt, and in exogenous conditions on the formation barrier in the composition of volkonskite. Geochemistry determines the mineral composition of chromium-spinel ores and their technological properties and applications.

Key words: *geochemistry of chromium, chromium ores, chromespinelides, volkonskite*

References

Alexandrov V.V., Ignatiev N.A., Kobayak G.G. 1941. Volkonskoit Prikamya [Volkonskite of Cis-Kama region]. Uchonye zapiski Permskogo universiteta. Vol. IV, Issue 3, p. 77. (in Russian)

Belov N.V., Bokiy G.B. 1954. Sovremennoe sostoyanie kristallokhemii i eyo blizhayshie zadachi [The current state of crystal chemistry and its immediate tasks]. In: I Crystal Chemical Conference. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, pp. 7-38. (in Russian)

Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. 2014. Struktura, izomorfizm, klassifikatsiya mineralov. [Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals]. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg University, p. 132. (in Russian)

Gosudarstvennyy doklad o sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syryevykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2018 godu [State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2018]. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation. Moskva, 2019, p. 422. (in Russian)

Iblaminov R.G. 2019. Geologiya mestorozhdeniy poleznykh iskopaemykh [Geology of mineral deposits]. Perm State University Perm, p. 232. (in Russian)

Iblaminov R.G. 2021. Petrologicheskaya klassifikatsiya khimicheskikh elementov [Petrological classification of chemical elements]. In: Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Ed. I.I. Tchaikovskiy. Perm State University, Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Perm, Issue. 24. pp. 79-87. (in Russian)

Perevozchikov B.V. 1995. Zakonomernosti lokalizatsii khromitovogo orudneniya v alpintipnykh giperbazitakh (na primere Urala) [Regularities of localization of chromite mineralization in alpinotypic hyperbasites (on the example of the Urals)]. Moskva, JSC "Geoinformmark", p. 46. (in Russian)

Ringwood A.E. 1979. The Origin of the Earth and Moon. Springer-Verlag New York Inc., p. 295. doi: 10.1007/978-1-4612-6167-4

Yaroshevsky A.A. 1990. Klarki khimicheskikh elementov verkhney chasti kontinentalnoy kory (granitno-metamorficheskoy obolochki). Srednie sodержaniya (g/t) khimicheskikh elementov v

glavnykh tipakh vagvatcheskikh rud [Clarks of chemical elements of the upper part of the continental crust (granite-metamorphic shell). Average contents (g/t) of chemical elements in the main types of igneous rocks]. Handbook of geochemical prospecting for minerals. *Eds.* A.P. Solovov, A.Ya. Arkhipov, V.A. Bugrov et al. Moskva, Nedra, pp. 12-13. (in Russian)

Yaroshevsky A.A. 2010. Geokhimiya zemnoy kory [Geochemistry of the Earth's crust]. *In:* Russian Geological Encyclopedia: in three volumes. T. I. M.; St. Petersburg: VSEGEI Publishing House, pp. 374-375. (in Russian)

Goldschmidt V.M. 1924. Geochemische Verteilungsgesetze. *Vidensk. Skrift.* 1922 – 1927. II. Beziehungen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome. N 4/ 1 – 37. (in German)