

УДК 552.13:552.3

## АКЦЕССОРНЫЕ ХРОМШПИНЕЛИДЫ ИЗ МЕЗОАРХЕЙСКИХ КОМАТИИТОВ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА

© 2014 г. З. П. Рыбникова\*, С. А. Светов\*, А. Б. Вревский\*\*,  
Е. А. Климовская\*, С. Ю. Чаженгина\*

\*Институт геологии Карельского научного центра РАН  
195910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11  
E-mail: geoweb@krc.karelia.ru

\*\*Институт геологии и геохронологии РАН  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2  
E-mail: a.b.vrevsky@ipgg.ru

Поступила в редакцию 04.04.2014 г.

В статье приводятся результаты геохимического изучения акцессорных шпинелидов из мезоархейских (3.0–2.8 млрд лет) коматиитов AUDK-типа в зеленокаменных структурах Фенноскандинавского щита. В коматиитах установлено сосуществование нескольких генераций шпинелидов, в том числе реликтов первично-магматического хромит-алюмохромита ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 43.31–51.61 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7.66–13.64 мас. %, #Cr – 70–79, #Mg – 6–11, #Fe < 10), являющегося равновесной минеральной фазой в коматиитовых расплавах и кристаллизующегося в интервале температур 1340–1370°C после выделения оливина. Выявленная геохимическая зональность в первичных хромитах является результатом равновесной кристаллизации коматиитового расплава с постепенным понижением температуры приводящим к образованию твердых растворов алюмохромит-субферриалюмохромитов. Поздние генерации шпинелидов представлены хроммагнетит-магнетитом кристаллизовались на заключительных, метаморфических стадиях перекристаллизации пород в интервале температур 380–410°C (по магнетит-ильменитовому термометру), что соответствует температурному режиму метаморфических преобразований коматиитовых комплексов. Показано, что метаморфические преобразования пород при давлении  $\geq 5$  кбар и температурах  $\geq 450$ –500°C приводят к полной перекристаллизации первичных акцессорных фаз и не позволяют сохраниваться реликтам первичных шпинелидов.

Ключевые слова: шпинелиды, хромиты, коматииты, мезоархей, Фенноскандинавский щит

### ВВЕДЕНИЕ

В статье приводятся результаты геохимического изучения минералов группы шпинели ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) $_2\text{O}_4$ , являющихся важными индикаторами *P-T* режимов кристаллизации и дифференциации ультраосновных расплавов [29], на примере изучения мезоархейских коматиитовых комплексов Фенноскандинавского щита.

Цель работы – поиск реликтов первично-магматических шпинелидов в мезоархейских коматиитах и их детальная геохимическая характеристика, включая описание процессов преобразований в ходе регионального метаморфизма.

В работе рассмотрены породы коматиитовой серии (коматииты), к которой относятся высокомагнезиальные вулканы ( $\text{MgO} > 18$  мас. %,  $\text{SiO}_2 < 52$  мас. % с суммой щелочей  $< 2$  мас. % [53]), имеющие уникальные структурные характеристики: дифференцированное строение лавовых потоков, в кровле которых широко проявлены спинифекс-структуры (дендритовидные, метельчатые образования, сформированные кристаллами оливина

или пироксена), а в подошвенных частях присутствуют кумулятивные зоны (выполненные реликтами оливина и пироксена) [32].

Впервые коматииты были описаны братьями Морисом и Робертом Вильджоен в районе р. Комати (зеленокаменный пояс Барбертон, ЮАР) [62]. В последующие десятилетия породы данного типа в ассоциации с базальтами повышенной магнезиальности были выявлены практически на всех докембрийских щитах мира [52]. При этом было установлено, что коматиит-базальтовые серии являются типичными составляющими архейских зеленокаменных поясов [32].

Широкий интерес к изучению вулканитов коматиитового ряда связан с возможностью использования химического состава пород в целях реконструкции термодинамических режимов и геодинамических обстановок их образования [5–7, 31, 52, 56], а также уникальным металлогенетическим потенциалом комплексов, связанным с образованием крупнейших сульфидно-никелевых месторождений: Камбалда, Скотия, Агню (кратон Илгарн, Западная Австралия), Лангмур, Алекс

(кратон Супериор, Канада), Троян, Дамба, Шангони (Зимбабве) и многих других с запасами от 0.05 до 45 млн т руды с содержанием Ni от 0.9 до 4.1% мас. % [41, 47, 54, 55].

Важная проблема, с которой сталкиваются исследователи в ходе изучения большинства архейских коматиитов, – значительная метаморфическая переработка пород (от зеленосланцевой до амфиболитовой фации), приводящая к полному замещению первичных минеральных парагенезов. В таких случаях восстанавливать условия магмогенерации расплавов возможно, основываясь на химическом составе пород (распределении малоподвижных петрогенных и примесных элементов) и изучении акцессорных минеральных фаз.

Для вулканитов коматиитовой серии важнейшими акцессорными минералами являются шпинелиды (хромиты). Хромиты  $FeCr_2O_4$  – крайние члены изоморфного ряда хромшпинелидов классифицируются в зависимости от количественного содержания основных окислов, которые входят в состав минерала. Наиболее характерными примесями в них являются Ti, V, Mn, Zn, Ni, Co [15].

Петрографические исследования мезо- и неоархейских коматиитов зеленокаменных поясов Канады, Австралии, Финляндии показали, что, несмотря на метаморфические преобразования, в породах могут сохраняться реликты первичных хромитов в ядрах отдельных зерен, краевые области которых выполнены поздним магнетитом или хроммагнетитом, что позволяет минеральным фазам сохранить информацию как о первично-магматических процессах (в ядрах кристаллов), так и поздних метаморфических событиях [33, 34, 36].

Важно отметить, что в пределах Фенноскандинавского щита акцессорные шпинелиды в ультраосновных породах докембрийского возраста ранее изучались в пикритах и реже – в коматиитах на примере Кольской провинции (пикриты Печенгской структуры, коматииты Урагубской структуры [3, 25]) и Карельского кратона (коматииты Костомукшской структуры [58], Ветреного пояса [13, 25], Совдозерской структуры [19]). Проводились работы по исследованию рудных хромитов из месторождений и рудопроявлений, приуроченных к расслоенным интрузиям раннепротерозойского возраста (2.50–2.44 млрд лет), таких как: Мончеплутон, Падос – Кольский полуостров, Бураковский массив – Карельский кратон [25, 28] и многих других. Рассматривались процессы кристаллизации рудных шпинелидов и связь условий кристаллизации с реальной структурой минеральных фаз [23]. Однако детального геохимического изучения акцессорных шпинелидов (хромитов) в мезоархейских коматиитовых сериях большинства зеленокаменных структур Фенноскандинавского щита ранее не проводилось, что и инициировало постановку данного исследования.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧАЕМЫХ ОБЪЕКТОВ

В статье анализируются коматиитовые серии наиболее представительных зеленокаменных поясов Фенноскандинавского щита: Ведлозерско-Сегозерского (Совдозерская, Паласельгинская структуры, Центральная Карелия), Гимольско-Костомукшского (Костомукшская структура, Северо-Западная Карелия), Северо-Карельского (Хизоварская структура, Северная Карелия) и Урагубско-Колмозеро-Вороньинского (Полмос-Поросозерская структура, Кольский полуостров) (рис. 1).

Установлено, что формирование коматиитовых ассоциаций в докембрии происходило в широком временном интервале с несколькими глобальными максимумами на уровне 3.5–3.3, 3.1–2.6, 2.4–1.9 млрд лет [49, 50]. Для Фенноскандинавского щита наиболее ярко коматиитовый вулканизм проявлен в двух временных интервалах: 3.0–2.9 и 2.9–2.8 млрд лет [4, 20, 63], на которых и был сделан акцент исследований.

Изучение акцессорных шпинелидов проводилось в дифференцированных лавовых потоках коматиитов (для пород применяется классификация [31, 32]). При этом предварительное петрографическое изучение вулканитов показало, что наибольшая концентрация шпинелидов в дифференцированных лавовых потоках приурочена к переходной зоне между массивной (или спинифекс) зоной и верхними слоями зон орто-мезокумулята, что согласуется с механизмом фракционирования оливина и шпинели при кристаллизации коматиитовых расплавов [32]. В зонах закалки и нижних участках кумулятов (адкумулятов) шпинелиды чаще всего отсутствуют.

Приведем краткую характеристику изучаемых зеленокаменных структур и коматиитовых ассоциаций. Следует подчеркнуть, что содержание петрогенных элементов (при характеристике вулканитов) приводится в пересчете на безводный остаток.

**Ведлозерско-Сегозерский зеленокаменный пояс** расположен в Центральной Карелии на западном обрамлении палеоархейского Водлозерского блока. Пояс протягивается в субмеридиональном направлении на 300 км, сформирован мезо-неоархейскими вулканогенно-осадочными ассоциациями, разделенными полями гранитогнейсов различного состава и возраста [11, 20]. Характерной особенностью зеленокаменного пояса является широкое развитие наряду с коматиит-базальтовой ассоциацией средне-кислых вулканитов адакитовой, толеитовой, высокониобиевых и высокомагниевого серий и осадочных последовательностей, детально описанных в [20, 21].

Коматиит-базальтовые серии представлены фрагментами тектонически совмещенных стратифицированных разрезов, выполненных толщами переслаивания массивных, подушечных, вариоли-

товых лав в чередовании с туфовым, вулканогенно-осадочным и терригенным материалом. Реконструированная мощность коматиит-базальтовых серий в зеленокаменном поясе варьирует от 900 до 2000 м [20, 24].

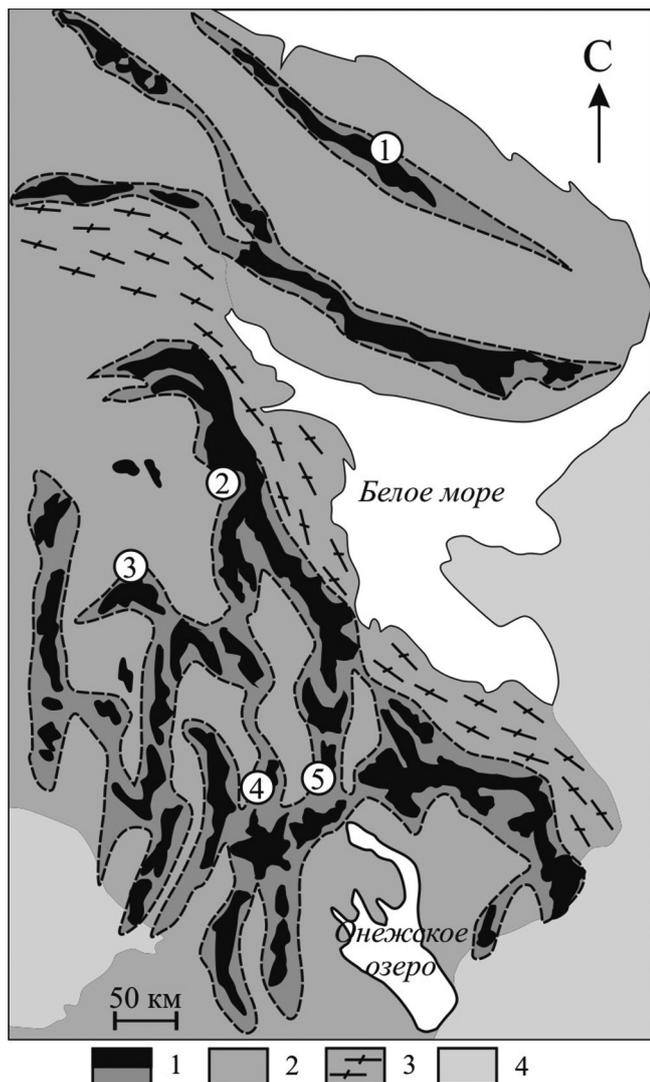
Коматииты в общем разрезе формируют пачки (серии лавовых потоков) мощностью от 50 до 600 м, в которых широко представлены массивные и дифференцированные лавы ( $18 < \text{MgO} < 26$  мас.%) мощностью от 5 до 40 м. В строении дифференцированных тел выделяются: зоны орто- и мезокумулята мощностью до 3 м (сформированы псевдоморфозами, выполненными серпентин-магнетитовым агрегатом по кумулятивному оливину, составляющим 70–80% объема породы); центральные части лавовых потоков с массивным строением и редкими зонами спинифекс-структур “оливинового” или “пироксенового” типа; кровельные зоны представлены автобрекчиями, осложненными контракционной трещиноватостью (мощность зон брекчий 0.5–2 м).

Для изучения аксессуарных шпинелидов проведен отбор проб из массивной и ортокумулятивной зоны дифференцированного лавового потока коматиитов в Паласельгинской структуре (общая мощность потока – 7 м). В разрезе Совдозерской структуры, где преобладают лавы коматиитов с содержаниями  $\text{MgO} > 27$  мас. %, изучались массивные орто-, и мезокумулятивные участки в трех лавовых потоках (мощность потоков варьировала от 5 до 20 м) в центральной части структуры (мыс Мустаниеми). Детальное описание разрезов и участков работ приведено в [20].

Минеральный состав коматиитов представлен вторичным метаморфическим парагенезом: серпентином, тремолитом, хлоритом, эпидотом, магнетитом, карбонатом. При этом псевдоморфозы по спинифекс-структурам выполнены хлорит-актинолитовым или хлорит-актинолит-тремолитовым агрегатом с оконтуриванием реликтов первичных кристаллов оливина зернами пылевидного магнетита, кумулятивные структуры представлены псевдоморфозами оливина, выполненными серпентиновым или хлоритовым агрегатом.

Породы коматиитовых ассоциаций претерпели региональные метаморфические преобразования в условиях зеленосланцевой–эпидот-амфиболитовой фации андалузит-силлиманитового типа в интервале давления 2–4 кбар и температуре 500–540°C [2].

Время формирования коматиитовой серии Веддозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса по данным изучения Sm-Nd системы (по породе в целом), оценивается в  $2921 \pm 55$  млн лет [61]. Возраст секущих коматииты даек дацитов в Койкарской структуре, по данным цирконометрии (SHRIMP-II), равен  $2927 \pm 9.1$  млн лет [20], для андезитовых даек Паласельгинской структуры, секущих коматиитовую ассоциацию, установлен возраст (SHRIMP-II)



**Рис. 1.** Упрощенная схема геологического строения восточной части Фенноскандинавского щита с областями развития архейских комплексов (зеленокаменных поясов) и положением изучаемых структур.

1 – архейские зеленокаменные пояса; 2 – ТТГ-гнейсы, граниты, мигматиты; 3 – комплексы Беломорского подвижного пояса; 4 – палеопротерозойские образования. Мезоархейские зеленокаменные структуры (цифры в кружках): 1 – Полмос-Поросозерская, 2 – Хизоваарская, 3 – Костомукшская, 4 – Совдозерская, 5 – Паласельгинская.

**Fig. 1.** Simplified geological map of eastern part of the Fennoscandian Shield showing the archaic complexes and investigated areas.

1 – Archean greenstone belts; 2 – TTG gneisses, granites, migmatites; 3 – complexes of Belomorian mobile belt; 4 – Paleoproterozoic formation. Mesoarchaic greenstone structure (the numbers in the circles): 1 – Polmos-Porosozero; 2 – Hizovaara; 3 – Kostomuksha; 4 – Sovdozero; 5 – Palaselga.

2919 ± 14 млн лет [1]. Приведенные данные позволяют заключить, что временной интервал образования коматиитового комплекса северной части Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса составляет 2.97–2.90 млрд лет.

**Костомукшская структура** принадлежит к архейскому зеленокаменному поясу Гимолы-Костомукша, расположенному в северо-западной части Карельского кратона. В своей нижней части зеленокаменный пояс сложен мезоархейскими вулканитами ультраосновного, основного и кислого состава, а в верхней – кварцитами, железистыми кварцитами и слюдястыми сланцами неоархейского возраста. В нижней части разреза встречаются коматииты, ассоциирующие с базальтами, превращенные в результате интенсивной метаморфической переработки в хлорит-амфиболовые и амфиболовые сланцы [11].

Коматиитовый разрез сформирован автобрекчиями, массивными и подушечными лавами в переслаивании с туфами. Коматииты Костомукшской структуры имеют значительные вариации содержания MgO в породах от 13 до 30 мас. %, при этом в разрезе доминируют вулканиты с MgO > 18 мас. %.

Для исследования акцессорных шпинелидов выполнено опробование массивной и верхней части ортокумулятивной зоны (содержание MgO в них варьирует от 30 до 32 мас. %) массивного лавового потока коматиитов, имеющих реконструированную мощность – 12 м.

Sm-Nd возраст коматиитов в структуре равен 2843 ± 39 млн лет, что согласуется с U-Pb возрастом перекрывающих ультраосновную толщу риолитов – 2795 ± 29 млн лет [58].

Метаморфические преобразования пород проходили в несколько этапов развития зеленокаменного пояса в интервалах давлений ~4–10 кбар и  $T = 530–640^{\circ}\text{C}$  [2].

**Хизоваарская структура** является наиболее изученным фрагментом Северо-Карельского зеленокаменного пояса. Хизоваарская структура представляет собой тектонический коллаж, сформированный контрастными стратотектоническими ассоциациями вулканогенной, осадочно-вулканогенной и осадочной природы. Вулканогенные ассоциации представлены коматиит-базальтовой, толеитовой, бонинитовой и андезитовой ассоциациями [9, 10, 30].

Проведено изучение коматиитов, формирующих нижнюю часть стратотектонического разреза Хизоваарского комплекса, имеющих полностью кумулятивную природу. В обнажениях породы представлены рассланцованными серпентинитами, хлорит-тремолит-серпентиновыми сланцами, тремолитами, слагающими протяженные линзовидные тела мощностью до 50 м и располагающиеся среди базальтов (амфиболитов) [9, 10].

Первичная минеральная ассоциация пород не сохранилась, орто- и мезокумулятивные структу-

ры в коматиитах диагностируются по сохранившимся псевдоморфозам оливина, заполняющим породу на 70–85%. Содержание MgO в кумулятивных зонах варьирует от 31.01 до 41.27 мас. % при содержании Ni до 2350 г/т, при этом породы обеднены  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<5 мас. %),  $\text{TiO}_2$  (<0.2 мас. %) и щелочами ( $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 1$ ). Кумулятивные породы перекрываются базальтами толеитовой серии, для которых характерны массивные и подушечные текстуры. Среди базальтового разреза выявлены маломощные прослои амфиболитов, отвечающих по составу бонинитам [30] и коматиитам. Видимая мощность нижней толщи Хизоваарской структуры варьирует от 100 до 600 м [9, 10].

Время формирования коматиитов может быть оценено на основе следующих данных. Разрез основных пород прорывается субвулканическими телами риодацитов с U-Pb возрастом по цирконам 2803 ± 25 млн лет, а также трондьемитами с возрастом 2804 ± 27 млн лет, что позволяет предполагать образование коматиитового комплекса ранее 2.8 млрд лет назад [10].

Метаморфические преобразования коматиитовой ассоциации соответствуют амфиболитовой фации метаморфизма и происходили при  $P \sim 6–7$  кбар и  $T = 580–640^{\circ}\text{C}$  [8].

**Полмос-Поросозерская структура** является наиболее сохранившейся частью Урагубско-Колмозеро-Вороньинского зеленокаменного пояса, расположенного в зоне сочленения Мурманского и Центрально-Кольского блоков Фенноскандинавского щита [3]. В составе вулканогенно-осадочного комплекса выделяются четыре свиты (снизу вверх): лязозерская, полмостундровская, вороньетундровская и червуртская, при этом полмостундровская свита представляет собой наиболее мощную толщу, сформированную различными по составу амфиболитами, большая часть которых является метаморфизованными толеитовыми базальтами с прослоями вулканогенно-осадочных пород [3].

Для изучения акцессорных шпинелидов были отобраны пробы коматиитов нижней части разреза Полмос-Поросозерской структуры (фрагмент полмостундровской свиты), сформированной породами коматиит-толеитовой серии в переслаивании с вулканогенно-осадочными пачками.

Коматииты образуют серии лавовых потоков, прослеживающихся по простиранию на расстояние около 1500–1800 м и формирующих толщу мощностью около 250 м. Отдельные лавовые потоки коматиитов варьируют по мощности от 5 до 20 м и имеют четко проявленное дифференцированное строение. В их основании выделяются зоны орто-мезокумулята (сформированные на 70–90% псевдоморфозами серпентин-хлорит-карбонат-тремолитового состава) мощностью 1–4 м, имеющие линзовидное или полосчатое строение и высокую магнезиальность (до 34–

37 мас. % MgO). В кровельных частях дифференцированных тел присутствуют зоны спинифекс-структур различно ориентированного и метельчатого типов [3, 4]. Коматииты находятся в переслаивании с лавами пироксенитовых и базальтовых коматиитов, имеющих мощность потоков около 3–8 м.

Коматииты Урагубско-Колмозеро-Вороньинско-го зеленокаменного пояса, по геологическим данным, формировались ранее кварцевых порфиров зоны, для которых **U-Pb возраст цирконов составляет**  $2828 \pm 8$  млн лет [12].

Метаморфические преобразования коматиит-базальтовой серии соответствуют амфиболитовой фации андалузит-силлиманитового и кианит-силлиманитового типа [3], что привело к формированию в породах хлорит-тремолит-серпентин-карбонат-магнетитового минерального парагенезиса в интервале давлений  $P \sim 2\text{--}3$  кбар и  $T = 650\text{--}700^\circ\text{C}$  [26].

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения акцессорных шпинелидов в коматиитовых комплексах было выполнено опробование массивных зон и верхних участков орто-(мезо-) кумулятивных зон дифференцированных лавовых потоков во всех изучаемых структурах по единой методике. Из образцов изготавливались шлифы и аншлифы (в общей сложности около 100 препаратов).

Изучение морфологии и химического состава минералов проведено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) в аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) при следующих параметрах: **W-катод** – напряжение 20 кВ, время набора спектра в точках анализа составляло 90 с в стандартном эксперименте. Общее количество определений химического состава хромитов превысило 800.

Компьютерная обработка микрозондовых анализов минералов проводилась с помощью программ MINAL (автор Д.В. Доливо-Добровольский), расчет  $P$ - $T$  параметров осуществлялся в программе Petrolog 3.1 [39, 40].

Дополнительно выполнена оценка температуры кристаллизации шпинелидов с помощью термического анализа по монофракциям хромита из коматиитов Совдозерской структуры (концентрат выделен из пробы 9м03-33) на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 **Jupiter** в аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН. Эксперименты по плавлению и кристаллизации шпинелидов проводились в интервале температур от 20 до  $1550^\circ\text{C}$  с шагом нагрева  $5^\circ\text{C}$ , навеска концентрата составляла 10 мг.

#### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМАТИИТОВ

Рассматриваемые в работе вулканиты по основным петрохимическим классификационным требованиям [14, 32, 53] соответствуют породам коматиитовой серии, детально описаны в работах [3, 9, 20, 25] и характеризуются повышенными концентрациями Cr – от 2000 до 7500 г/т и Ni – от 600 до 2730 г/т.

Акцессорные шпинелиды нами изучались в кумулятивных линзах (Хизоваарская структура) и массивных и орто-(мезо-) кумулятивных зонах дифференцированных лавовых потоков коматиитов (указанные выше структуры). Все изучаемые породы характеризуются повышенными содержаниями MgO в интервале 24–42 мас. %, низкими концентрациями  $\text{TiO}_2$  (<0.4 мас. %),  $\text{NaO} + \text{K}_2\text{O}$  (<0.5 мас. %) и  $\text{SiO}_2$  (37.1–41.5 мас. %). На применяемой в Западной Австралии номенклатура, пробы кумулятивных коматиитов Хизоваарской структуры могут быть отнесены к группе “коматиитовых дунитов” ( $36 < \text{MgO} < 48$  мас. %) [46].

Широко используемые при изучении данного типа вулканитов петрологические индикаторные отношения  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [32], позволяющие отнести изучаемые породы к Al-недеплементированному (AUDK) типу, характеризуются следующими значениями отношений:  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 20\text{--}25$  и имеют нефракционированное распределение TPЗЭ. Экспериментальные данные позволяют предполагать образование коматиитов AUDK-типа в ходе высоких степеней плавления мантийного перидотита с формированием *Ol* и *Ol-Orx* реститов [42–44] при давлении <6 Гпа [6, 45, 60].

#### ХАРАКТЕРИСТИКА АКЦЕССОРНЫХ ШПИНЕЛИДОВ

Детальные СЭМ исследования проб коматиитов показали, что во всех изучаемых породах присутствует несколько генераций шпинелидов, составляющих <1% от валового объема породы.

Рассмотрим характеристику основных выделенных групп акцессорных шпинелидов в изучаемых породах.

##### I группа шпинелидов

Представлена наиболее крупными, идиоморфными (размером от 0.07 до 3 мм) зернами и скоплениями ксеноморфных кристаллов площадью до  $0.25 \text{ см}^2$ , приуроченных к пространству между оливиновыми псевдоморфозами в мезоархейских коматиитах Совдозерской структуры.

Зерна данного типа визуально отличаются от всех прочих наличием ярко выраженной внутренней зональности (существованием ядер) и общей плохой сохранностью. Зерна пересекаются мно-

гочисленными трещинами, по которым развивается актинолит и тремолит, имеют корродированные участки как во внутренней части, так и по внешним границам, что может отражать поздние реакционные процессы.

В зернах выделяются (табл. 1): 1. Ядра, представленные алюмохромит-субферриалюмохромит-ферриалюмохромитом. Состав их варьирует в интервалах (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 43.31–47.36,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8.98–12.90,  $\text{FeO}$  – 32.71–39.53,  $\text{MgO}$  – 0.49–1.77,  $\text{ZnO}$  – 1.82–3.11,  $\text{MnO}$  – 1.43–2.35,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0–0.79,  $\text{TiO}_2$  – 0.06–0.80. 2. Кайма ядер выполнена субалюмоферрихромит-феррихромитом и характеризуется повышенными содержаниями железа, хрома при снижении содержания глинозема. Концентрация основных окислов варьирует (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 33.00–45.53,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.13–6.04,  $\text{FeO}$  – 41.44–61.69,  $\text{MgO}$  – 0.07–1.08,  $\text{ZnO}$  – 0–2.30,  $\text{MnO}$  – 1.68–2.66,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0–0.77,  $\text{TiO}_2$  – 0.11–0.77. 3. Внешняя оторочка зерен сформирована хроммагнетит-магнетитом следующего состава (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5.80–31.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0–0.41,  $\text{FeO}$  – 58.17–91.59,  $\text{MgO}$  – 0–0.76,  $\text{ZnO}$  – 0–1.10,  $\text{MnO}$  – 0–1.72,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0–0.58,  $\text{TiO}_2$  – 0–0.36.

На профилях микроанализа вкрест зональности (рис. 2) четко выделяются реликтовые первично-магматические ядра кристаллов шпинели с максимальными концентрациями  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$ . **Контрастный характер распределения характеризует  $\text{FeO}$ , концентрация которого происходит на внешних оторочках зерен, формирующихся на стадии метаморфической перекристаллизации.** Содержание  $\text{NiO}$  в зернах имеет максимумы в краевых частях, что может быть результатом выноса никеля из силикатных минералов на стадии метаморфической перекристаллизации.

Фигуративные точки зональных зерен шпинелидов Совдозерской структуры на классификационной диаграмме Н.В. Павлова (рис. 3а) формируют тренд, совпадающий для ядер с первичным трендом магматической дифференциации шпинелей (от алюмохромитов до феррихромитов) и далее сменяющийся (на краевых участках зерен) трендом метаморфического преобразования шпинелидов в коровых условиях – от феррихромитов до магнетитов.

Данная группа шпинелидов установлена также в коматиитах Костомукшской структуры (в прочих изученных структурах отсутствует), где она представлена единичными идиоморфными зернами (размером от 0.1 до 1 мм), имеющими трещиноватое строение и области наложения поздних метаморфических минералов – актинолита и тремолита.

Внутренняя зональность в зернах проявлена, однако, из-за большого количества трещин, сохранность реликтовых ядер значительно хуже. Отдельные зерна имеют разбитые на сектора ядра.

Внутренняя зональность шпинелидов из коматиитов Костомукшской структуры подтверждается профилем геохимическим изучением зе-

рен (см. рис. 2). Ядра кристаллов представлены хромит-субферрихромит-алюмохромитом со следующей характеристикой (мас. %) (табл. 2):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 47.20–51.61,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7.66–13.64,  $\text{FeO}$  – 31.47–36.95,  $\text{MgO}$  – 0.91–2.29,  $\text{ZnO}$  – 1.26–2.26,  $\text{MnO}$  – 0.24–1.63,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0–0.42,  $\text{TiO}_2$  – 0–0.51.

Кайма ядер (а также сектора между фрагментами ядер) выполнены феррихромитом. Содержание окислов находится в интервалах (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 29.75–50.24,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.26–4.30,  $\text{FeO}$  – 32.89–66.17,  $\text{MgO}$  – 0.16–1.95,  $\text{ZnO}$  – 0.40–2.41,  $\text{MnO}$  – 0.74–1.90,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0–0.92,  $\text{TiO}_2$  – 0.09–1.11.

Внешняя оторочка зерен сформирована хроммагнетитом-магнетитом (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 2.44–27.02,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0–0.65,  $\text{FeO}$  – 68.83–95.61,  $\text{MgO}$  – 0–0.78,  $\text{ZnO}$  – 0–0.73,  $\text{MnO}$  – 0–0.99,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0.07–0.92,  $\text{TiO}_2$  – 0–0.70.

Уровень концентрации основных окислов в шпинелидах из коматиитов Костомукшской и Совдозерской структур подобен, за исключением более низкого содержания в них  $\text{MnO}$  (в шпинелях коматиитов Костомукши).

На классификационной диаграмме Н.В. Павлова (см. рис. 3в) фигуративные точки I группы шпинелидов коматиитов Костомукшской структуры формируют тренды, совпадающие для ядер с первичным трендом магматической дифференциации минералов (от хромитов до феррихромитов).

Основываясь на морфологии зерен, наличии ярко выраженных ядерных участков в них, а также высоких концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ядрах, можно утверждать, что данная группа шпинелидов Совдозерской и Костомукшской структур, может быть отнесена к реликтам первично-магматических акцессорных шпинелей. Профили микроанализа зерен подтверждают сохранность реликтовых первично-магматических ядер с максимальным обогащением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{ZnO}$ , однако неполная сохранность внутренних зон проявляется в неоднородном характере распределения окислов.

Для изучения вариаций составов акцессорных шпинелидов в литературе широко используются диаграммы  $100\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  и  $100\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ , являющиеся гранями призмы Т. Ирвайна [48] (рис. 4).

Анализ акцессорных шпинелидов I группы в системе  $100\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  показывает, что первично-магматические ядра (хромит-алюмохромиты Совдозерской и Костомукшской структур) (см. рис. 4а, в) имеют магнезиальность выше, чем в краевых зонах кристаллов.

Сопоставимые значения отношения  $100\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr})$  для первичных ядер шпинелидов Совдозерской и Костомукшской структур, предположительно, отражают близкие условия магмогенерации исходных расплавов, что коррелирует с принадлежностью коматиитовых комплексов к единому AUDK петрогенетическому типу.

**Таблица 1.** Химический состав шпинелидов из мезоархейских коматиитов Совдозерской структуры (I и II группа)  
**Table 1.** Composition of spinels in mezoarhean komatiites of Sovdozero (I and II groups)

Структура	Совдозерская структура													
	Группа			I группа						II группа				
Участок зерна	Я	КЯ	КЗ	Я	КЯ	КЗ	Я	КЯ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	
SiO <sub>2</sub>	0.10	0.25	0.29	0.02	0.01	0.27	0.21		0.33	0.50	0.42	0.05	0.13	
TiO <sub>2</sub>	0.46	0.57		0.42	0.38	0.08	0.47	0.34	0.12	0.37		0.27	0.02	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.61	0.41		11.95	1.03	0.15	12.62	2.01	0.34	0.26		0.34	0.03	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.36	42.68	10.22	46.84	44.15	7.99	45.28	43.64	8.47	42.06	6.96	40.28	6.73	
FeO	34.56	51.63	87.58	34.20	49.78	89.62	34.88	49.27	89.33	51.72	90.79	54.71	91.34	
MnO	2.13	2.13	0.20	2.35	2.22	0.25	2.10	2.19	0.24	2.42	0.47	1.73	0.07	
MgO	1.10	0.53		0.93	0.37	0.05	1.18	0.53	0.05	0.35	0.26	0.40		
CaO			0.03	0.11		0.18		0.08		0.14	0.06		0.11	
NiO	0.16	0.06	0.44	0.19		0.42		0.13	0.35		0.07		0.08	
ZnO	2.75	0.99	0.25	2.35	1.31		2.65	1.19	0.14	1.10		1.05	0.31	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.23	0.31	0.09	0.23	0.37	0.14	0.21	0.29	0.28	0.25	0.46	0.20	
Сумма	99.60	99.47	99.33	99.45	99.49	99.38	99.55	99.59	99.65	99.20	99.29	99.28	99.01	
Si <sup>4+</sup>	0.003	0.009	0.011	0.001	0.000	0.010	0.007		0.012	0.018	0.015	0.002	0.005	
Ti <sup>4+</sup>	0.012	0.016		0.011	0.011	0.002	0.012	0.009	0.003	0.010		0.008	0.001	
Al <sup>3+</sup>	0.519	0.018		0.494	0.045	0.006	0.519	0.086	0.014	0.011		0.015	0.001	
Cr <sup>3+</sup>	1.251	1.240	0.294	1.299	1.283	0.229	1.249	1.259	0.242	1.226	0.199	1.173	0.194	
Fe <sup>3+</sup>	0.188	0.686	1.676	0.180	0.644	1.731	0.189	0.630	1.705	0.696	1.763	0.780	1.789	
Fe <sup>2+</sup>	0.820	0.901	0.984	0.823	0.886	0.982	0.828	0.874	0.992	0.899	0.983	0.905	0.988	
Mn <sup>2+</sup>	0.063	0.066	0.006	0.070	0.069	0.008	0.062	0.068	0.007	0.076	0.015	0.054	0.002	
Mg <sup>2+</sup>	0.057	0.029		0.049	0.020	0.002	0.061	0.029	0.002	0.019	0.014	0.022		
Ca <sup>2+</sup>			0.001	0.004		0.007		0.003		0.005	0.002		0.004	
Ni <sup>2+</sup>	0.004	0.002	0.013	0.005		0.012		0.004	0.010		0.002		0.002	
Zn <sup>2+</sup>	0.071	0.027	0.007	0.061	0.036		0.068	0.032	0.004	0.030		0.029	0.008	
V <sup>3+</sup>	0.011	0.007	0.009	0.002	0.007	0.011	0.004	0.006	0.008	0.008	0.007	0.013	0.006	
#Cr	70.70	98.60	100.00	72.45	96.63	97.33	70.65	93.58	94.36	99.08	100.00	98.77	99.43	
#Mg	6.54	3.10		5.59	2.23	0.25	6.88	3.20	0.25	2.09	1.39	2.34		
#Fe	9.62	35.30	85.10	9.14	32.66	88.05	9.66	31.88	86.94	36.00	89.85	39.65	90.19	

Примечание. Здесь и в табл. 2–5: FeO – суммарное содержание; #Cr = 100Cr/(Al + Cr), #Mg = 100Mg/(Fe<sup>2+</sup> + Mg), #Fe = 100Fe<sup>3+</sup>/(Cr + Al + Fe<sup>3+</sup>); I группа шпинелидов: Я – реликтовые ядра, КЯ – кайма ядра, КЗ – край зерна (край внешней магнетитовой оторочки), II–IV группы шпинелидов: ЦЗ – центр зерна, КЗ – край зерна.

Note. Here and in tables 2–5: FeO – total content; #Cr = 100Cr/(Al + Cr), #Mg = 100Mg/(Fe<sup>2+</sup> + Mg), #Fe = 100Fe<sup>3+</sup>/(Cr + Al + Fe<sup>3+</sup>); spinels of I group: Я – relict cores, КЯ – rim of the cores, КЗ – edge of the grain (edge of magnetite outer rim); spinels of II–IV groups: ЦЗ – grain centre, КЗ – edge of the grain.

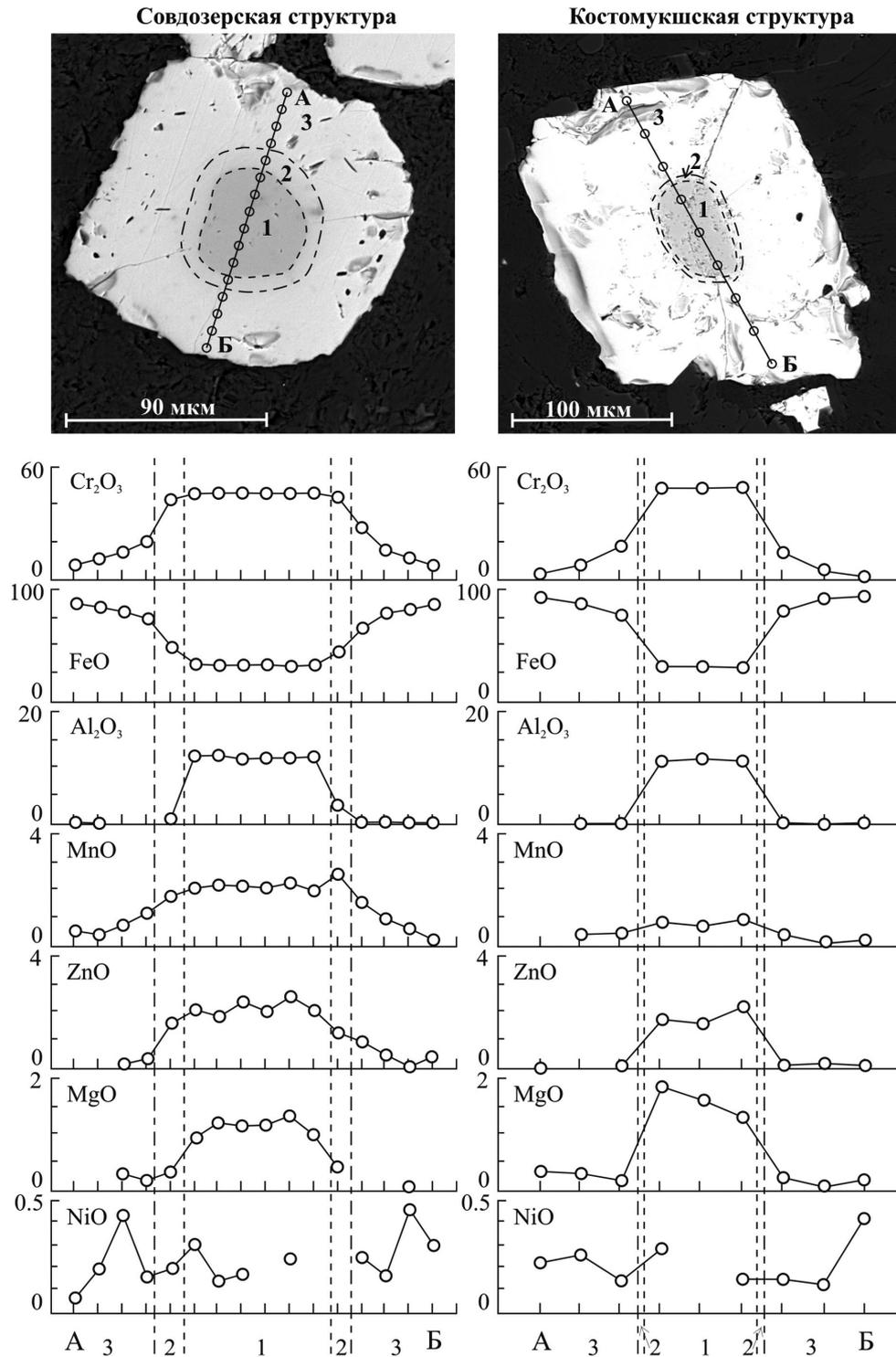
В системе 100 Fe<sup>3+</sup>/(Al + Cr + Fe<sup>3+</sup>)–100 Mg/(Fe<sup>2+</sup> + Mg) дополнительно прослеживаются близкие к линейным тренды метаморфического изменения химического состава минералов, при этом для Совдозерской и Костомукшской структур, для которых метаморфические изменения были на уровне эпидот-амфиболитовой фации, характерен непрерывный фазовый переход от алюмохромита до магнетита.

Важно отметить, что существенные вариации отмечаются для I группы шпинелидов по содержанию Cr и Al при постоянном Mg/(Fe<sup>2+</sup> + Mg) отношении, что может быть связано с низкой фугитивностью кислорода в процессе кристаллизации расплавов.

## II группа шпинелидов

В отдельную группу могут быть объединены зерна шпинелидов, имеющие слабо проявленную внутреннюю зональность и характеризующиеся высокими концентрациями Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В отличие от первой группы минералов в зернах данного типа содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> минимально (выделены в Совдозерской и Костомукшской структурах). В Костомукшской структуре к данному типу также отнесены зерна частично сохранившие микрофрагменты ядер.

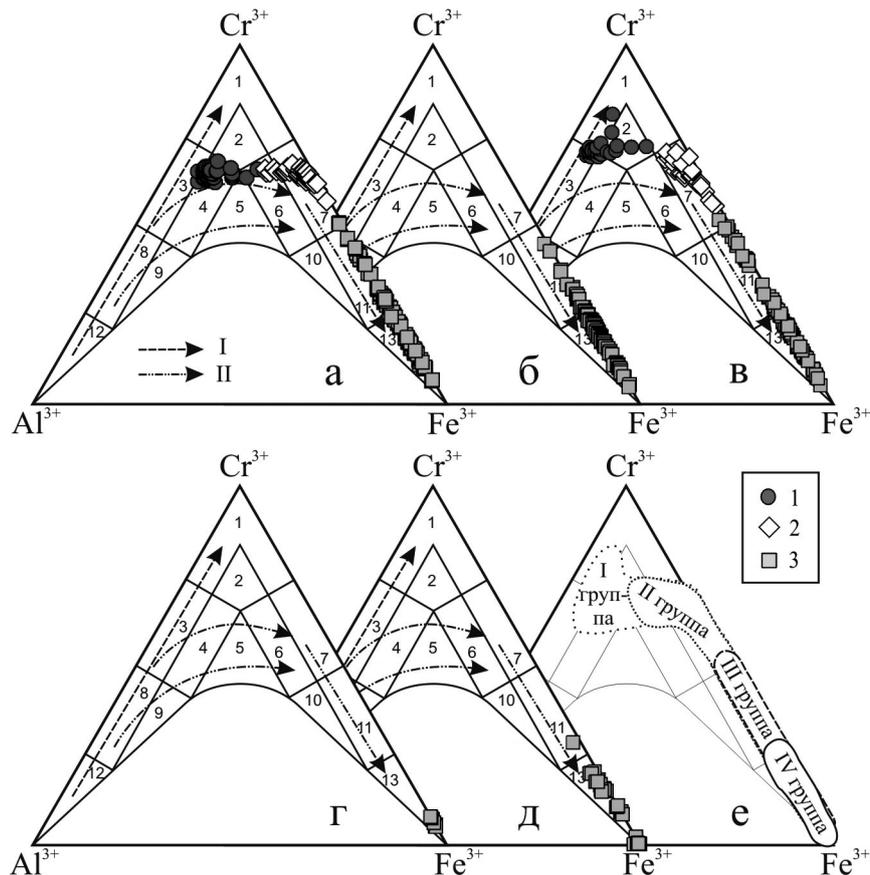
Зерна представлены идиоморфными кристаллами размером от 0.04 до 1 мм с корродированными внешними границами и областями наложения актинолит-хлоритового агрегата. В зернах ди-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения зерен шпинелидов I группы, выявленных в мезоархейских коматиитах Совдозерской и Костомукшской структур, и вариация химического состава зерен по профилям А–Б. Зоны: 1 – реликтовые ядра, 2 – кайма ядер, 3 – внешняя магнетитовая оторочка зерен. Использован детектор рассеянных электронов (BSE).

**Fig. 2.** Back-scattered electron image of Cr-spinel grains from I group identified in mezoarchean komatiites of Sovdozero and Kostomuksha and quantitative microprobe profiles along the line shown on BSE image A–B.

1 – relict cores, 2 – rims of the cores, 3 – magnetite outer rim.



**Рис. 3.** Состав хромшпинелидов мезоархейских коматиитов изучаемых зеленокаменных структур на классификационной диаграмме Н.В. Павлова [17].

Структуры: а – Совдозерская, б – Паласельгинская, в – Костомукшская, г – Полмос-Порозозерская, д – Хизоваарская, е – обобщенное положение составов выделяемых типов шпинелидов в изучаемых структурах. Подсемейства хромшпинелидов: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – субалюмоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалюмохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит. Тренды эволюции состава хромшпинели из ультрабазитов [18]. I – первичный тренд дифференциации в верхней мантии, II – вторичные тренды метаморфических преобразований в коровых условиях. Условные обозначения: 1 – реликтовые ядра зерен (I группа); 2 – кайма ядер (I группа), центр зерен (II группа); 3 – внешняя магнетитовая оторочка зерен (I–II группы) и составы шпинелидов (III–IV группы).

**Fig. 3.** Composition of chrome spinels in mezoarchean komatiites plotted on ternary diagram of Pavlov [17].

а – Sovdozero, б – Palaselga, в – Kostomuksha, г – Polmos-Porozozero, д – Hizovaara, е – summarized compositions of studied chrome spinels of different groups. Mineral subdivisions: 1 – chromite, 2 – subferrichromite, 3 – alumochromite, 4 – subferrialumochromite, 5 – ferrialumochromite, 6 – subalumoferrichromite, 7 – ferrichromite, 8 – chromepicotite, 9 – subferrichromepicotite, 10 – subalumochromemagnetite, 11 – chromemagnetite, 12 – picotite, 13 – magnetite. Evolution trends of chrome spinels in ultrabasites [18]: I – primary trend of upper mantle differentiation (melting), II – secondary trends of metamorphic transformations in crustal conditions. Legend: 1 – relict cores (I group); 2 – rims of the cores (I group), grain centre (II group); 3 – magnetite outer rim (I–II group) and compositions of spinels of III–IV groups.

агностируются центральные части, по химической характеристике подобные каймам ядер в зернах I типа. Внешние оторочки зерен I и II типов шпинелидов близки, однако в данном случае доминирующая минеральная фаза – магнетит (см. табл. 1, 2).

Изучение геохимической зональности зерен показывает наличие внутренней гетерогенности (близкой к наблюдаемой в I типе шпинелидов), однако менее четко проявленную (рис. 5).

На классификационной диаграмме Н.В. Павлова (см. рис. 3а, в) фигуративные точки II группы шпинелидов формируют тренды, лишь частично совпадающие с первичным трендом магматической дифференциации и в большей мере коррелирующие с направлением метаморфической эволюции шпинелидов.

II группа зерен по их морфологии, плохой сохранности и химической характеристике отражает более полную перекристаллизацию первично-

**Таблица 2.** Химический состав шпинелидов из мезоархейских коматиитов Костомукшской структуры (I и II группа)

**Table 2.** Composition of spinels in Mezoarhean komatiites of Kostomuksha (I and II groups)

Структура		Костомукшская структура											
Тип	I группа									II группа			
Участок зерна	Я	КЯ	КЗ	Я	КЯ	КЗ	Я	КЯ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ
SiO <sub>2</sub>	0.82	0.26	0.26	0.55	2.19	5.96	1.63	0.36	0.27	0.37	0.10	0.19	0.18
TiO <sub>2</sub>	0.22	1.11	0.03	0.15	0.45		0.20	0.71		0.39	0.03	0.05	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.59	1.03	0.15	11.33	3.51		9.53	0.89	0.06	3.33		8.83	0.35
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.13	41.81	7.00	50.79	46.70	5.34	51.61	43.91	4.37	47.33	4.89	48.94	4.11
FeO	32.21	52.38	89.77	32.07	41.55	85.48	32.29	49.74	94.33	44.39	93.86	36.92	93.56
MnO	0.96	1.28	0.44	0.78	1.90	0.10	0.67	1.42		1.24	0.11	1.26	0.19
MgO	1.51	0.47	0.31	1.65	1.95	1.95	2.29	0.68	0.03	0.51	0.15	0.83	0.13
CaO		0.06	0.01	0.19	0.15	0.05	0.10	0.10	0.30	0.13	0.14	0.23	0.06
NiO	0.10	0.15	0.75	0.24	0.08		0.04	0.37	0.05	0.08		0.12	0.17
ZnO	2.13	0.40	0.35	1.41	0.74	0.44	1.50	1.18		1.32		2.25	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.27	0.29	0.29	0.41	0.26	0.02	0.43	0.20	0.50	0.33	0.11	0.12
Сумма	99.77	99.22	99.37	99.46	99.63	99.58	99.89	99.78	99.62	99.60	99.61	99.74	99.12
Si <sup>4+</sup>	0.029	0.010	0.009	0.019	0.078	0.210	0.057	0.013	0.010	0.014	0.004	0.007	0.006
Ti <sup>4+</sup>	0.006	0.031	0.001	0.004	0.012		0.005	0.019		0.011	0.001	0.001	0.007
Al <sup>3+</sup>	0.437	0.045	0.006	0.467	0.148		0.392	0.038	0.003	0.143		0.369	0.015
Cr <sup>3+</sup>	1.416	1.214	0.200	1.404	1.319	0.148	1.422	1.269	0.124	1.360	0.139	1.372	0.118
Fe <sup>3+</sup>	0.074	0.652	1.765	0.075	0.340	1.425	0.061	0.616	1.848	0.434	1.842	0.239	1.838
Fe <sup>2+</sup>	0.870	0.957	0.948	0.863	0.902	1.091	0.880	0.905	0.995	0.916	0.987	0.856	0.993
Mn <sup>2+</sup>	0.028	0.040	0.013	0.023	0.058	0.003	0.020	0.044		0.038	0.003	0.038	0.006
Mg <sup>2+</sup>	0.079	0.026	0.017	0.086	0.104	0.102	0.119	0.037	0.002	0.027	0.008	0.044	0.007
Ca <sup>2+</sup>		0.003	0.000	0.007	0.006	0.002	0.004	0.004	0.012	0.005	0.005	0.009	0.002
Ni <sup>2+</sup>	0.003	0.004	0.022	0.007	0.002		0.001	0.011	0.002	0.002		0.003	0.005
Zn <sup>2+</sup>	0.055	0.011	0.009	0.036	0.019	0.012	0.039	0.032		0.035		0.059	
V <sup>3+</sup>	0.003	0.008	0.008	0.008	0.012	0.007	0.001	0.013	0.006	0.015	0.009	0.003	0.003
#Cr	76.41	96.46	97.00	75.05	89.92	100.00	78.41	97.06	97.87	90.52	100.00	78.81	88.67
#Mg	8.29	2.64	1.72	9.08	10.31	8.57	11.92	3.95	0.16	2.91	0.83	4.87	0.72
#Fe	3.86	34.14	89.53	3.83	18.82	90.56	3.26	32.02	93.56	22.41	92.97	12.08	93.27

магматических хромшпинелидов, вызвавшую нарушение внутренней структуры, перераспределение химических элементов в зернах и смещение валового состава в область феррихромитов и магнетитов.

### III группа шпинелидов

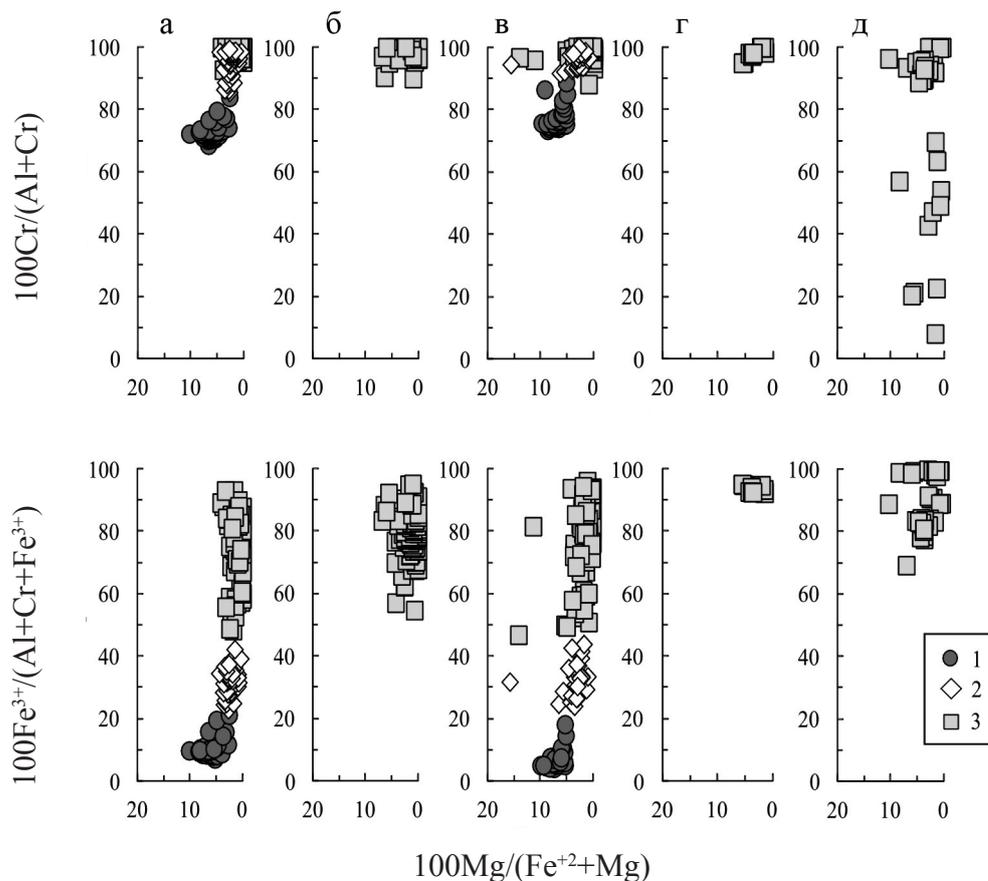
Менее многочисленная популяция шпинелидов выявлена в коматиитах Совдозерской, Паласельгинской и Костомукшской структур. Она характеризуется широким распространением идиоморфных зерен шпинелидов размером от 20 до 150 мкм, которые имеют более однородное строение и отличаются общим низким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В зернах выделяются (табл. 3): 1. Центр, сложенный хроммагнетитом следующего состава (мас. %): Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11.80–30.54, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0–0.37, FeO – 64.83–85.95, MgO – 0.06–0.70, ZnO – 0.02–0.87, MnO – 0.02–1.91, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.04–0.61, TiO<sub>2</sub> – 0–0.30. 2. Край, сформированный магнетитом, со следующими характеристиками (мас. %): Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.04–14.48, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0–0.52, FeO –

77.72–94.90, MgO – 0–1.20, ZnO – 0–0.87, MnO – 0–0.91, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0–0.56, TiO<sub>2</sub> – 0–0.34.

Для III группы шпинелидов геохимическая зональность проявлена лишь в контрастных распределениях Fe и Cr (рис. 6, 7).

На классификационной диаграмме Н.В. Павлова фигуративные точки III группы шпинелидов изучаемых структур формируют тренды, совпадающие с эволюцией минералов в ходе метаморфических преобразования (см. рис. 3а–в, д). Данная группа акцессорных зерен формировалась на пике метаморфической перекристаллизации пород, повышенные содержания хрома в магнетитах могут свидетельствовать о его выносе из первичных хромитов или силикатных минералов.

Изучение кумулятивных линз коматиитов Хизоваарской структуры показало, что шпинелиды в породах представлены раздробленными, фрагментированными крупными зернами (до 150 мкм), имеющими участки деформации и растворения могут быть классифицированы как хроммагнетит-магнетиты. Важно отметить, что для данных минеральных фаз



**Рис. 4.** Диаграммы  $100\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  и  $100\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  Ирвайна [48].

а – Совдозерская структура, б – Паласельгинская структура, в – Костомукшская структура, г – Полмос-Поросозерская структура, д – Хизоваарская структура. Условные обозначения: 1 – реликтовые ядра зерен (I группа); 2 – кайма ядер (I группа), центр зерен (II группа); 3 – внешняя магнетитовая оторочка зерен (I–II группы) и составы шпинелидов III–IV группы.

**Fig. 4.**  $100\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  and  $100\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+}) - 100\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  diagrams of Irvine [48].

а – Sovdozero, б – Palaselga, в – Kostomuksha, г – Polmos-Porosozero, д – Hizovaara. Legend: 1 – relict cores (I group); 2 – rims of the cores (I group), grain centre (II group); 3 – magnetite outer rim (I–II group) and compositions of spinels of III–IV groups.

характерна обратная геохимическая зональность, содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в центральных частях зерен составляет 10.07–10.43 мас. % и постепенно увеличивается к краям зерен до 11.34–18.41 мас. %. (табл. 4). Морфология зерен, их плохая сохранность не позволяют предполагать возникновение обратной зональности за счет реакционных взаимодействий шпинели с новыми порциями внедряющегося обогащенного Cr коматиитового расплава, а, скорее всего, отражает перераспределение хрома между силикатными фазами и магнетитами в ходе многоэтапного метаморфизма.

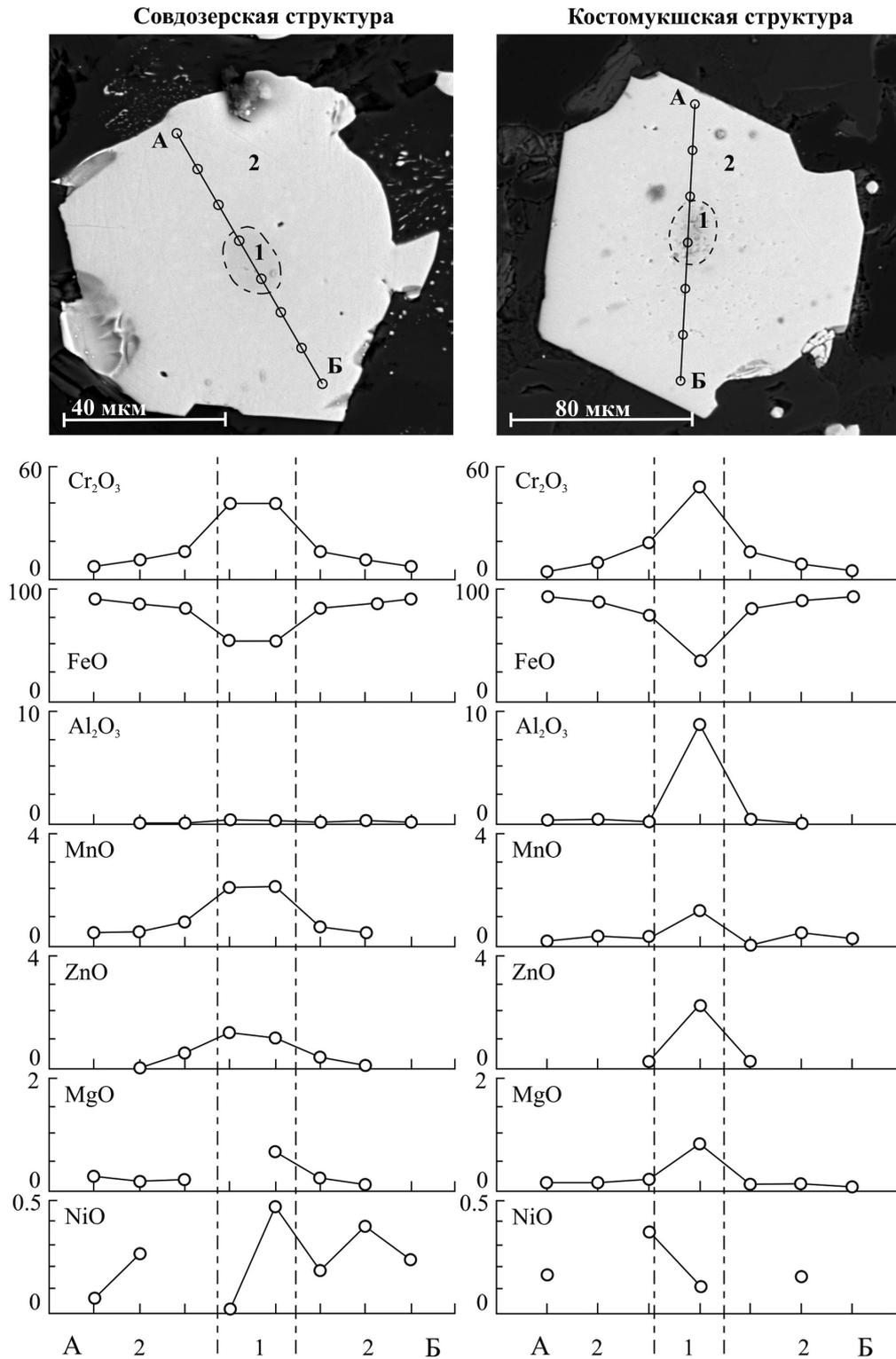
#### IV группа шпинелидов

Наиболее широко в коматиитах всех изучаемых структур (Совдозерская, Паласельгинская, Костомукшская, Хизоваарская, Полмос-Поросозерская) представлены мелкие (1–30 мкм) пылевидные иди-

оморфные кристаллы магнетита поздней генерации расположенные, как правило, по краям серпентин-тремолитовых “оливиновых псевдоморфоз” и хаотично по всей породе. Зерна имеют слабо проявленную геохимическую неоднородность, выраженную в небольшом снижении содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от центра зерна (максимальное содержание – 10.94 мас. %) к краевым частям кристаллов при высоких концентрациях FeO и низких содержаниях прочих окислов (табл. 5). Данная группа шпинелидов представлена магнетитами, развивалась по силикатным минералам (оливину, пироксену), что отразилось в морфологии зерен – их пылевидном выделении по границам псевдоморфоз.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное изучение шпинелидов в мезоархейских коматиитах AUDK-типа из ключевых



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические изображения зерен шпинелидов II группы, выявленных в мезоархейских коматиитах Совдозерской и Костомукшской структур и вариация химического состава зерен по профилям А–Б.

1 – центральная часть зерна, 2 – внешняя магнетитовая оторочка зерен. Использован детектор рассеянных электронов (BSE).

**Fig. 5.** Back-scattered electron image of Cr-spinel grains from II group identified in mezoarchean komatiites of Sovdozero and Kostomuksha, and quantitative microprobe profiles along the line shown on BSE image A–B.

1 – grain centre, 2 – magnetite outer rim.

**Таблица 3.** Химический состав шпинелидов из мезоархейских коматиитов Совдозерской, Паласельгинской и Костомукшской структур (III группа)**Table 3.** Composition of spinels in mezoarchean komatiites of Sovdozero, Palaselga and Kostomuksha (III group)

Структура Тип	Совдозерская структура				Паласельгинская структура				Костомукшская структура			
	III группа				III группа				III группа			
Участок зерна	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ
SiO <sub>2</sub>	0.38	0.16	0.15	0.49	0.10	0.42		0.20	0.28		0.21	0.44
TiO <sub>2</sub>	0.21		0.22	0.05	0.03	0.08	0.30	0.29	0.17	0.03	0.18	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.01	0.13		0.12	0.14	0.34	0.06	0.32			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.32	7.04	15.76	6.62	17.79	11.02	30.54	13.58	17.89	5.66	18.90	4.59
FeO	80.38	91.23	81.79	90.88	78.85	86.58	64.83	84.37	78.62	91.71	79.05	93.16
MnO	0.83	0.37	0.57	0.42	0.82	0.21	1.91	0.71	0.48	0.25	0.43	
MgO	0.24	0.15	0.18	0.29	0.06	0.08	0.12		0.65	0.34	0.41	0.04
CaO	0.03		0.07	0.18	0.05	0.13	0.09	0.18	0.02	0.07	0.07	0.08
NiO			0.05	0.19	0.24	0.56	0.60	0.04	0.05	0.37		0.22
ZnO	0.56	0.36	0.40	0.05	0.65	0.21	0.87	0.42	0.39	0.26	0.22	0.14
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.44	0.04	0.28	0.25	0.17	0.15	0.12	0.54	0.36	0.11	0.53
Сумма	99.78	99.76	99.36	99.44	98.97	99.61	99.75	99.96	99.42	99.03	99.59	99.24
Si <sup>4+</sup>	0.014	0.006	0.006	0.018	0.004	0.015		0.007	0.010		0.008	0.016
Ti <sup>4+</sup>	0.006		0.006	0.001	0.001	0.002	0.008	0.008	0.005	0.001	0.005	0.001
Al <sup>3+</sup>	0.015	0.000	0.005		0.005	0.006	0.014	0.003	0.014			
Cr <sup>3+</sup>	0.467	0.201	0.453	0.189	0.515	0.315	0.882	0.388	0.512	0.162	0.542	0.131
Fe <sup>3+</sup>	1.466	1.775	1.517	1.765	1.464	1.639	1.082	1.576	1.429	1.826	1.430	1.819
Fe <sup>2+</sup>	0.965	0.977	0.969	0.976	0.949	0.979	0.898	0.974	0.952	0.954	0.968	1.001
Mn <sup>2+</sup>	0.025	0.011	0.017	0.013	0.025	0.007	0.059	0.022	0.015	0.008	0.013	
Mg <sup>2+</sup>	0.013	0.008	0.010	0.016	0.003	0.005	0.006		0.035	0.018	0.022	0.002
Ca <sup>2+</sup>	0.001		0.003	0.007	0.002	0.005	0.004	0.007	0.001	0.003	0.003	0.003
Ni <sup>2+</sup>			0.001	0.006	0.007	0.016	0.018	0.001	0.001	0.011		0.006
Zn <sup>2+</sup>	0.015	0.010	0.011	0.001	0.018	0.006	0.023	0.011	0.010	0.007	0.006	0.004
V <sup>3+</sup>	0.014	0.013	0.001	0.008	0.007	0.005	0.004	0.003	0.016	0.010	0.003	0.015
#Cr	96.92	99.77	98.82	100.00	99.02	98.12	98.38	99.32	97.39	100.00	100.00	100.00
#Mg	1.33	0.80	1.02	1.60	0.34	0.46	0.70	0.00	3.54	1.89	2.25	0.23
#Fe	75.27	89.81	76.80	90.33	73.79	83.61	54.69	80.14	73.09	91.84	72.51	93.26

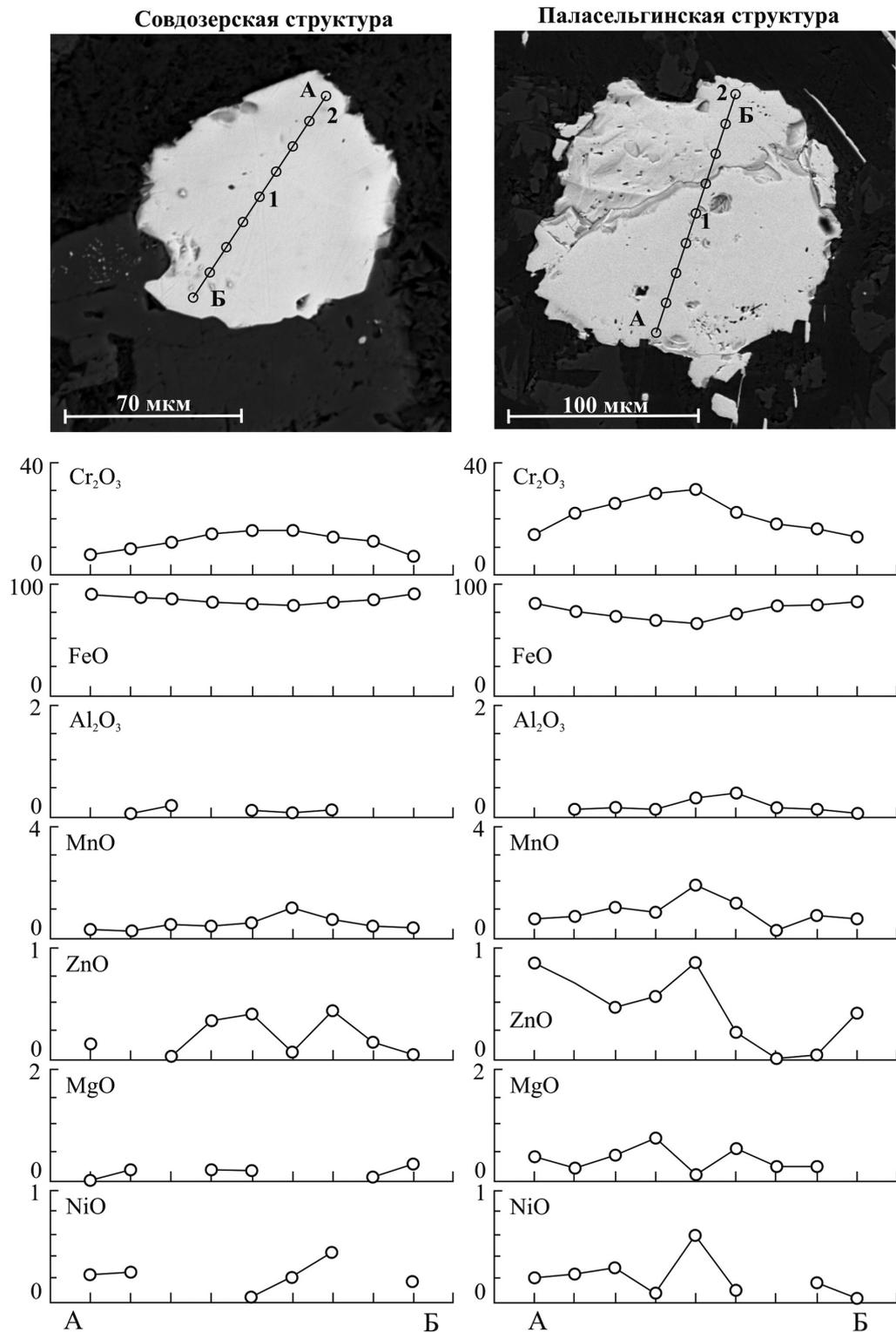
структур Фенноскандинавского щита показало, что в ходе метаморфических преобразованиях пород в условиях зеленосланцевой–эпидот-амфиболитовой фации в интервале давлений <4–5 кбар и температурах <450–500°C могут сохраняться реликты первично-магматических акцессорных хромитов. В случае, если метаморфические изменения происходят в условиях более высоких температур и давлений (амфиболитовая фация) нами отмечается полная перекристаллизация акцессорных минералов группы шпинели.

Поиск реликтов первично-магматических хромитов, как показало исследование, может основываться, прежде всего, на изучении типоморфных особенностей акцессорных фаз. Так, реликты первично-магматических акцессорных фаз (I группа шпинелидов) чаще всего сохраняются в крупных, идиоморфных (размером до 3 мм) кристаллах, имеющих трещиноватое строение и частично корродированные каймы. Реакционные метаморфи-

ческие процессы приводят к постепенному изменению химического состава минералов (при этом позволяют сохраниться реликтовым ядрам), вызывая формирование зональных структур зерен, диагностируемых СЭМ и лазерно-микроскопическими методами.

Реликты первично-магматических шпинелидов, установленные только в коматиитах Совдозерской и Костомукшской структур Фенноскандинавского щита, имеют близкие химические составы. Шпинели относятся к ряду хромитов–ферриалюмохромитов и характеризуются максимальными концентрациями (мас. %): Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 43.31–51.61, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7.66–13.64 и минимальным содержанием FeO – 31.47–39.53.

Для хромитов коэффициенты #Cr = 100 Cr/(Al + Cr) варьируют от 70 до 79, #Mg = 100 Mg/(Fe<sup>2+</sup> + Mg) имеет максимальные значения от 6 до 11, #Fe = 100 Fe<sup>3+</sup>/(Cr + Al + Fe<sup>3+</sup>) не превышает 10, что позволяет по данным параметрам четко идентифицировать первичные реликтовые зерна.

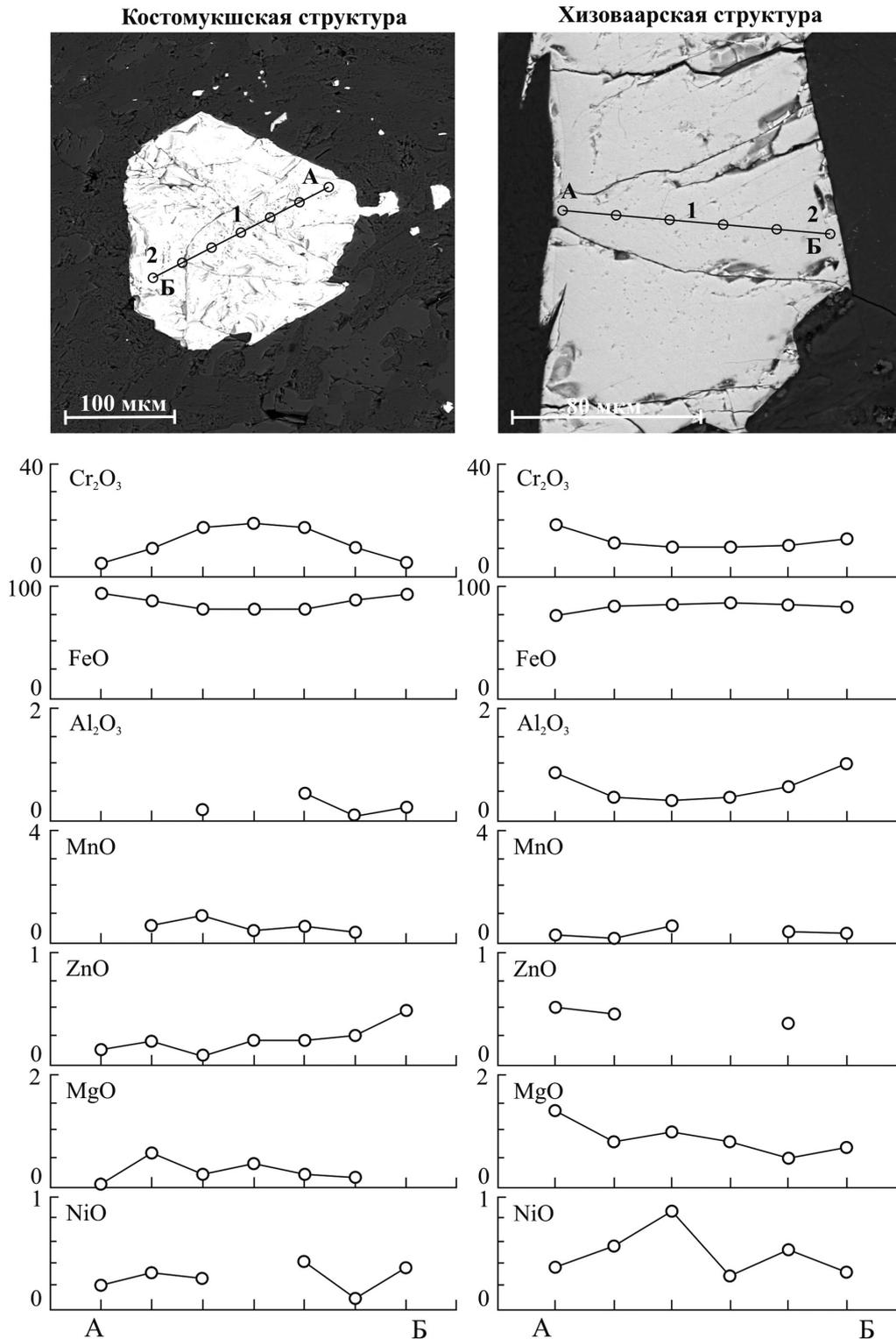


**Рис. 6.** Электронно-микроскопические изображения зерен шпинелидов III группы, выявленных в мезоархейских коматиитах Совдозерской и Паласельгинской структур, и вариация химического состава зерен по профилям А–Б.

1 – центр зерна, 2 – край зерна. Использован детектор рассеянных электронов BSE.

**Fig. 6.** Back-scattered electron image of Cr-spinel grains from III group identified in Mezoarhean komatiites of Sovdozero and Palaselga and quantitative microprobe profiles along the line shown on BSE image A–B.

1 – grain centre, 2 – grain edge.



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические изображения зерен шпинелидов III группы, выявленных в мезоархейских коматиитах Костомукшской и Хизоваарской структур, и вариация химического состава зерен по профилям А-Б.

1 – центр зерна, 2 – край зерна. Использован детектор рассеянных электронов BSE.

**Fig. 7.** Back-scattered electron image of Cr-spinel grains from III group identified in mezoarhean komatiites of Kostomuksha and Hizovaara and quantitative microprobe profiles along the line shown on BSE image A-B.

1 – grain centre, 2 – grain edge.

**Таблица 4.** Химический состав шпинелидов из мезоархейских коматиитов Хизоваарской структуры (III группа)

**Table 4.** Composition of spinels in mesoarchean komatiites of Hizovaara (III group)

Структура Тип	Хизоваарская структура			
	III группа			
Участок зерна	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ
SiO <sub>2</sub>	0.29	0.34	0.17	0.20
TiO <sub>2</sub>	1.00	2.05	1.24	1.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.85	0.32	0.39
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.43	18.41	10.07	13.38
FeO	83.73	73.68	85.30	81.32
MnO	0.60	0.28	0.44	0.03
MgO	0.98	1.36	0.81	0.71
CaO			0.05	0.13
NiO	0.87	0.37	0.29	0.74
ZnO		0.51	0.25	0.20
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.15	1.25	0.88	0.82
Сумма	99.40	99.10	99.81	99.63
Si <sup>4+</sup>	0.010	0.012	0.006	0.007
Ti <sup>4+</sup>	0.027	0.056	0.033	0.046
Al <sup>3+</sup>	0.015	0.036	0.013	0.016
Cr <sup>3+</sup>	0.297	0.526	0.286	0.382
Fe <sup>3+</sup>	1.580	1.265	1.596	1.471
Fe <sup>2+</sup>	0.941	0.962	0.966	0.983
Mn <sup>2+</sup>	0.018	0.008	0.013	0.001
Mg <sup>2+</sup>	0.053	0.073	0.043	0.038
Ca <sup>2+</sup>			0.002	0.005
Ni <sup>2+</sup>	0.025	0.011	0.008	0.022
Zn <sup>2+</sup>		0.014	0.007	0.005
V <sup>3+</sup>	0.033	0.036	0.025	0.024
#Cr	95.16	93.53	95.51	95.88
#Mg	5.31	7.06	4.30	3.72
#Fe	83.51	69.23	84.21	78.70

Средние величины  $\#Cr = 100Cr/(Al + Cr)$  в первичных хромитах мезоархейских коматиитов Фенноскандинавского щита сопоставимы с характеристикой акцессорных хромитов из коматиитов (AUDK-типа) архейских зеленокаменных поясов мира [32], близки мафитовым вулканитам офиолитовых ассоциаций [38], однако при этом характеризуются более низким коэффициентом  $\#Mg$  [32].

По соотношениям:  $6 < Al_2O_3 < 13$ ,  $2 < Fe^{2+}/Fe^{3+} < 11$  и  $TiO_2 < 0.8$  первично-магматические хромиты Совдозерской и Костомукшской структур коррелируют с составами хромитов из перидотитов супрасубдукционных зон (PSSZ) и островных дуг (ARC) [51], однако они несколько различаются между собой по концентрации  $TiO_2$  (хромиты Совдозерской структуры  $TiO_2 < 0.8$  мас. %, Костомукшской структуры  $< 0.51$  мас. %).

Важно отметить, что содержание  $Al_2O_3$  в первично-магматических хромитах из коматиитов

Al-недеплементированного типа (AUDK) рассматриваемых структур Фенноскандинавского щита выше максимальных наблюдаемых концентраций глинозема в хромитах коматиитов Al-деплементированного типа (ADK) из зеленокаменных поясов Барбертон (ЮАР), Форрестания (3. Австралия), что, несомненно, отражает специфику состава первичных расплавов коматиитов AUDK и ADK типов [32].

Выявленные в ходе исследования зерна шпинелидов (относимые к II и III группам и варьирующие по составу от феррихромитов до магнетитов) формировались на основном этапе метаморфической перекристаллизации первичных акцессорных хромитов. Процесс сопровождался выносом из шпинелидов Cr, Al, Mn, Zn, Mg в силикатную систему и обогащением Fe краевых частей зерен, что происходило при умеренных температурах. Данные преобразования, на наш взгляд, не оказывают влияния на изменение морфологии зерен (первичного габитуса и размера).

Формирование IV группы шпинелидов – поздних магнетитов – происходило на стадии метаморфического разложения силикатных минеральных фаз (оливина, пироксена) с образованием псевдоморфоз серпентин-тремолит-магнетитового состава (с выделением пылевидного магнетита по границам псевдоморфоз). Оценка температурных условий кристаллизации данных фаз по магнетит-ильменитовому термометру [59] дает интервал значений 380–410°C (Совдозерская структура), что соответствует температурному режиму метаморфических преобразований коматиитовых комплексов. Данная группа шпинелидов отличается низкими концентрациями  $Cr_2O_3$  (вероятным источником которого являлись силикатные минералы) и следующими коэффициентами:  $\#Cr$  варьирует от 95 до 100,  $\#Mg$  – от 0.5 до 4,  $\#Fe$  – от 83 до 96.

Важным аспектом изучения первично-магматических акцессорных хромитов является определение концентрации в них примесных компонентов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ). В ходе исследования использовался СЭМ VEGA II LSH с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350, не позволяющий качественно определять микроконцентрации данных фаз. Однако проведение измерений в режиме увеличенного до 300 с набора спектра в точках анализа показало, что в ядрах первично-магматических хромитов, из коматиитов Совдозерской и Костомукшской структур, диагностируются высокие содержания ЭИПГ (Os, Ir, Ru – до 100 мг/т) и ЭППГ (Pt и Pd – до 200 мг/т). Данное наблюдение согласуется с высокими значениями коэффициентов разделения хромит–расплав для ЭПГ:  $Kd_{(Os, Ir)}$  (хромит–расплав)  $> 8$  и  $Kd_{(Ru)}$  (хромит–расплав)  $> 79$  [57].

Величины концентраций ZnO и MnO в акцессорных хромитах многими исследователями используются в качестве индикаторов геодинамиче-

**Таблица 5.** Химический состав шпинелидов из мезоархейских коматиитов Совдозерской, Паласельгинской, Костомукшской, Полмос-Поросозерской, Хизоваарской структур (IV группа)**Table 5.** Composition of spinels in mezoarchean komatiites of Sovdozero, Palaselga, Kostomuksha, Polmos-Porosozero and Hizovaara (IV group)

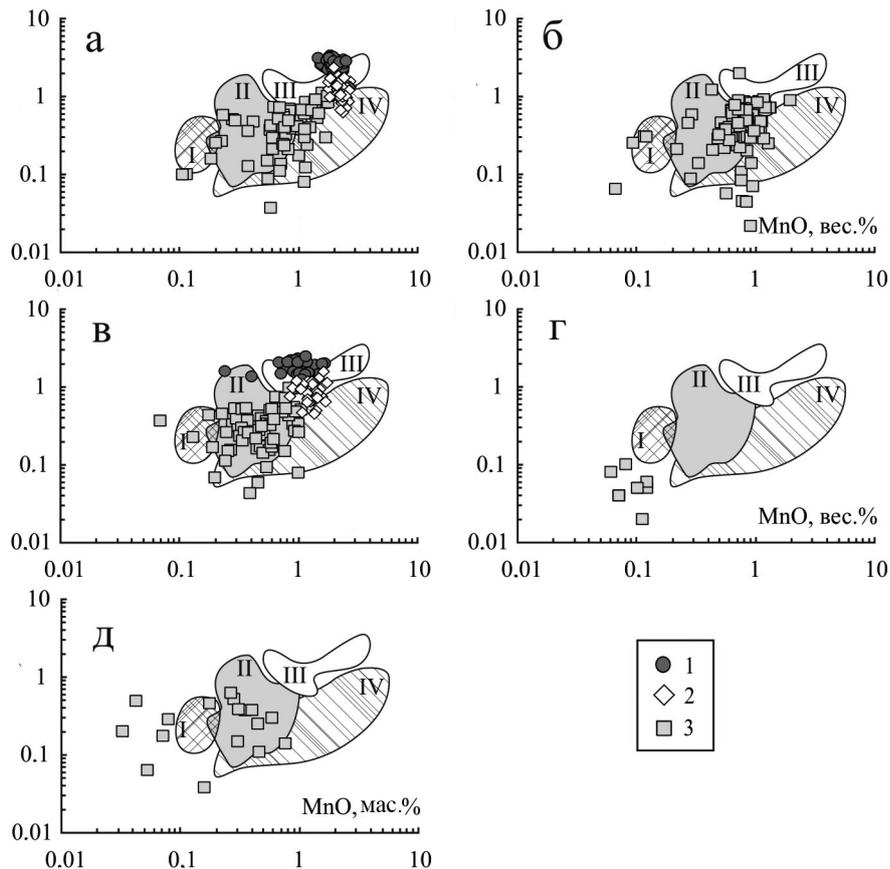
Структура	Совдозерская структура		Паласельгинская структура		Костомукшская структура		Хизоваарская структура		Полмос-Поросозерская структура	
Тип	IV тип									
Участок зерна	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ	ЦЗ	КЗ
SiO <sub>2</sub>	0.31		0.24	0.14	0.03	0.46			0.02	1.25
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.02		0.04	0.04		0.09	0.07	0.13	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.04	0.29	0.12	0.06		0.11	0.11		0.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.72	4.74	10.94	5.05	3.06	2.86	3.21	3.12	7.49	7.19
FeO	87.58	93.21	85.87	93.16	94.89	95.26	87.86	89.73	90.48	87.69
MnO	0.48	0.15	0.76	0.23	0.25	0.06	0.12	0.12	0.01	0.25
MgO	0.48	0.38	0.69	0.12	0.09	0.27	0.91	0.97	0.07	2.03
CaO	0.11	0.05	0.22	0.09	0.04	0.10				0.05
NiO	0.23	0.07		0.10			0.54	0.57	0.22	0.32
ZnO	0.22	0.44	0.05			0.04	0.06			
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.32	0.00	0.09	0.36	0.30	0.16	0.14	1.04	0.86
Сумма	99.44	99.43	99.04	99.13	98.83	99.34	93.06	94.83	99.46	100.00
Si <sup>4+</sup>	0.011		0.009	0.005	0.001	0.016			0.001	0.044
Ti <sup>4+</sup>	0.001	0.001		0.001	0.001		0.003	0.002	0.004	0.004
Al <sup>3+</sup>		0.002	0.012	0.005	0.002		0.005	0.005		0.008
Cr <sup>3+</sup>	0.277	0.135	0.313	0.145	0.088	0.081	0.097	0.093	0.214	0.201
Fe <sup>3+</sup>	1.690	1.853	1.658	1.835	1.894	1.877	1.888	1.894	1.747	1.670
Fe <sup>2+</sup>	0.955	0.960	0.939	0.986	0.988	0.995	0.928	0.927	0.994	0.923
Mn <sup>2+</sup>	0.015	0.005	0.023	0.007	0.008	0.002	0.004	0.004	0.000	0.008
Mg <sup>2+</sup>	0.026	0.020	0.037	0.007	0.005	0.015	0.052	0.054	0.004	0.107
Ca <sup>2+</sup>	0.004	0.002	0.009	0.003	0.002	0.004				0.002
Ni <sup>2+</sup>	0.007	0.002		0.003			0.017	0.017	0.006	0.009
Zn <sup>2+</sup>	0.006	0.012	0.001			0.001	0.002			
V <sup>3+</sup>	0.008	0.009	0.000	0.003	0.011	0.009	0.005	0.004	0.030	0.024
#Cr	100.00	98.87	96.21	96.70	97.24	100.00	95.14	95.01	96.21	96.70
#Mg	2.62	2.08	3.79	0.66	0.50	1.44	5.30	5.54	3.79	0.66
#Fe	85.90	93.12	83.61	92.47	95.44	95.84	94.86	95.10	83.61	92.47

ских условий формирования пород (рис. 8) [37]. Проведенные нами анализ поведения ZnO и MnO в первично-магматических реликтах и поздних метаморфических типах шпинелидов показал, что данные элементы испытывают значительное перераспределение как в реликтовых зернах, так и поздних каймах (включая III и IV группу шпинелидов).

На двухкомпонентной диаграмме MnO–ZnO (мас. %) фигуративные точки ядер первично магматических хромитов (I группа – Совдозерская, Костомукшская структуры) попадают в поля типичных хромитов из коматиитов зеленокаменных поясов Австралии (AUDK-тип) и Южной Африки (ADK-тип) (см. рис. 8а, в) [37]. Положение фигуративных точек метаморфически преобразованных и вторичных шпинелидов (II–IV группы) (см. рис. 8а–д) перекрывают большинство полей в данной системе, что от-

ражает лишь подвижность данных компонентов. Профильное СЭМ-изучение реликтов первично-магматических шпинелидов показало, что Zn является чувствительным индикатором процессов вторичного изменения хромитов, что позволяет использовать его в качестве химического маркера при выборе максимально сохраненных реликтовых зерен для прецизионного геохимического изучения.

Отдельное внимание заслуживает распределение никеля в шпинелидах. В ядрах первично-магматических зерен хромит-субферрихромит-алюмохромита содержание NiO значительно варьирует, не превышая 0.47 мас. % (3700 г/т). Учитывая, что  $Kd_{(Ni)}$  (хромит–расплав) = 53 [16], можно предполагать максимальную концентрация Ni в расплаве на уровне 60–70 г/т, в то время как коматииты, в которых изучались аксессуарные фазы, содер-



**Рис. 8.** Диаграммы ZnO–MnO для хромшпинелидов мезоархейских коматиитов.

Изучаемые зеленокаменные структуры: а – Совдозерская; б – Паласельгинская; в – Костомукшская; г – Полмос-Поросозерская; д – Хизоваарская. Поля I–IV – состав хромшпинелидов: Кемприсайского массива (I), интрузии Джинчуан [37] (II), коматиитов AUDK-типа (Австралия) и ADK-типа (Ю. Африка) (III), безрудной интрузии Зангбугтай [37] (IV). 1 – реликтовые ядра зерен (I группа); 2 – кайма ядер (I группа), центр зерен (II группа); 3 – внешняя магнетитовая оторочка зерен (I–II группа) и составы шпинелидов III–IV группы.

**Fig. 8.** ZnO–MnO diagram of Cr-spinel in mezoarchean komatiites.

Investigated greenstone formation: а – Sovdozero; б – Palaselga; в – Kostomuksha; г – Polmos-Porosozero; д – Hizovaara. Countours (I–IV) show the composition of Cr-spinel of Kemprisay complex (I), Jinchuan intrusion [37] (II), AUDK-type komatiites (Australia) and ADK-type (S. Africa) (III), barren intrusion Zangbutay [37] (IV). 1 – relict cores (I group); 2 – rims of the cores (I group), grain centre (II group); 3 – magnetite outer rim (I–II group) and compositions of spinels of III–IV groups.

жат Ni от 600 до 2730 г/т. Данное наблюдение может отражать эффект кристаллизации хромита из обедненного Ni расплава (за счет кристаллизации оливина, в решетку которого входит Ni). Вместе с тем важно отметить, что вторичные хроммагнетит-магнетитовые зерна также характеризуются повышенными концентрациями NiO, что уже является результатом серпентинизации Ni-обогащенных оливинов и перераспределения никеля между силикатными (оливины и пироксены) и магнетитовыми фазами в ходе метаморфических реакций [35].

Отмеченные anomalно высокие содержания Ni и ЭПГ в первично-магматических хромитах, несомненно, требуют дальнейшего изучения и проведения прецизионного локального геохимического

по опробования шпинелидов методом LA-ICP-MS, что и запланировано сделать на следующем этапе исследований.

В контексте данной работы нас интересовала возможность использования данных по геохимии первично-магматических акцессорных шпинелидов для реконструкции термодинамических параметров кристаллизации коматиитовых расплавов в мезоархее Фенноскандинавского щита.

Использование программного комплекса Petrolog 3.1 [39, 40] позволило получить модельные температуры кристаллизации хромитов в коматиитовых расплавах. Для шпинелидов I группы из Совдозерской и Костомукшской структур получены близкие значения температур кристаллизации – 1371–

1472°C (Совдозерская структура) и 1310–1450°C (Костомукшская структура).

Для контроля расчетных значений температур кристаллизации проведен термический анализ монофракций шпинели, выделенных из коматиитов Совдозерской структуры. Монофракции включали в себя концентрат шпинелидов, разделенный после магнитной сепарации на две фракции: М-1 – фракция с высоким содержанием Сг и минимальным содержанием магнетита (близка к составу первичномагматической шпинели) и М-2 – с высоким содержанием Сг и повышенным содержанием магнетита (метаморфически измененная шпинель). Анализ выполнялся в атмосферных условиях по схеме плавление–кристаллизация в интервале температур

от 20 до 1550°C с шагом нагрева 5°C/мин, навеска концентрата составляла 10 мгм.

Установлено, что на кривых нагревания ДСК образцов М-1 и М-2 наблюдался эндотермический эффект при температурах 1369°C (М-1) и 1365°C (М-2), что соответствует процессу плавления хромшпинелидов (рис. 9). Потери массы в этом температурном интервале составили 2.2 (М-1) и 3.2% (М-2) соответственно. Для образца М-1 наблюдается экзотермический эффект в диапазоне температур 800–900°C, соответствующий процессам окисления двухвалентного железа в хромите [27]. На кривых охлаждения ДСК присутствуют экзотермические пики с максимумами при температуре 1335 (М-1) и 1327°C (М-2), соответствующие температурам кристаллизации шпинели.

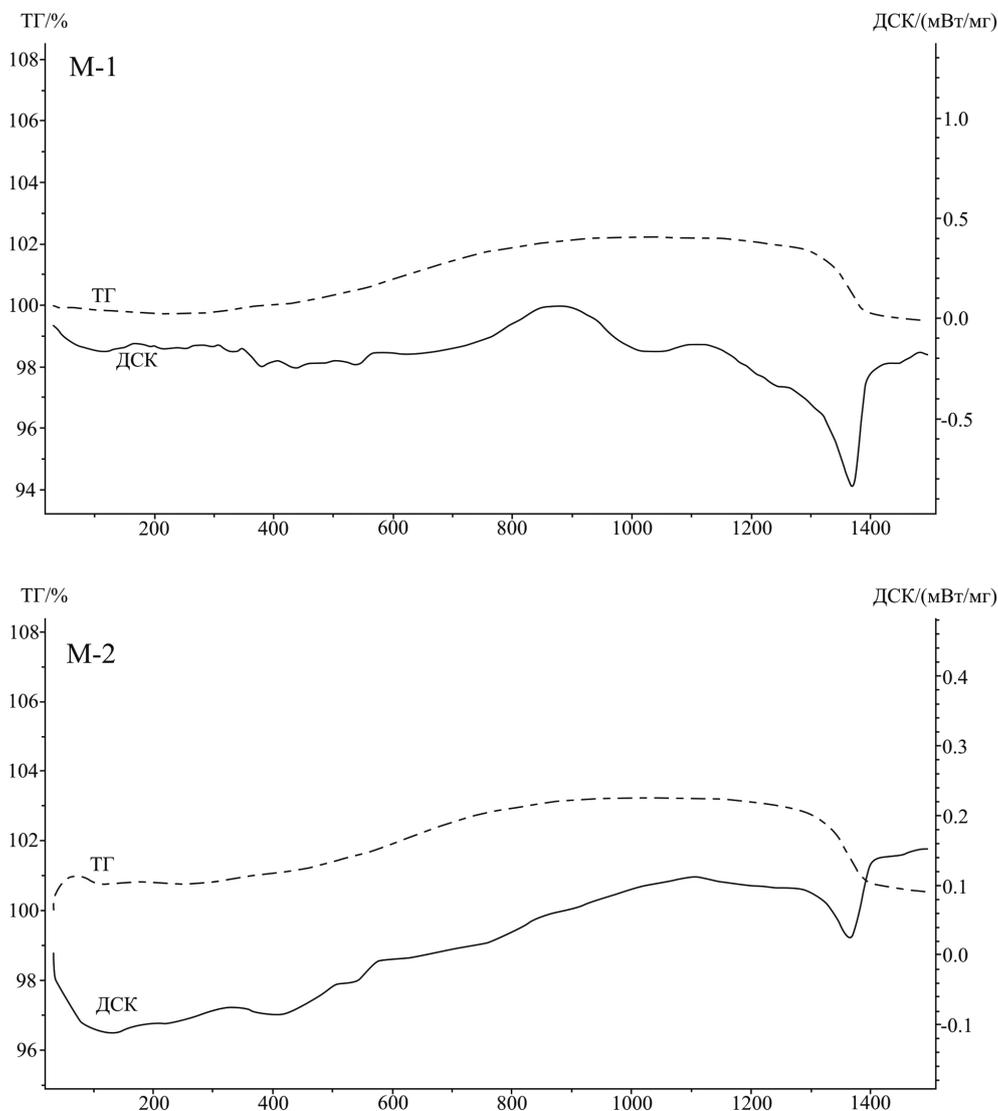


Рис. 9. Термограммы для монофракций (М-1, М-2) шпинелидов Совдозерской структуры.

Fig. 9. Thermograms of single fractions (M-1, M-2) of spinels from Sovdozero.

С учетом гистерезиса выполненный эксперимент позволяет оценить реальные температуры кристаллизации первично-магматических хромитов на уровне 1340–1370°C, что коррелирует с расчетными значениями. Дополнительно в ходе моделирования определена последовательность кристаллизации минеральных фаз в коматиитовом расплаве. Установлено, что выделению хромита в коматиитовом расплаве **AUDK-типа предшествует кристаллизация оливина** ( $\text{Fo}_{90-94}$ ) начинающаяся при температурах 1730–1560°C, что согласуется с результатами экспериментальных работ [43, 45, 64].

Проведенная ранее оценка  $P$ - $T$  параметров излияния ( $T_{\text{liq}}$ ) высокомагнезиальных расплавов, базирующаяся на интерпретации химического состава зон закали вулканитов [22] позволила определить температуры ликвидуса мезоархейских коматиитов Фенноскандинавского щита, которые варьировали от 1600 до 1540°C (Совдозерская, Паласельгинская структуры) и от 1560 до 1500°C (Костомукшская, Полмос-Поросозерская структуры). В ходе извержения коматиитовых расплавов в течение длительного временного интервала (на стадии подъема магмы на дневную поверхность и излиянии) основной минеральной фазой, контролирующей эволюцию расплава, являлся оливин, а после существенного охлаждения расплава (на 200–250°C) к кристаллизации добавлялся алюмохромит и далее пироксен.

Таким образом, на примере изучения реликтов акцессорных шпинелидов в мезоархейских коматиитовых комплексах Фенноскандинавского щита показано, что геохимия первично-магматических шпинелидов является важным источником дополнительной информации о процессах магмогенеза первичных расплавов, позволяет оценить температурные режимы кристаллизации пород и первичный потенциал материнских расплавов на рудные компоненты (Ni, ЭПГ).

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что в мезоархейских коматиитах **AUDK-типа Фенноскандинавского щита** (сформированных в интервале от 3.0 до 2.8 млрд лет) сохраняются акцессорные шпинелиды хромит-алюмохромитового типа в виде реликтовых ядер в крупных зернах магнетит-хроммагнетита в центральных зонах дифференцированных лавовых потоков. В случае, если метаморфические преобразования пород проходят в условиях выше эпидот-амфиболитовой фации (в интервале давлений  $\geq 5$  кбар и температурах  $\geq 450^\circ\text{C}$ ), реликты первично-магматических акцессорных хромитов полностью замещаются.

СЭМ-изучение шпинелидов в коматиитах позволило установить сосуществование нескольких их генераций, характеризующихся контрастным химическим составом. При этом химическая характери-

стика первично-магматических и поздних метаморфических фаз шпинели в мезоархейских коматиитах различных структур Фенноскандинавского щита во многом подобна, что является следствием близких условий магмогенерации коматиитовых расплавов **AUDK-типа и подобных режимов поздних региональных метаморфических преобразований.**

Реликтовые фрагменты зерен хромитов-субферриалюмохромитов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 43.31–51.61 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7.66–13.64 мас. %,  $\#\text{Cr}$  – 70–79,  $\#\text{Mg}$  – от 6 до 11,  $\#\text{Fe}$  –  $<10$ ) являлись равновесными первично-магматическими минеральными фазами в коматиитовых расплавах и кристаллизовались в интервале температур 1340–1370°C. Выявленная геохимическая зональность в них является результатом равновесной кристаллизации коматиитового расплава с постепенным понижением температуры приводящим к образованию твердых растворов алюмохромит-субферриалюмохромит. Геохимическая специфика первичных реликтов хромит-субферриалюмохромитов, выраженная в широких вариациях концентраций **Cr** и **Al**, **при постоянном  $\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  отношении, может отражать низкую фугитивность кислорода** в процессе кристаллизации расплавов. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в первично-магматических хромитах отражает петрологический тип (AUDK или ADK) коматиитов. Установлено, что **Zn является чувствительным индикатором процессов вторичного изменения шпинелидов и может использоваться в качестве химического маркера при выборе максимально сохраненных реликтовых зерен для прецизионного геохимического изучения.**

Поздние генерации (**III и IV группы**) шпинелидов, представленные хроммагнетит-магнетитом кристаллизовались на заключительных, метаморфических стадиях перекристаллизации пород в интервале температур 380–410°C (по магнетит-ильменитовому термометру [59]), что соответствует температурному режиму метаморфических преобразований коматиитовых комплексов.

Отмеченные аномально высокие содержания Ni и ЭПГ в первично-магматических хромитах, несомненно, требуют дальнейшего изучения и проведения комплекса прецизионного локального геохимического лазерного опробования шпинелидов методом LA-ICP-MS, что и составит следующий этап исследований.

Авторы выражают благодарность д.г.-м.н. В.Н. Кожевникову за предоставление проб кумулятивных коматиитов Хизоваарской структуры и обсуждение результатов, д.г.-м.н. В.С. Куликову за ценные замечания и советы, к.г.-м.н. В.И. Кевличу за помощь в выделении монофракций хромитов, Г.С. Терновой за содействие в проведении термического анализа.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 13-05-00402А и 14-35-5019.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арестова Н.А., Чекулаев В.П., Матвеева Л.В., Кучеровский Г.А., Лепехина Е.Н., Сергеев С.А.* Новые данные о возрасте архейских пород Водлозерского домена (Балтийский щит) и их значение для геодинамических реконструкций // Докл. АН. 2012. Т. 442, № 1. С. 67–73.
2. *Володичев О.И., Кулешевич Л.В., Кузенко Т.И.* Эндогенные режимы метаморфизма в различных геодинамических обстановках докембрия Карелии: Рукописный научный отчет. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2002. 187 с.
3. *Вревский А.Б.* Петрология и геодинамические режимы развития архейской литосферы (на примере северо-восточной части Балтийского щита). Л.: Наука, 1989. 143 с.
4. *Вревский А.Б., Матреничев В.А., Ружьева М.С.* Петрология коматиитов Балтийского щита и изотопно-геохимическая эволюция их мантийных источников // Петрология. 2003. Т. 11, № 6. С. 587–617.
5. *Гирнис А.В.* Экспериментальный петрогенезис коматиитов и высокомагнезиальных базальтов. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1985. 18 с.
6. *Гирнис А.В.* Фазовые равновесия в мантии в связи с проблемой происхождения высокомагнезиальных магм.: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 1998. 410 с.
7. *Гирнис А.В., Рябчиков И.Д., Богатилов О.А.* Генезис коматиитов и коматиитовых базальтов. М.: Наука, 1987. 121 с.
8. *Глебовицкий В.А., Бушмин С.А.* Послемигматитовый метасоматоз. Л.: Наука, 1983. 215 с.
9. *Кожевников В.Н.* Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. 223 с.
10. *Кожевников В.Н.* Мезо-неоархейский Хизоваарский зеленокаменный комплекс в районе оз. Верхнее // Гранит-зеленокаменные системы архея и их поздние аналоги. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. С. 54–62.
11. Коматииты и высокомагнезиальные базальты раннего докембрия Балтийского щита. Л.: Наука, 1988. 192 с.
12. *Кудряшов Н.М.* Изотопный возраст пород архейского зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья // Рифтогенез, магматизм, металлогения докембрия. Корреляция геологических комплексов Фенноскандии: мат-лы Междунар. конф. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1999. С. 78–79.
13. *Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В.* Ветренный пояс: тектоно- и петротип палеопротерозоя юго-восточной Фенноскандии // Геология Карелии от архея до наших дней. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2011. С. 91–103.
14. *Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В.* О классификации ультраосновных-основных высокомагнезиальных вулканитов нормальной и низкой щелочности (новый взгляд на примере Фенноскандии) // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2012. № 15. С. 38–44.
15. Минералы: Справочник. Т. 2, вып. 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы / Под. ред. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, 1967. 676 с.
16. Некрасов И.Я., Горбачев И.С. К вопросу о генезисе базитовых рудно-силикатных магм // Проблемы физико-химической петрологии (состояние флюида и растворов, метасоматоз, рудообразование). Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 258–272.
17. *Павлов Н.В.* Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Тр. Ин-та геол. наук. Сер. Руд. месторожд. 1949. Вып. 103, № 3. 88 с.
18. *Перевозчиков Б.В., Плотников А.В., Макиев Т.Т.* Природа вариаций состава рудной и аксессуарной хромшпинели ультрабазитового массива Сыум-Кей (Полярный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: мат-лы Научн. чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 6. Пермь: ПГУ, 2004. С. 170–180.
19. *Рыбникова З.П., Светов С.А.* Геохимия аксессуарных хромитов из мезоархейских коматиитов Центральной Карелии (на примере Совдозерской структуры) // Тр. КарНЦ РАН. Сер. Геология докембрия. 2014. № 1. С. 158–166.
20. *Светов С.А.* Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 230 с.
21. *Светов С.А.* Древнейшие адакиты Фенноскандинавского щита / Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. 115 с.
22. *Светов С.А., Смолькин В.Ф.* Модельные РТ-условия генерации высокомагнезиальных магм докембрия Фенноскандинавского щита // Геохимия. 2003. Т. 41, № 8. С. 879–892.
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 о их генезисе // Докл. АН. 2003. Т. 393, № 4. С. 532–535.
24. *Светова А.И.* Архейский вулканизм Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1988. 148 с.
25. *Смолькин В.Ф.* Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб.: Наука, 1992. 272 с.
26. *Смолькин В.Ф., Борисова В.В., Светов С.А., Борисов А.Е.* Позднеархейские коматииты Урагубско-Титовской структуры, северо-запад Кольского региона // Петрология. 2000. Т. 8, № 2. С. 199–224.
27. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974. 398 с.
28. *Трофимов Н.Н., Голубев А.И.* Пудожгорское благороднометальное титаномagnetитовое месторождение. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. 123 с.
29. Шпинелиды мантийных пород / С.С. Мацюк, А.Н. Платонов, Э.В. Польшин и др. Отв. ред. В.И. Павлишин. Киев: Наук. думка, 1989. 212 с.
30. *Щипанский А.А.* Субдукционные и мантийноплюмовые процессы в геодинамике формирования архейских зеленокаменных поясов. М.: ЛКИ, 2008. 544 с.
31. *Arndt N.T.* Komatiites: a dirty window to the Archean mantle // Terra Cognita. 1986. V. 6. P. 59–66.
32. *Arndt N.T., Lesher C.M., Barnes S.-J.* Komatiite. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 467 p.
33. *Barnes S.-J.* Chromite in komatiites: I. Magmatic controls on crystallization and composition // J. Petrol. 1998. V. 39. P. 1689–1720.

34. *Barnes S.-J.* Chromite in komatiites: II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 387–409.
35. *Barnes S.-J., Kunilov V.Y.* Spinels and Mg-ilmenites from the Noril'sk-1 and Talnakh intrusions and other mafic rocks of the Siberian flood basalt province // *Econ. Geol.* 2000. V. 95. P. 1701–1717.
36. *Barnes S.-J., Roeder P.L.* The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 2279–2302.
37. *Barnes S.-J., Tang Z.* Chrome spinels from the Jinchuan Ni-Cu sulphide deposit, Gansu Province, People's Republic of China // *Econ. Geol.* 1999. V. 94. P. 343–356.
38. *Cameron W.E., Nisbet E.G.* Phanerozoic analogues of komatiitic basalts // *Komatiites*. N.T. Arndt, E.G. Nisbet (eds.). L.: George Allen & Unwin, 1982. P. 29–49.
39. *Danyushevsky L.V.* The effect of small amounts of H<sub>2</sub>O on crystallization of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // *J. Volcan. Geoth. Res.* 2001. V. 110, № 3–4. P. 265–280.
40. *Danyushevsky L.V., Plechov P.Yu.* Petrolog 3: Integrated software for modeling crystallization processes // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2011. V. 12, № 7.
41. *Herrington R.J., Evans D.M., Buchanan D.L.* Metallogenic aspects // M.J. DeWitt, L.D. Ashwal (eds.) // *Greenstone belts*. Oxford: Clarendon press, 1997. P. 177–219.
42. *Herzberg C.* Depth and degree of melting of komatiites // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. P. 4521–4540.
43. *Herzberg C.* Generation of plume magmas through time: an experimental perspective // *Chem. Geol.* 1995. V. 126. P. 1–16.
44. *Herzberg C.* Basalts as temperature probes of Earth's mantle // *Geol.* 2011. V. 39. P. 1179–1180.
45. *Herzberg C., O'Hara M.J.* Phase equilibrium constraints on the origin of basalts, picrites and komatiites // *Earth-Sci. Rev.* 1998. V. 44. P. 39–79.
46. *Hill R.E.T.* Komatiite volcanology, volcanological setting and primary geochemical properties of komatiite-associated nickel deposits // *Geochem.: Explor., Environ., Analysis*. 2001. V. 1. P. 365–381.
47. *Hill R.E.T., Gole M., Barnes S.-J.* Physical volcanology of komatiites, a field guide to the komatiites between Kalgoorli and Wiluna, Eastern Goldfields Province, Yilgarn block, Western Australia // *Excursion Guide Book 1*, Geol. Soc. of Australia, Western Australia division. Perth, 1987. 74 p.
48. *Irvine T.N.* Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part I: Theory // *Can. J. Earth Sci.* 1965. V. 2. P. 648–672.
49. *Isley A.E., Abbott D.H.* Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron-formation // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. P. 15461–15477.
50. *Isley A.E., Abbott D.H.* Implications of the temporal distribution of high Mg magmatism for mantle plume volcanism // *J. Geol.* 2002. V. 110. P. 141–158.
51. *Kamenetsky V.S., Crawford A.J., Meffre S.* Factors controlling chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. // *J. Petrol.* 2001. V. 4. P. 655–671.
52. *Komatiites* / N.T. Arndt, E.G. Nisbet (eds.). L.: Allen and Unwin, 1982. 525 p.
53. *Le Bas M.J.* IUGS Reclassification of the high-Mg and picritic volcanic rocks // *J. Petrol.* 2000. V. 41. P. 1467–1470.
54. *Leshner C.M.* Komatiite-associated nickel sulfide deposits // *Rev. in Econ. Geol.* 1989. V. 4. P. 45–101.
55. *Naldrett A.J.* Magmatic sulfide deposits // *Oxford Monographs on Geology and Geophysics*. 1989. № 14. 342 p.
56. *Nisbet E.G., Cheadle M.J., Arndt N.T., Bickle M.J.* Constraining the potential temperature of the Archaean mantle: A review of the evidence from komatiites // *Lithos*. 1993. V. 30. P. 291–307.
57. *Pagé P., Barnes S.-J., Bédard J.H., Zientek M.L.* In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation // *Chem. Geol.* 2012. V. 302–303. P. 3–15.
58. *Puchtel L.S., Hofmann A.W., Mezger K. et al.* Oceanic plateau model continental crustal growth in the Archaean: A case study from Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 155. P. 57–74.
59. *Spencer K.J., Lindsley D.H.* A solution model for coexisting iron-titanium oxides // *Amer. Min.* 1981. V. 66. P. 1190–1201.
60. *Sproule R.A., Leshner C.M., Ayer J.A., Thurston P.C., Herzberg C.T.* Spatial and temporal variations in the geochemistry of komatiitic basalts in the Abitibi greenstone belt // *Precambrian Res.* 2002. V. 115. P. 153–186.
61. *Svetov S.A., Svetova A.I., Huhma H.* Geochemistry of the komatiite-tholeiite rock association in the Vedlozero-Segozero archaean greenstone belt, Central Karelia // *Geochem. Int.* 2001. V. 39, Suppl. 1. P. 24–38.
62. *Viljoen M.J., Viljoen R.P.* The geology and geochemistry of the Lower Ultramafic Unit of the Onverwacht Group and a proposed new class of igneous rock // *Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ.* 1969. Pub. 2. P. 55–86.
63. *Vrevsky A.B., Krymsky R.Sh., Svetov S.A.* Isotopic (Nd, O) and geochemical (REE) heterogeneity of the Archaean mantle, Baltic Shield. Precambrian Crust Evolution in the North Atlantic Region // *Sp. Publ. Geol. Soc. London*. 1996. № 112. P. 34–48.
64. *Zhang J., Herzberg C.* Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 Gpa // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 1729–1774.

Рецензент А.В. Гирнис

## Accessory chrome spinels in mesoarchean komatiites of the Fennoscandian shield

Z. P. Rybnikova\*, S. A. Svetov\*, A. B. Vrevsky\*\*, E. A. Klimovskaya\*, S. J. Chazhengina\*

\**Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS*

\*\**Institute of Geology and Geochronology of RAS*

The paper presents the results of the geochemical study of the accessory chrome spinels from mesoarchean (3.0–2.8 Ga) AUDK-type komatiites from the greenstone structures of the Fennoscandian Shield. In the komatiites coexistence of several generations of chrome spinels was established, including relicts of the primary magmatic chromite-alumochromite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 43.31–51.61 wt %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7.66–13.64 wt %, #Cr – 70–79, #Mg – 6–11, #Fe <10), which is the equilibrium mineral phase in the komatiitic melts, crystallizing in the temperature range 1340–1370°C after olivine. Identified geochemical zoning in primary chromite is the result of the equilibrium crystallization of komatiitic melt with a gradual decrease of temperature, which leads to the formation of alumochromite-subferrialumochromite solid solutions. Later generation chrome spinels are presented by chrommagnetite-magnetite, crystallized in the final metamorphic stages of rock recrystallization in the temperature range 380–410°C (determined by magnetite-ilmenite thermometer), which corresponds to the temperature regime of metamorphic transformations of komatiitic complexes. It is shown that metamorphic transformations of rocks at pressure  $\geq 5$  kbar and temperatures  $\geq 450$ –500°C lead to a complete recrystallization of the primary accessory phases, such as spinels.

Keywords: *spinels, chromite, komatiites, mesoarchean, Fennoscandian shield.*