

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

УДК 552.13: 552.3 (470.22)

© Д. чл. С. Ю. ЧАЖЕНГИНА, З. П. РЫБНИКОВА, С. А. СВЕТОВ

СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК КОМПЛЕКС МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ ШПИНЕЛИДОВ АРХЕЙСКИХ КОМАТИИТОВ)

Институт геологии Карельского научного центра РАН,
185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11;
e-mail: chazhengina@mail.ru

В архейских коматитах Костомушской и Свдозерской зеленокаменных структур восточной части Фенноскандинавского щита установлено несколько типов шпинелидов как магматического, так и метаморфического генезиса. Методами сканирующей электронной микроскопии и рамановского картирования выявлены реликты ядер первично-магматических хромошпинелидов, характеризующиеся высоким содержанием алюминия и хрома, причем для Свдозерской структуры сохранность реликтов выше, чем для Костомушской структуры, что обусловлено различиями в степени их метаморфических преобразований.

Ключевые слова: шпинелиды, хромиты, коматиты, архей, рамановская спектроскопия, зональность минералов.

S. Yu. CHAZHENGINA, Z. P. RYBNIKOVA, S. A. SVETOV. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY AS THE COMPLEX TECHNIQUES TO INVESTIGATE THE ZONING OF MINERALS (BY EXAMPLE OF SPINELS FROM ARCHEAN KOMATIITES)

Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk

Coexistence of several generations of accessory spinels as of magmatic so of methamorphic origin has been revealed in Archean komatiites from Sovdozero and Kostomuksha greenstone belts in the eastern part of Fennoscandian Shield. Scanning electron microscopy and Raman spectroscopy detected relics of cores of the primary magmatic chrome-spinels with high contents of chromium and aluminum. Spinel reliks in Sovdozero structure preserved the better integrity than these minerals from Kostomuksha due to difference in degree of metamorphic transformation over their komatiite complexes. Ratios $100 \cdot Cr/(Al+Cr)$ have comparable values for primary spinel cores as from Sovdozero, so from Kostomuksha, reflecting similar conditions of partitional melting in the mantle. These data coincide with the fact that both komatiite complexes belong to the Al-undepleted petrogenetic type. Wide variations of Cr and Al contents in primary chrome-spinel cores, together with the constant $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$ ratio, correspond to the low oxygen fugacity during the magma crystallization. In general, these primary chrome-spinels have the composition similar to accessory phases in peridotites from supra-subduction zones, and it is in agreement with hypothesis of the komatiite complex formation in back-arc basins.

Key words: spinels, chromite, komatiites, Archean, Raman spectroscopy, mineral zoning.

ВВЕДЕНИЕ

Основная проблема, возникающая при изучении архейских вулканитов, заключается в том, что значительная метаморфическая переработка пород (в условиях от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций) приводит к замещению первичных минеральных парагенезов на вторичные метаморфические (Коматииты..., 1988; Barnes, 1998, 2000; Светов, 2005; Komatiite..., 2008). В таких случаях восстанавливать условия генерации расплавов можно, основываясь на химическом составе пород (распределении малоподвижных петрогенных и трасс-элементов) (Polat et al., 1999; Светов, Смолькин 2003; Светов, 2005; Komatiite..., 2008; Manikyamba et al., 2008). Еще один, не менее надежный способ реконструкции режимов магмогенеза этих пород основан на изучении акцессорных минеральных фаз — универсальных и информативных петрологических индикаторов (Barnes, 1998; Page, Barnes, 2009). Для коматитовых магм ими являются акцессорные хромшпинелиды (хромиты), часто единственные сохранившиеся первичные минералы (Barnes, 1998, 2000; Barnes, Roeder, 2001).

Вследствие значительных метаморфических преобразований архейских коматиитов идентификация реликтовых зерен первичной акцессорной шпинели является нетривиальной задачей. Современный подход к ее решению включает в себя комплекс физико-химических методов (оптической микроскопии, сканирующей электронной и лазерной микроскопии, рамановской спектроскопии, локальной масс-спектрометрии) для детального изучения акцессорных шпинелидов (Ahmed et al., 2005; Ghosh et al., 2013; Chen et al., 2015; Liu et al., 2015). В предлагаемой вниманию читателя статье некоторые из этих методов использовались для исследования хромшпинелидов из архейских коматиитов зеленокаменных структур восточной части Фенноскандинавского щита — Свдозерской (3.0—2.9 млрд лет) и Костомукшской (2.9—2.8 млрд лет), являющихся лучше всего сохранившимися фрагментами архейской океанической коры (Puhtel et al., 1998; Светов, 2005). Ранее акцессорные шпинелиды из ультраосновных пород докембрийских комплексов Фенноскандинавского щита (в пикритах и коматиитах) изучались в Кольской провинции (Бревский, 1989; Смолькин, 1992) и в пределах Карельского края (Puhtel et al., 1998; Куликов и др., 2011; Рыбникова и др., 2014), однако в этих работах комплексного минералого-геохимического исследования хромитов не проводилось.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе приведены результаты изучения акцессорных шпинелидов из архейских вулканитов, относящихся к коматиитам по классификации Н. Т. Арндта (Komatiite..., 2008), Ведлозерско-Сегозерского (Свдозерская структура, Центральная Карелия) и Гимольско-Костомукшского (Костомукшская структура, Северо-Западная Карелия) зеленокаменных поясов, детально описанных в работах (Коматииты..., 1988; Puhtel et al., 1998; Светов, 2005).

Образцы коматиитов отбирались из массивных и верхних частей кумулятивных зон маломощных (<12 м) дифференцированных лавовых потоков. Из образцов изготавливались шлифы и аншлифы (в общей сложности около 30 препаратов). Изучение морфологии и химического состава минералов про-

водилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) при следующих параметрах: W-катод, напряжение 20 кВ, время сканирования в стандартном режиме съемки 90 с. Было выполнено более 300 анализов хромитов. Расчет формул минералов осуществлялся с помощью программы MINAL (Д. В. Доливо-Добровольский), расчет *PT*-параметров — с помощью программы Petrolog 3.1 (Danyushevsky, 2001; Danyushevsky, Plechov, 2011).

Рамановские спектры шпинелидов были получены на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Almega XR (возбуждение лазером 532 нм). Для фокусировки лазерного луча на поверхности шлифа использовался 50-кратный объектив конфокального микроскопа, что позволило получить сигнал с области образца диаметром около 2 мкм. Учитывая, что при относительно высокой мощности лазерного излучения начинаются процессы окисления шпинелидов с образованием гематита (Shebanova, Lazor, 2003), спектроскопические исследования выполнялись при мощности лазерного излучения не более 10 мВт. Съемка осуществлялась в спектральном диапазоне 85—3000 см⁻¹, спектральное разрешение — около 1 см⁻¹, время экспозиции составляло 30 с. Усреднение параметров спектра для каждой минеральной фазы проводилось по 5—10 точкам анализа. Количественные характеристики рамановских спектров (положение, интенсивность и ширина на половине высоты пиков) были получены разложением спектров по функции Гаусса и Лоренца при обработке в программе OMNIC.

Рамановское картирование проводилось на площади 130×160 и 220×210 мкм с шагом от 10 до 13 мкм в зависимости от размеров зерен. Для крупных зерен, не видных полностью при 50-кратном увеличении, использовался режим «Мозаика» (последовательное сканирование разных областей, слагающих одно крупное зерно). Съемка рамановских спектров в каждой точке карты осуществлялась в спектральном диапазоне 85—1285 см⁻¹, остальные параметры аналогичны съемке индивидуальных рамановских спектров шпинелидов.

Все исследования выполнялись в аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сканирующая электронная микроскопия. Детальные СЭМ исследования проб коматитов показали, что во всех изучаемых породах присутствует несколько генераций шпинелидов, составляющих <1 % от объема породы.

I группа шпинелидов представлена наиболее крупными (размером от 0.07 до 3 мм) идиоморфными зернами (Совдозерская и Костомушская структуры) и скоплениями ксеноморфных кристаллов (Совдозерская структура) площадью до 0.25 см². Зерна данного типа отличаются от всех прочих зональностью (рис. 1, *a*; 2, *a*) и трещиноватым корродированным строением. В зернах выделяются ядра с высоким содержанием Cr₂O₃ (до 52 мас. %) и Al₂O₃ (до 13 мас. %), представленные алюмохромит-субферриалюмохромит-ферриалюмохромитом для шпинелидов из коматитов Совдозерской структуры и хромит-субферрихромит-алюмохромитом для шпинелидов из коматитов Костомушской структуры (рис. 1, *в, г*; рис. 2, *в, г*; см. таблицу). Внешняя ото-

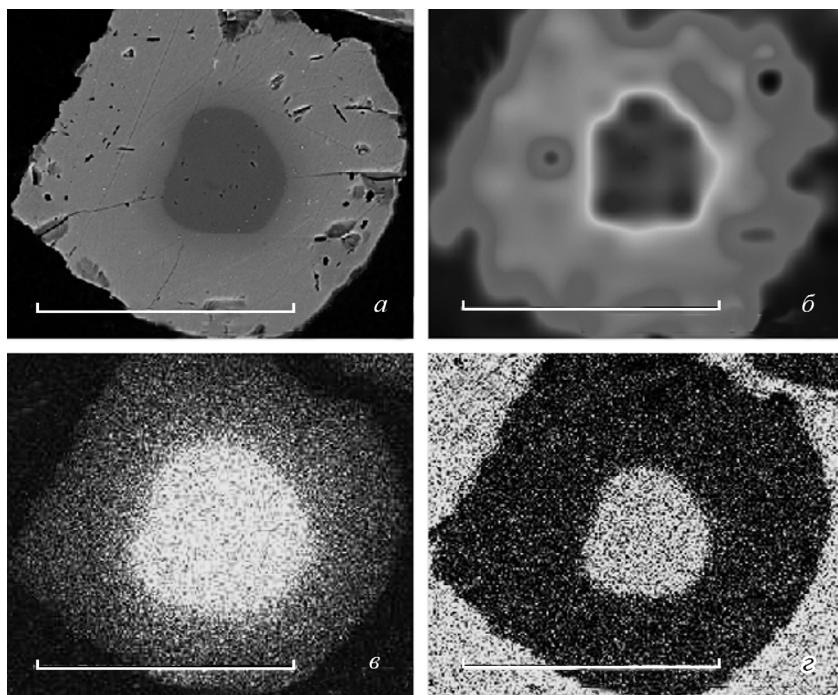


Рис. 1. Зональные зерна хромшпинелидов I группы Совдозерской структуры.

a — электронно-микроскопическое изображение; *б* — романовская карта, построенная по алюмохромиту (темно-серый цвет — алюмохромит, светло-серый — магнетит, черный — тальк); *в* — карта распределения хрома; *г* — карта распределения алюминия. Масштабная линейка соответствует 100 мкм.

Fig. 1. Zoned grains of the I group chrome-spinels from Sovdozero structure: *a* — electron microscopic image; *b* — Raman map for alumochromite (dark grey); *в* — chromium distribution; *г* — aluminum distribution. Scale bar — 100 μm , on every image.

рочка ядер выполнена субалюмоферрихромит-феррихромитом (Совдозерская структура) или феррихромитом (Костомукшская структура) и характеризуется повышенными содержаниями FeO_{tot} (до 66 мас. %) и Cr_2O_3 (до 50 мас. %) при снижении содержания Al_2O_3 (до 6 мас. %). Кайма зерен I группы шпинелидов обеих структур сформирована хроммагнетитом-магнетитом (рис. 1, *в*, *г*; рис. 2, *в*, *г*; см. таблицу).

С учетом морфологии зерен, их зональности и высоких содержаний Cr_2O_3 и Al_2O_3 данная группа акцессорных шпинелидов может быть отнесена к реолитам первично магматических фаз.

II группа шпинелидов включает в себя зерна, являющиеся продуктами метаморфического преобразования первичных шпинелей. В коматитах Костомукшской структуры эта группа представлена зернами, частично сохранившими микрофрагменты ядер, близких по составу ядрам шпинелидов I группы, но с более низким содержанием Al_2O_3 . В Совдозерской и Костомукшской структурах к данному типу также отнесены шпинели, имеющие гетерогенный химический состав, выраженный в уменьшении концентрации Cr_2O_3 от центральных частей зерен к периферии, при содержание Al_2O_3 , близком к нулювому во всех зонах (см. таблицу).

III группа представлена зернами вторичных шпинелидов, кристаллизовавшихся в процессе метаморфических преобразований пород. Эта группа вклю-

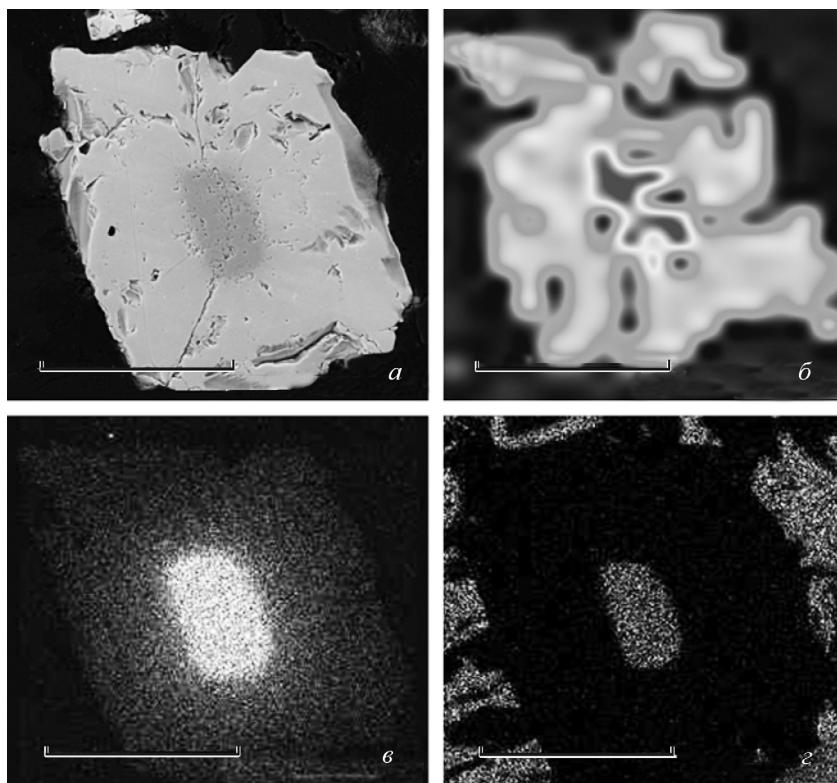


Рис. 2. Зональные зерна хромшпинелидов I группы Костомукшской структуры.

a — электронно-микроскопическое изображение; *б* — рамановская карта, построенная по алюмохромиту (*тёмно-серый* цвет — алюмохромит, *светло-серый* — магнетит, *чёрный* — тальк или доломит); *в* — карта распределения хрома; *г* — карта распределения алюминия. Масштабная линейка соответствует 100 мкм.

Fig. 2. Zoned grains of the I group chrome-spinsels from Kostomuksha structure: *a* — electron microscopic image; *б* — Raman map for alumochromite (dark grey); *в* — chromium distribution; *г* — aluminum distribution. Scale bar — 100 μm , on every image.

Часть в себя идиоморфные зерна шпинели размером от 20 до 150 мкм, которые отличаются общим низким содержанием Cr_2O_3 и имеют более однородное строение. Центр зерен соответствует по составу хроммагнетиту, а края зерен сформированы магнетитом. К этой группе также относятся наиболее широко представленные в коматитах изучаемых структур мелкие (1—30 мкм) пылевидные идиоморфные кристаллы магнетита поздней генерации, расположенные по краям серпентин-тремолитовых «оливиновых псевдоморфоз» и хаотично по всей породе.

Рамановская спектроскопия. Метод рамановской спектроскопии в последнее время широко применяется для исследования минералов (Bischoff et al., 1985; Beyssac et al., 2002; Nasdala et al., 2012). Этот экспрессный и неразрушающий метод позволяет не только идентифицировать минералы, но и косвенно получить информацию об их составе и структуре (Wopenka, Pasteris, 1993; Wang et al., 2004; Tribaudino et al., 2012). Для изучаемой группы первично-магматических акцессорных хромшпинелидов существует непрерывный ряд твердых растворов, состав которых преимущественно определяется трехвалентными катионами Cr^{3+} , Al^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях и

Вариации химического состава I, II и III групп шпинелидов из архейских коматитов

**Variations in chemical compositions of spinels belonging to I, II and III groups
in Archean komatiites of Sovdozero and Kostomuksha structures,
in the center and edge parts of grains**

Структура	Совдозерская			Костомукшская		
Образец	9М03-33			КЛ 47-06		
Группа	I	II	III	I	II	III
	мин—макс (ц) мин—макс (к)					
SiO ₂	<0.86 <0.43	<0.50 0.30—0.43	0.05—0.39 <0.55	0.02—1.64 <5.99	0.09—1.02 <0.18	<1.04 <0.96
TiO ₂	0.08—0.60 <0.36	0.27—0.46 <0.20	<0.29 <0.22	0.10—0.42 <0.31	0.39—1.07 <0.25	<0.18 <0.06
Al ₂ O ₃	9.73—12.82 <0.38	0.25—0.34 <0.29	0.09—0.35 <0.13	9.39—12.20 <0.35	0.69—3.34 <0.36	<0.44 <0.26
Cr ₂ O ₃	45.08—51.73 3.73—11.07	40.08—42.42 6.44—7.02	6.73—27.11 4.63—9.90	48.94—51.80 2.45—10.56	31.78—47.51 3.34—5.88	3.59—18.98 2.76—5.73
V ₂ O ₃	<0.45 <0.60	0.29—0.48 0.03—0.26	0.16—0.70 <0.45	<0.34 0.02—0.66	0.50—0.56 0.12—0.62	0.13—0.66 0.13—0.55
FeO*	30.26—36.80 87.33—95.08	52.15—55.11 91.39—92.26	68.59—93.27 88.68—93.75	31.64—36.06 85.82—96.11	44.56—62.79 92.40—95.36	79.07—95.19 92.65—96.16
MnO	1.44—2.70 <0.58	1.74—2.44 <0.48	<1.45 <0.49	0.40—1.64 <0.44	0.75—1.41 <0.27	<0.76 <0.28
MgO	0.68—1.42 <0.77	<0.66 <0.29	<0.64 <0.65	0.91—2.25 <1.98	0.53—0.88 <0.21	<1.07 <0.33
ZnO	1.84—4.33 <0.50	1.06—1.31 <0.31	<1.22 <0.44	1.28—2.22 <0.53	0.13—1.32 <0.30	<0.73 <0.57
NiO	<0.56 <0.70	<0.48 0.07—0.21	<0.52 <0.44	<0.37 <0.76	0.07—0.21 <0.58	<0.54 <0.61
CaO	<0.20 <0.42	<0.14 <0.24	<0.39 <0.19	<0.19 <0.29	<0.13 <0.06—0.27	<0.10 <0.17
#Cr	70.22—77.38 93.07—100	98.77—99.08 93.68—100	95.98—100 98.04—100	73.32—78.52 87.86—100	90.52—96.88 88.57—100	94.61—100 92.82—100
#Mg	3.98—8.25 <4.14	<4.03 <1.53	<3.51 <3.51	5.27—11.70 <8.65	3.02—4.63 <1.11	<5.67 <1.80
#Fe	3.70—11.64 83.64—94.50	35.95—40.75 89.65—90.19	59.39—93.03 85.70—99.11	3.15—9.84 84.39—96.01	22.44—49.42 91.52—95.18	72.50—84.84 91.83—95.99

Примечание. FeO* — суммарное содержание; #Cr = 100 · Cr³⁺/(Cr³⁺+Al³⁺), #Fe = 100 · Fe³⁺/(Cr³⁺+Al³⁺+Fe³⁺), #Mg = 100 · Mg²⁺/(Mg²⁺+Fe²⁺); (ц) — центр, (к) — край зерна.

двуходялентными катионами Fe²⁺ и Mg²⁺ в тетраэдрических позициях. Вариации химического состава шпинелидов находят отражение в изменении их рamanовских спектров.

На рис. 3 представлены рamanовские спектры, полученные для зональных зерен I группы шпинелидов Совдозерской и Костомукшской структур. Рамановские спектры кайм зональных зерен хромшпинелидов обеих структур сходны и представлены пятью наиболее интенсивными линиями: 223, 311, 420, 560 и 680 см⁻¹. Эти линии соответствуют теоретически рассчитанным активным модам магнетита (Verbe, 1974), но смещены в сторону больших значений частот. Это, вероятно, связано с вхождением примеси хрома в кристал-

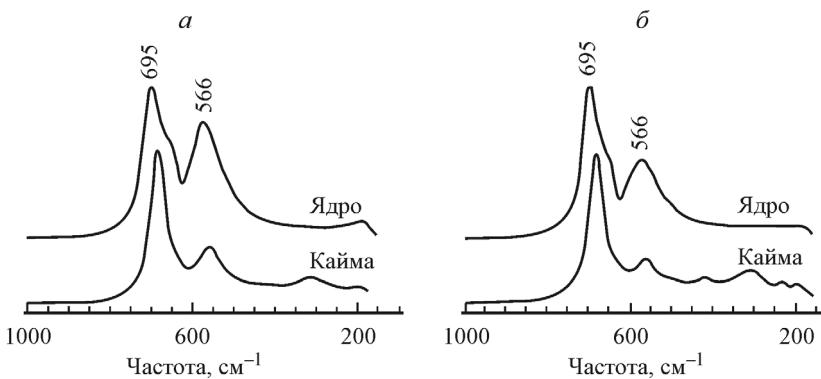


Рис. 3. Рамановские спектры хромшпинелидов Совдозерской (*а*) и Костомукшской (*б*) структур, полученные из ядра (хромит) и каймы (магнетит) зерна.

Fig. 3. Raman spectra of chrome-spineloids from Sovdozero (*a*) and Kostomuksha (*b*) structures, obtained from the core (chromite) and edge part (magnetite) of grains.

лическую решетку, так как по данным СЭМ хромшпинелиды из каймы зерен представлены хроммагнетит-магнетитом. Наиболее интенсивной линией спектра исследованного хроммагнетит-магнетита является линия 680 см^{-1} , которая соответствует моде A_{1g} и характеризует колебания трехвалентных ионов в октаэдрических позициях (McCarty, Boehme, 1989; Wang et al., 2004). Полосы меньшей интенсивности с частотами 420 и 560 см^{-1} соответствуют модам $F_{2g}(v_4)$ и $E_g(v_2)$ (McCarty, Boehme, 1989; Reddy, Frost, 2005). Происхождение пиков рамановских спектров магнетита в диапазоне $200\text{--}350 \text{ см}^{-1}$ остается дискуссионным, хотя им также приписываются соответствия модам $F_{2g}(v_4)$ and $E_g(v_2)$ (Reddy, Frost, 2005). Хромшпинелиды II и III групп, соответствующие по составу хроммагнетит-магнетиту, характеризуются аналогичными рамановскими спектрами, близкими к спектру магнетита.

Рамановские спектры хромшпинелидов I группы из ядер зональных зерен Совдозерской и Костомукшской структур также сходны между собой (рис. 3) и соответствуют рамановскому спектру хромита (Wang et al., 2004; Reddy, Frost, 2005). Для этих спектров характерно присутствие только двух интенсивных линий с частотами 695 и 566 см^{-1} . Линия 695 см^{-1} имеет плечо с частотой 650 см^{-1} , которое появляется в хромитах с содержанием хрома более 30 мас. % (McCarty, Boehme, 1989). Таким образом, эти спектры являются более «бедными» по сравнению со спектрами хроммагнетит-магнетита (хромшпинелидов из кайм зерен), так как слабые полосы в области частот $200\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ не идентифицируются. Это, вероятно, связано с более высокой степенью структурной разупорядоченности хромшпинелидов из ядер, вызванной изоморфными замещениями Fe^{3+} в октаэдрических позициях трехвалентными катионами Cr^{3+} и Al^{3+} (Wang et al., 2004). Так же как и в случае хроммагнетит-магнетита, наиболее интенсивной линией спектра хромшпинелидов из ядер является полоса 695 см^{-1} , соответствующая моде A_{1g} . На рис. 3 видно, что линия 695 см^{-1} смещена в сторону больших значений частот относительно соответствующей линии хроммагнетит-магнетита; также возрастает ее интенсивность и ширина на половине высоты. Такие изменения в рамановском спектре хромитов вызваны, вероятно, вхождением Al^{3+} в октаэдрические позиции при изоморфном замещении Fe^{3+} и Cr^{3+} и соответствуют неупо-

рядоченным изоморфным замещением (Wang et al., 2004; Reddy, Frost, 2005). В работе А. Вонг с соавторами (Wang et al., 2004) была описана корреляционная зависимость между положением пика, соответствующего моде A_{1g} , и отношением $(Cr + Fe^{3+})/(Cr + Fe^{3+} + Al)$. Исходя из этой корреляционной зависимости, мы предполагаем, что положение линии 695 см^{-1} в спектре хромшпинелидов из ядер соответствует содержанию алюминия около 10 мас. %, т. е. алюмохромиту.

Второй по интенсивности пик в рамановском спектре хромшпинелидов I группы из ядер зональных зерен имеет частоту 566 см^{-1} и соответствует моде F_{2g} , характеризующей колебания трехвалентных ионов, в том числе и ионов Cr^{3+} , в октаэдрических позициях (McCarty, Boehme, 1989; Reddy, Frost, 2005). Этот пик смещен в сторону больших частот и имеет большую интенсивность по сравнению с соответствующим пиком в спектре хроммагнетита-магнетита (рис. 3). Такие изменения в спектре вызваны увеличением содержания хрома.

Как было показано (McCarty, Boehme, 1989), для полуколичественной оценки содержания хрома в хромшпинелидах можно использовать отношение интенсивностей линий 695 и 566 см^{-1} (I_{695}/I_{566}). Для ядер зональных зерен хромшпинелидов I группы Свдозерской и Костомукшской структур это соотношение составляет 1.4 и 2.3 соответственно, что свидетельствует об относительно высоком содержании хрома (~50 мас. %). Отметим, что интенсивность линии 566 см^{-1} для алюмохромитов Свдозерской структуры выше (рис. 3, a), чем для Костомукшской структуры (рис. 3, б). Это, вероятно, связано с тем, что содержание хрома в хромитах Костомукшской структуры выше (до 52 мас. %), чем в хромитах Свдозерской структуры (до 47 мас. %).

Таким образом, данные по составу хромшпинелидов, полученные при интерпретации их рамановских спектров, хорошо согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зональность в изучаемых хромшпинелидах является результатом метаморфических преобразований первично-магматической генерации этих минералов. При относительно низкотемпературном метаморфизме происходит обрастание хромитов вторичной магнетитовой каймой, а в случае более высокой степени метаморфических преобразований происходит замещение первичных хромшпинелидов магнетитом (Barnes, 2001). Для исследования зональности хромшпинелидов нами был использован метод рамановского картирования, позволяющий более четко визуализировать гетерогенность зерен хромшпинелидов, выявить границы ядра и каймы зерен.

На рис. 1, б и 2, б представлены корреляционные рамановские карты, построенные по алюмохромиту, для зональных зерен хромшпинелидов I группы Свдозерской и Костомукшской структур. Как было отмечено выше, зерна данного типа отличаются хорошо выраженной зональностью и трещиноватостью (рис. 1, а; 2, а). Однако именно рамановская карта наиболее наглядно демонстрирует не только наличие дефектов зерен, по которым развиваются вторичные минералы, но и метаморфически измененные участки зерна как во внутренней части, так и по внешним границам.

По данным СЭМ (рис. 1, *a*, *в* и *г*) и рамановской спектроскопии (рис. 1, *б*), для хромшпинелидов Совдозерской структуры ядро, представленное алюмохромитом, имеет форму, близкую к сферической, с четко выраженнымными границами. Ровные границы ядра и каймы зерна, а также относительно небольшой размер магнетитовой каймы характерны для зеленосланцевой фации метаморфизма (Barnes, 2001; Farahat, 2008). Эти результаты согласуются с данными о регионально-метаморфических преобразованиях коматитов Совдозерской структуры, соответствующих зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фациям в интервале давлений $P \sim 2—4$ кбар и $T < 540$ °C (Володичев и др., 2002 г.).

Метаморфические преобразования пород Костомукшской структуры проходили при более высоких давлениях и температурах ($P \sim 4—10$ кбар и $T = 530—640$ °C) (Володичев и др., 2002 г.), что нашло отражение и в степени метаморфических изменений хромшпинелидов. На микрофотографии СЭМ (рис. 2, *а*) и картах распределения хрома и алюминия (рис. 2, *в*, *г*) видно, что ядро зонального зерна хромшпинелида Костомукшской структуры, представленное алюмохромитом, имеет форму, близкую к эллипсу. Однако рамановская карта (рис. 2, *б*) наглядно демонстрирует, что в отличие от хромшпинелидов Совдозерской структуры ядро сильно деформировано и имеет неправильную форму. Вероятно, это обусловлено более высокой степенью метаморфических преобразований хромшпинелидов Костомукши. Дополнительными аргументами в пользу этого предложения является наличие более мощной магнетитовой каймы и системы трещин, по которым развиваются вторичные минералы (рис. 2, *а*, *г*).

Оторочка ядра (шириной до 10 мкм) зональных зерен хромшпинелидов из обеих структур, представленная феррихромитом, наиболее отчетливо выделяется на рамановских картах (рис. 1, *б*; рис. 2, *б*). Ее образование связано с тем, что при метаморфическом замещении хромита вторичным магнетитом в первую очередь происходит вынос алюминия и только затем хрома, так как коэффициент диффузии хрома на порядок ниже, чем алюминия (Suzuki et al., 2008).

Краевые части зерен хромшпинелидов Совдозерской и Костомукшской структур, сложенные хроммагнетитом-магнетитом, имеют неровные корродированные границы, отражающие поздние реакционные процессы (рис. 1, *б*; рис. 2, *б*).

Сочетание методов СЭМ и рамановской спектроскопии позволило надежно идентифицировать наиболее сохранившиеся реликты первично-магматической шпинели даже в таких сложных объектах, как архейские коматиты, претерпевшие значительную метаморфическую переработку. К ним можно отнести только хорошо сохранившиеся ядра шпинелидов I группы, которые использовались нами в качестве минералов-индикаторов для реконструкции режимов магмогенеза архейских вулканитов.

Установлено, что первично-магматические шпинелиды относятся к группе хромита—субферриалюмохромита (Cr_2O_3 43.31—51.61, Al_2O_3 7.66—13.64, #Cr 70—79, #Mg 6—11, #Fe < 10). По данным программы «Petrology» они кристаллизовались в интервале температур 1340—1370 °C. Выявленная в ядрах геохимическая зональность является результатом равновесной кристаллизации коматитового расплава, протекавшей при понижении температуры, что приводило к образованию твердых растворов алюмохромит—субферриалюмохромит. С последним выводом согласуется интерпретация химиче-

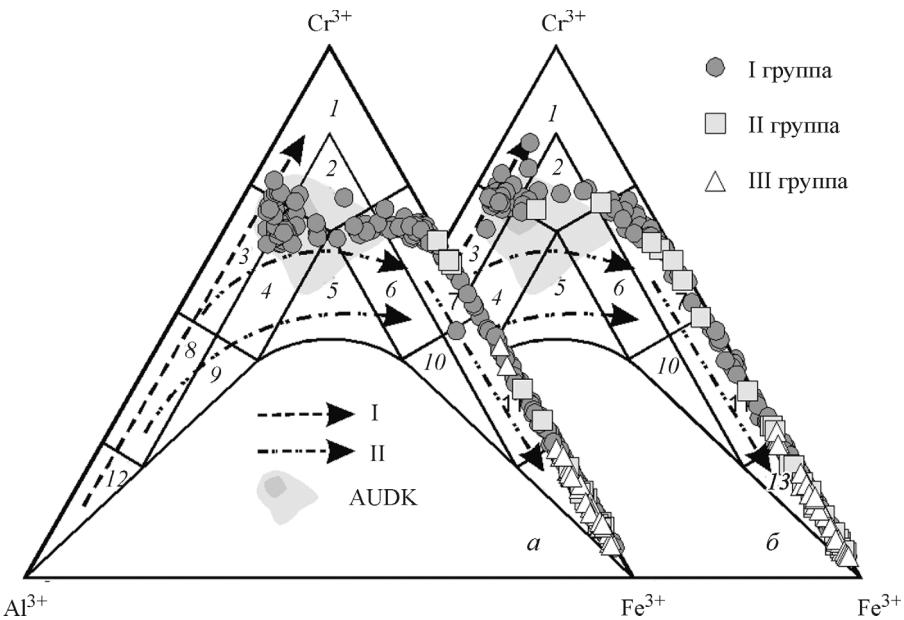


Рис. 4. Состав шпинелидов архейских коматитов изучаемых зеленокаменных структур на классификационной диаграмме Н. В. Павлова (Павлов, 1949).

a — Совдозерская структура, *б* — Костомушская структура. 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 хромшпинелидов из ультрабазитов (Перевозчиков и др., 2004): I — первичный тренд дифференциации в верхней мантии, II — вторичные тренды метаморфических преобразований в коровых условиях. AUDK — поле Al-недеплитающих коматитов.

Fig. 4. Composition of chrome-spinels from Archean komatites of Sovdozero (*a*) and Kostomuksha (*b*) green-stone structures on the N. V. Pavlov classification diagram (Pavlov, 1949). Trends in evolution of the chrome-spinel composition (Perevozchikov et al., 2004): I — primary trend of differentiation in the upper mantle; II — secondary trends of metamorphic transformations in crustal conditions.

ского состава шпинелей на классификационной диаграмме Н. В. Павлова (рис. 4), где фигуративные точки формируют тренд, совпадающий для ядер с первичным трендом магматической дифференциации шпинелей (от алюмохромита или хромита до феррихромита) и далее сменяющийся (на краевых участках зерен) трендом метаморфического преобразования шпинелидов в коровых условиях — от феррихромита до магнетита. Важно отметить, что со-поставимые значения отношения $100 \cdot \text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ для первичных ядер шпинелидов Совдозерской и Костомушской структур предположительно отражают близкие условия магмогенерации исходных расплавов, что коррелирует с принадлежностью коматитовых комплексов к единому Al-недеплитеированному (AUDK) петрологическому типу. 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. Необходимо отметить, что химический состав реликтовых ядер шпинелидов из изучаемых коматитов подобен составу акцессорных фаз из перidotитов супра-субдукционных зон, что согласуется с предположением о формировании коматит-базальтовой ассоциации в задуговых бассейнах.

Поздние генерации (II и III группы) шпинелидов, представленные хром-магнетитом, кристаллизовались на заключительных, метаморфических стадиях перекристаллизации пород в интервале температур 380—410 °С согласно магнетит-ильменитовому термометру (Spencer, Lindsley, 1981), что соответствует температурному режиму метаморфических преобразований коматитовых комплексов.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования показали, что для архейских коматитов, претерпевших значительную метаморфическую переработку, выбор надежных минералов-индикаторов, в нашем случае зерен первичных хромшпинелидов, достаточно трудоемкая задача, которая успешно решается с привлечением методов оптической, сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Сочетание методов СЭМ и рамановского картирования позволило установить, что среди нескольких генераций шпинелидов как магматического, так и метаморфического генезиса к первично-магматической шпинели относятся реликты ядер зерен хромшпинелидов I группы, характеризующихся высоким содержанием алюминия и хрома, причем для Свдозерской структуры сохранность реликтов выше, чем для Костомукшской структуры.

Химические характеристики первично-магматической шпинели использованы для реконструкции режимов архейского магмогенеза, включая расчет температур кристаллизации и генерации расплавов, и могут привлекаться для оценки рудоносности (Ni и ЭПГ) первичных коматитовых магм.

Авторы выражают благодарность Е. Е. Климовской за предоставление проб коматитов Костомукшской структуры. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 13-05-00402А.

Список литературы

Вревский А. Б. Петрология и геодинамические режимы развития архейской литосферы (на примере северо-восточной части Балтийского щита). Л.: Наука, 1989. 143 с.

Коматиты и высокомагнезиальные базальты раннего докембрия Балтийского щита / Под ред. О. А. Богатикова. Л.: Наука, 1988. 192 с.

Куликов В. С., Куликова В. В., Бычкова Я. В. Ветреный пояс: тектоно- и петротип палеопротерозоя юго-восточной Фенноскандии / Геология Карелии от Архея до наших дней. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2011. С. 91—103.

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. С. 3—88.

Перевозчиков Б. В., Плотников А. В., Макиев Т. Т. Природа вариаций состава рудной и акцессорной хромшпинели ультрабазитового массива Сыум-Кеу (Полярный Урал) / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 6. Пермь: Перм. ун-т, 2004. С. 170—180.

Рыбникова З. П., Светов С. А., Вревский А. Б., Климовская Е. А., Чаженгина С. Ю. Акцессорные хромшпинелиды из мезоархейских коматитовых Фенноскандинавского щита // Литосфера. 2014. № 6. С. 22—44.

Светов С. А., Рыбникова З. П., Вревский А. Б. Реконструкция Р-Т параметров генерации и излияния мезоархейских коматитовых расплавов по данным изучения акцессорных шпинелидов // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2014. Сер. 7. № 4. С. 19—36.

Светов С. А., Смолькин В. Ф. Модельные РТ-условия генерации высокомагнезиальных магм докембрия Фенноскандинавского щита // Геохимия. 2003. Т. 41. № 8. С. 879—892.

Светов С. А. Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 230 с.

Смолькин В. Ф. Коматитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб.: Наука, 1992. 272 с.

References

- Ahmed A. H., Arai S., Abdel-Aziz Y. M., Rahimi A. Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *Precambr. Res.* **2005**. Vol. 138. P. 225—234.
- Barnes S. J. Chromite in komatiites. I. Magmatic controls on crystallization and composition. *J. Petrol.* **1998**. Vol. 39. P. 1689—1720.
- Barnes S. J. Chromite in komatiites. II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. P. 387—409.
- Barnes S.-J., Roeder P. L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *J. Petrol.* **2001**. Vol. 42. P. 2279—2302.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in meta-sediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.* **2002**. Vol. 20. P. 859—871.
- Bischoff W. D., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 581—589.
- Chen W. T., Zhou M.-F., Li X., Gao J.-F., Hou K. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Cu-(Au, Fe) deposits in the Khetri copper belt in Rajasthan Province, NW India. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 929—939.
- Danyushevsky L. V. The effect of small amounts of H₂O on crystallization of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *J. Volcan. Geoth. Res.* **2001**. Vol. 110. N 3—4. P. 265—280.
- Danyushevsky L. V., Plechov P. Yu. Petrolog 3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **2011**. Vol. 12. N 7. Q07021.
- Farahat E. S. Chrome-spinels in serpentinites and talc carbonates of the El Ideid-El Sodmein District, central Eastern Desert, Egypt: their metamorphism and petrogenetic implications. *Chemie der Erde.* **2008**. Vol. 68. P. 193—205.
- Ghosh B., Morishita T., Bhatta K. Significance of chromian spinels from the mantle sequence of the Andaman Ophiolite, India: Paleogeodynamic implications. *Lithos.* **2013**. Vol. 164—167. P. 86—96.
- Liu P.-P., Zhou M.-F., Chen W. T., Gao J.-F., Huang X.-W. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Fe-Ti-(V) oxide-bearing mafic-ultramafic layered intrusions of the Emeishan Large Igneous Province, SW China. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 853—871.
- Komatiite. Ed. by Arndt N. T., Lesher C. M., Barnes S. J. Cambridge: Cambridge University Press. **2008**. 467 p.
- Manikyamba C., Kerrich R., Khanna T. C., Keshav Krishna, Satyanarayanan M. Geochemical systematics of komatiite-tholeiite and adakitic-arc basalt associations: The role of a mantle plume and convergent margin in formation of the Sandur Superterrane, Dharwar craton, India. *Lithos.* **2008**. Vol. 106. P. 155—172.
- McCarty K. F., Boehme D. R. A Raman study of the systems Fe_{3-x}Cr_xO₄ and Fe_{2-x}Cr_xO₃. *J. Solid State.* **1989**. Vol. 79. P. 19—27.
- Nasdala L., Beyssac O., Schopf J. W., Bleisteiner B. Application of Raman-based images in the Earth sciences. In: *Raman Imaging: Springer Series in Optical Sciences.* Vol. 168. **2012**. P. 145—187.
- Pagé P., Barnes S. J. Using trace elements in chromites to constrain the origin of podiform chromitites in the Thetford Mines Ophiolite, Quebec, Canada. *Econ. Geol.* **2009**. Vol. 104. N 7. P. 997—1018.
- Polat A., Kerrich R., Wyman D. Geochemical diversity in oceanic komatiites and basalts from the late Archean Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: Trace element and Nd isotope evidence for a heterogeneous mantle. *Precambr. Res.* **1999**. Vol. 94. P. 139—173.
- Puchtel I. S., Hofmann A. W., Mezger K., Jochum K. P., Shchipansky A. A., Samsonov A. V. Oceanic plateau model continental crustal growth in the Archaean: A case study from Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1998**. Vol. 155. P. 57—74.
- Reddy B. J., Frost R. L. Spectroscopic characterization of chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. *Spectrochimica Acta. Part A.* **2005**. Vol. 61 P. 1721—1728.
- Shebanova O. N., Lazor P. Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* **2003**. Vol. 34. P. 845—852.

Sodmein District, central Eastern Desert, Egypt: their metamorphism and petrogenetic implications. *Chemie der Erde*. **2008**. Vol. 68 P. 193—205.

Spencer K. J., Lindsley D. H. A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Amer. Miner.* **1981**. Vol. 66. P. 1190—1201.

Suzuki A. M., Yasuda A., Ozawa K. Cr and Al diffusion in chromite spinel: experimental determination and its implication for diffusion creep. *Phys. Chem. Minerals*. **2008**. Vol. 35. P. 433—445.

Tribaudino M., Mantovani L., Bersani D., Lottici P.P. Raman spectroscopy of (Ca,Mg)MgSi₂O₆ clinopyroxenes. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1339—1347.

Verbe J.L. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Phys. Rev. B*. **1974**. Vol. 9. P. 5236—5248.

Wang A., Kuebler K. E., Jolliff B. L., Haskin L. A. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 665—680.

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Amer. Miner.* **1993**. Vol. 78. P. 533—557.

Поступила в редакцию
20 апреля 2015 г.

УДК 552.18 : 550.4

ЗРМО, № 6, 2015
Zapiski RMO, N 6, 2015

© Д. члены Ю. Л. ГУЛЬБИН, Е. А. ВАСИЛЬЕВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВКЛЮЧЕНИЙ КВАРЦА В ГРАНАТЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДАВЛЕНИЯ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»
199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, 2;
e-mail: gulbin@spmi.ru

В статье описан пример использования рамановского «кварц-в-гранате» (QuiG) геобарометра для расчета давления при образовании метаморфических пород одного из регионов Восточной Антарктиды. Изученные образцы (метапелиты, метапсаммиты и метабазиты) содержат порфиробласты граната размером до 1 см, насыщенные включениями кварца. Значительная часть этих включений характеризуется сдвигом полосы 464 см⁻¹ рамановского спектра, варьирующим от 0.5 до 3.2 см⁻¹. В центральных зонах некоторых порфиробластов отмечаются включения с отрицательным сдвигом (0.4—0.7 см⁻¹). Расчеты давлений в моменты захвата включений, выполненные на основе спектроскопических данных и учитывающие термальную историю изученных пород, продемонстрировали быстрый рост величины *P* от 5 до 11—12 кбар в интервале температур 525—550 °C и последующее изобарическое нагревание до температуры 650 °C. Построенная *P*—*T* траектория хорошо согласуется с оценками условий метаморфизма, полученными с помощью минеральных термобарометров и метода псевдосечений.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, QuiG геобарометр, гранат, включения кварца, амфиболиты, Восточная Антарктида.

*Yu. L. GULBIN, E. A. VASILYEV. THE USE OF RAMAN SPECTROSCOPY
OF QUARTZ INCLUSIONS IN GARNET FOR ESTIMATION
OF METAMORPHIC PRESSURE*

National Mineral Resources University, Saint Petersburg

This paper draws on a case study of use of Raman quartz-in-garnet or QuiG barometry for assessment of the pressure during formation of metamorphic rocks in the northern Cumpston Massif, southern Prince Charles Mountains, East Antarctica. The studied samples (metapelites, metapsammites, and metabasites) contain garnet porphyroblasts up to 1 cm in size with abundant quartz inclusions.