

современного уровня. Очевидно, что эта доля не связана с какой-либо эволюцией мантии, а определяется процессами, проходящими в верхних оболочках Земли, где происходит дифференциация расплавов.

На рис. 3 видно, что соотношение различных типов первичных магм закономерно меняется в ходе эволюции Атлантического океана.

До раннего неогена включительно наблюдается преобладание толеитов при подчиненном значении остальных типов магм. В неогене и четвертичном периоде доля толеитов уменьшается, в то время как доли других типов магм – увеличиваются. Наименее ярко это проявлено для пикритов, увеличение доли которых сравнимо с величиной доверительного интервала, но в целом намечается пик в позднем неогене и плейстоцене. Для фойдитов и базанит-тефритов пик в это время проявлен отчетливо. Причем, для фойдитов он приходится на поздний неоген, а для базанит-тефритов – на плейстоцен. Доля щелочных базальтов в неогеновом и четвертичном периодах постепенно растет, достигая своего максимума в современное время. Также в современное время наблюдается повторный рост доли толеитов.

Можно выстроить типы первичных магм по времени максимального развития в неоген-четвертичное время: фойдиты - пикриты - тефрит-базаниты- щелочные базальты – толеиты (повторный рост).

Интересно, что этот ряд в точности совпадает с рядом уменьшения плотности расплавов, рассчитанным при помощи программы L\_dens.exe по средним составам типов [4].

Плотность расплавов является важнейшей характеристикой, определяющей через условие гидростатического равновесия их транспорт к поверхности и геометрические характеристики вулканических центров [5], поэтому наличие четкой связи между плотностью магм и наблюдаемым распределением их возрастов свидетельствует о том, что наблюдаемое изменение пропорций типов первичных магм связано не с эволюцией состава мантийного источника, а с процессами, происходившими в верхних этажах литосферы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке, РФФИ грант 05-05-64144-а и грантов Президента РФ МК-8167.2006.5 и НШ-4818.2006.5*

#### Литература

1. Козарко Л.Н. Щелочной магматизм и обогащённые мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования // Геохимия. 2006. № 1. С. 1-10.
2. GIM - База данных по геохимии внутриплитного магматизма [http://earth.jscc.ru/databases\\_ru.php](http://earth.jscc.ru/databases_ru.php)
3. Козарко Л.Н., Асавин А.М., Ряховский В.И. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного, щелочного магматизма Атлантики // Доклады академии наук, 2002, №358 (1), с. 97-100.
4. Программа l\_dens.exe
5. Масуренков Ю.П. Вулканы над интрузиями. М.: Наука, 1979 221 с.

## РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАФИТА ИЗ КАРБОНАТИТОВ МАССИВА ГРЕМЯХА –ВЫРМЕС, КОЛЬСКИЙ П-ОВ И ПРОЯВЛЕНИЯ ПОГРАНИЧНОГО, СЕВЕРНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

*Зайцев В.А.\* , Сорохтина Н.В.\* , Козарко Л.Н.\* , Насдала Л.\*\* , Шпаченко А.К.\*\*\**

*\*Институт геохимии и аналитической химии РАН, [alkaline@geokhi.ru](mailto:alkaline@geokhi.ru)*

*\*\* Университет г. Вены, Австрия*

*\*\*\* Геологический институт КНЦ РАН*

Графит в качестве аксессуарного минерала часто встречается в породах различного генезиса, кроме карбонатитов, где отмечается крайне редко. Карбонатиты с самородным углеродом в виде алмаза или графита были найдены в массивах Гремяха-Вырмес (Кольский

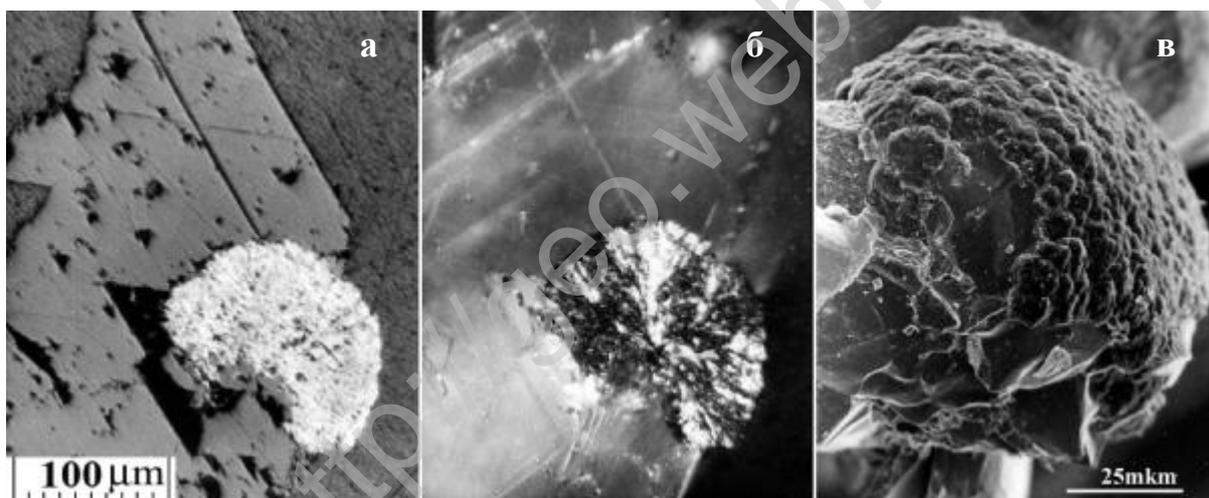
полуостров), Чагатай (Узбекистан), Черниговский (Украина) и на проявлении Пограничное (Северное Забайкалье).

Гремяха-Вырмес является одним из крупнейших раннепротерозойских щелочно-ультраосновных комплексов Кольского п-ва. Он расположен в северо-западной части Кольского полуострова в пределах Центрально-Кольского блока и приурочен к Печенгско-Варзугскому вулканогенно-осадочному поясу. Массив Гремяха-Вырмес протяженностью 19 км и шириной 4-6 км, вытянут в северо-западном направлении. Он прорывает слюдяные и олигоклазовые гранитогнейсы основания, принадлежащие Кольско-Беломорскому позднеархейскому нестратифицированному комплексу [1].

Согласно современному эрозионному срезу массив представляет собой полифазную интрузию и состоит из трех последовательно сформированных комплексов пород:

- 1) Гипребазит-базитовый комплекс;
- 2) Комплекс щелочных гранитов и граносиенитов;
- 3) Комплекс щелочных пород (фоидолитов);

К условно, четвертому комплексу пород, можно отнести жилы щелочных метасоматитов и карбонатитов, секущие породы базит-ультрабазитового и фоидолитового комплексов [2,4]. Эти образования являются наиболее поздними фазами формирования массива. Согласно распределению Mg и Fe между клинопироксеном и биотитом, состав которых проанализирован в альбитите и карбонатите, температуры формирования этих пород, определенные по диаграмме соответствия минералов [3] составляют 570° и 640°C.



**Рис. 1** Сферолит графита в кальцитовом карбонатите, Гремяха-Вырмес. а - отраженный поляризованный свет, б - скрещенные николи, в - РЭМ-фото.

В массиве Гремяха-Вырмес графит установлен в кальцитовом карбонатите, эгириновом альбитите и альбитизированном габбро. В кальцитовом карбонатите методом рамановской спектроскопии изучены сферолиты графита диаметром до 1.5 мм (рис. 1), как наиболее часто встречаемая морфологическая разновидность минерала. Поверхность сферолита отличается неровным, комковатым строением (рис. 1в).

Проявление Пограничное локализовано в тектонической зоне широтного направления, секущей докембрийский фундамент, сложенный сильно милонитизированными габбро, габбро-долеритами, и, возможно, биотовыми и биотит-амфиболовыми сланцами. Щелочные породы представлены доломитовыми карбонатитами (I фаза), кальцит-доломитовыми карбонатитами (II фаза) и дайками щелочных сиенитов, ксенолит которых встречаются в карбонатитах I фазы.

Графит образуется в доломитовых карбонатитах I фазы в ассоциации с магнетитом, фторапатитом и эгирином. Вторичные минералы являются акцессорными и представлены стронцианитом, пиритом, гематитом, биотитом и арфверсонитом. Графит формирует

сферолиты диаметром 1-2 мм со ступенчатыми угловатыми гексагональными скульптурами на поверхности. Часто сферолиты имеют зональность, в них присутствуют включения гематита и карбоната [6].

В настоящей работе представлено изучение графита методом рамановской спектроскопии (РС) из двух типов карбонатитов - кальцитового из щелочно-ультраосновного массива Гремяха-Вырмес и доломитового из проявления Пограничное. В работах последних лет показано, что степень упорядоченности углеродистого вещества способна чутко отражать условия образования. Углеродистое вещество, образованное при невысоких температурах характеризуется низкой степенью упорядоченности, с повышением температуры происходит упорядочение, увеличение размеров кристаллитов, что сказывается на отражательной способности, проявляется при рентгеноструктурных и КР-спектроскопических исследованиях. Попытки использовать оценки кристалличности углеродистого вещества, для определения условий его образования (преобразования) неоднократно предпринимались [5,9,11,12,13]. Как показано Вада с соавторами [12], при метаморфизме зависимость степени графитизации углеродистого вещества от температуры оказывается различной для известняков и метапелитов: одна и та же степень графитизации в этих породах достигается при температурах, различающихся на 30-100°C. Т. е. при использовании степени упорядоченности графита для определения температуры образования пород точность таких определений не может быть выше этого интервала.

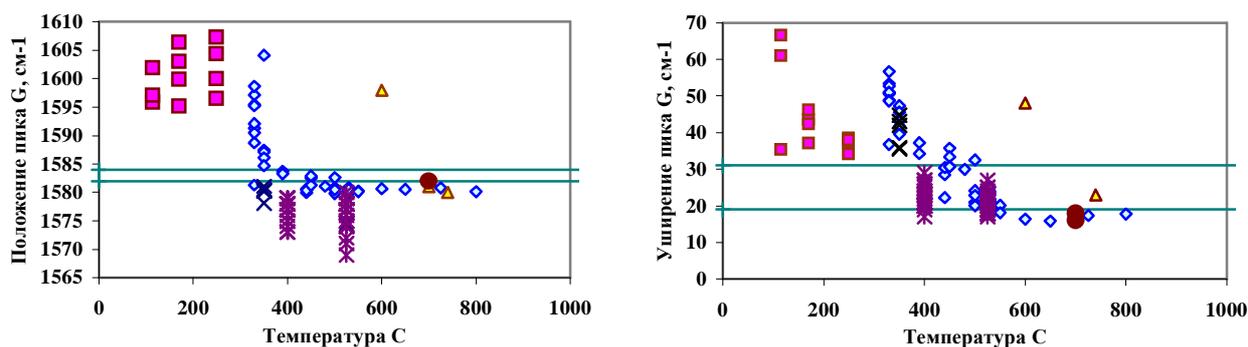
Одним из методов определения степени упорядоченности углеродистого вещества является РС. В КР спектре графита наиболее сильные полосы поглощения представлены полосами G при 1585 см<sup>-1</sup> и D, положение которой колеблется от 1300 до 1400 см<sup>-1</sup> в зависимости от степени упорядоченности и энергии возбуждающего лазера [8] Имеется также более слабая полоса D' (1620 см<sup>-1</sup>), которая или маскируется полосой G или выделяется на ней в виде плеча. Интенсивность полос D и D' меняется в зависимости от оптической ориентировки кристалла графита по отношению к плоскости поляризации возбуждающего лазерного излучения.

Изучая метаморфические породы Тайваня Юи с соавторами [14] описали связь положения пиков D и G и соотношения их интенсивностей в РС углеродистого вещества со степенью метаморфизма, предложив использовать РС графита в качестве геотермометра. В численном виде такой термометр был впервые разработан Бейсаком [5] и модифицирован Рахлем [9] на основе наблюдаемых в метаморфических породах соотношений между максимальной температурой метаморфизма и соотношением площадей D и G- пиков в спектре графита. Применение этой методики существенно осложняется зависимостью интенсивности пика D как от оптической ориентировки графита, так и от энергии возбуждающего лазера. В связи с этим, эта методика, в частности, не применима к сферолитам, как в нашем случае.

Поскольку пик G менее подвержен влиянию ориентации кристаллов, мы попытались определить температуру образования графита по ширине и положению пика G. На диаграммы (рис. 2) нанесены литературные данные о положении и ширине пика G для графитов из пород, температура образования (метаморфизма) которых была определена независимым методом. Как видно из диаграммы, волновое число пика G для низкотемпературных графитов 1595-1605 см<sup>-1</sup> и уменьшается до 1581-1584 см<sup>-1</sup> при увеличении температуры метаморфизма до 400°C. При дальнейшем увеличении температуры положение пика G остается практически постоянным. Ширина пика составляет для самых низкотемпературных образцов 60-65 см<sup>-1</sup> и уменьшается до 17-20 см<sup>-1</sup> для графитов, образованных при 600 °C. Дальнейшее увеличение температуры образования графита не приводит к изменению ширины пика.

Для выяснения генезиса графита в карбонатитах, был изучен графит из массива Гремяха Вырмес и проявления Пограничное. Рамановские спектры графита были получены с поверхности сферолитов, их сколов и полированных препаратов на конфокальном Микро-

рамановском спектрометре Renishaw RM1000 в Университете Вены. Полученные данные приведены в таблице 1.



**Рис 2. Соотношение между характеристиками пика G и температурой образования для графита их метаморфических пород и карбонатитов.** Обозначение метаморфических пород: ромбы по Veysac et al., 2002 [5], квадраты по Rahl et al., 2005 [9], треугольники по Wopenka, Pastersis, 1993 [13], крестики по Rantish et al., 2004 [10], снежинки по Guedes et al., 2005 [7]. Карбонатиты проявления Пограничного обозначены кругами, горизонтальные линии ограничивают вариации параметров для графита из карбонатитов Гремяха-Вырмес.

**Таблица 1** Характеристики главных пиков в КР – спектрах графита

характеристика области съемки образца	Пик G		Пик D		Отношение Интенсивностей пиков D/(G+D')
	Позиция	Ширина пика	Позиция	Ширина пика	
<b>102,3 - Кальциевый карбонатит по эгирин-альбитовому пегматиту, Гремяха-Вырмес</b>					
Поверхность сферолита	1582	20 - 31	1335-1340	47-50	0.37
Центр сферолита	1584	19	1331	53	0.65-0.66
Промежуточная зона	1583-1584	22	1333-1335	45-46	0.63-0.65
Край глобули	1584	22-27	1331-1334	48-54	0.66-0.64
<b>99-380 - Карбонатный прожилок в альбитите, Гремяха-Вырмес</b>					
Поверхность сферолита	1581-1583	14-18	1339-1340	28-29 оч. слабый	0,03-0,19
<b>84/29.7 - Альбитизированное габбро, Гремяха-Вырмес</b>					
Поверхность сферолита	1580-1582	22-23	1332-1335	44-48	0.14-0.39
<b>22/20,4 - Альбитит с микроклином, Гремяха-Вырмес</b>					
пластинчатые кристаллы	1583	21	1333	51	0.59
<b>доломитовый карбонатит, Пограничное</b>					
Поверхность сферолита	1581-1582	16-18	1333-1335	41-45	0.24-0.31
Внутренняя часть сферолита	1581-1583	17	1338-1339	41-51	0.31-0.47

Рамановские спектры графитов из обоих проявлений аналогичны опубликованным спектрам кристаллического графита. При этом спектры графита из карбонатита, альбитита и альбитизированного габбро Гремяха- Вырмерс практически идентичны и отличаются несколько большей шириной пика G от спектров графита из карбонатного прожилка в альбитите Гремяха-Вырмерс и доломитового карбонатита Пограничного.

Температура образования графита из проявления Пограничное определена по соотношению изотопов углерода между графитом и доломитом как 700°C [6]. Это позволяет нанести фигуративные точки, соответствующие этому графиту на рис. 2. Хорошо видно, что

эти точки лежат в области тренда, созданного точками метаморфогенного графита. Это позволяет использовать наблюдаемые зависимости для определения температуры образования графита из Гремяха-Вырмес. Сопоставляя параметры пика G для графита из карбонатита Гремяха-Вырмес, которые вынесены на тот же график в виде горизонтальных линий с наблюдаемыми трендами, характерными для метаморфических пород, можно видеть, что этот графит образован при температуре не ниже 500°C.

Аналогичный вывод можно сделать для графита из других пород массива.

Сравнивая эти данные с оценками температуры образования карбонатитов и метасоматитов по биотит-пироксеновому термометру можно предположить первичную природу графита в этих образованиях.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 05-05-64144, грантов президента РФ МК-8167.2006.5 и НШ-4818.2006.5 и грантом INTAS 05-1000008-7938*

### Литература

1. Балаганский В.В., Глазнев В.Н., Осипенко Л.Г. Раннепротерозойская эволюция северо-востока Балтийского щита: террейновый анализ // Геотектоника. 1998. №2 С. 16-28.
2. Осокин А.С. Размещение и вещественный состав апатит-титаномагнетит-ильменитовых руд массива Гремяха-Вырмес. Апатиты, КолФАН СССР, 1987, с.90.
3. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах.// М., Недра, 1976, 287 с.
4. Саватенков В.М., Пушкарев Ю.Д., Сергеев А.В., Сулимов Р.Б. Карбонатиты Гремяхи-Вырмес как индикатор новой рудной специализации массива (Россия) // ГРМ, 1999, т.41, №5, с.449-454.
5. Beyssac O., Goffe' B., Chopin C., Rouzaud J. N., Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer// J. metamorphic Geol., 2002, vol. 20 pp. 859-871.
6. Doroshkevich A. G., Wall F., Ripp G. S. Magmatic graphite in dolomite carbonatite at Pogranichnoe, North Transbaikalia, Russia// Contrib Mineral Petrol. 2006. V.153. N 3. P. 339-353.
7. Guedes A., Noronha F., Prieto C., Characterisation of dispersed organic matter from lower Palaeozoic metasedimentary rocks by organic petrography, X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analyses// International Journal of Coal Geology, 2005, vol. 65, pp. 237-249
8. Po'csik I., Hundhausen M., Koo's M., Ley L. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite// Journal of Non-Crystalline Solids 1998 227-230 pp. 1083-1086
9. Rahl J.M., Anderson K.M., Brandon M.T., Fassoulas C. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece// Earth and Planetary Science Letters, 2005, vol. 240 pp. 339- 354
10. Rantitsch G, Grogger W., Teichert C., Ebner F., Hofer C., Maurer E-M., Schaffer B., Toth M. Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps// Int J Earth Sci, (2004) 93: 959-973
11. Rietmeier F.G.M., Mackinon I.D.R. Poorly graphitized carbon as a new cosmothemometer for primitive extraterrestrial materials// Nature 1985, vol. 513 pp. 733-375.
12. Wada H., Tomita T., Matsuura K., Iuchi K., Morikiyo T. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphism, Japan Contrib. Mineral Petrol, 1994, vol. 118 pp. 217-228
13. Wopenka B., Pastersis J.D., Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy.// Amer.Min., 1993, vol. 78 pp. 533-557
14. You T.-F., Huang E., Xu J. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks.// J. metamorphic Geol., 1996, vol. 14, pp. 115-124.