

Е. Н. Фомина, Е. Н. Козлов, О. В. Лохова, К. И. Лохов

Графит как индикатор контактового воздействия Западно-Кейвской интрузии щелочных гранитов, Кольский полуостров

Представлены результаты комплексного петрографо-минераграфического, рамановского и изотопно-геохимического изучения трех типов графитсодержащих пород, распространенных на различном удалении от щелочных гранитов: кианитовых сланцев Больших Кейв, отобранных на значительном удалении от контакта с щелочными гранитами; силлиманитовых сланцев, отобранных вблизи контакта; силекситов, приуроченных к внутренней части щелочно-гранитного массива Западных Кейв. В рассматриваемых породах было выявлено пять морфогенетических типов графита: тонкодисперсный Gr-1, межзерновой Gr-2, гнездовой Gr-3, жильный Gr-4 и сферолитовый Gr-5. Как показало проведенное исследование, разновидности графита отчетливо различаются не только по морфологии, но и по температуре кристаллизации, определенной с помощью RSCM-рамановского геотермометра, и по изотопному составу углерода. Наиболее вероятным источником для аномально "легкого" графита типов Gr-1 и Gr-2 [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -43 \dots -45 \text{‰}$] из кианитовых сланцев является водно-метановый флюид из осадочных пород с органическими соединениями. Углерод графита Gr-5 из силекситов внутренней части щелочно-гранитного массива Западных Кейв, напротив, оказался наиболее "тяжелым" [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -8 \text{‰}$], что свидетельствует о его фиксации из нижнекоровых или мантийных углекислотных флюидов. Таким образом, углерод поступал в породы Кейвской структуры по меньшей мере из двух изотопно-контрастных источников. Графит Gr-3, слагающий основной объем графита экзоконтактовых силлиманитовых сланцев, также является изотопно "легким", но не аномально [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -17 \dots -28 \text{‰}$]. Температура кристаллизации данного графита (435–520 °C) и структурные взаимоотношения с прочими минералами породы свидетельствуют о его синметаморфическом происхождении. Присутствие прожилков изотопно "тяжелого" [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -10 \dots -11 \text{‰}$] высокотемпературного (570–670 °C) графита Gr-4, секущих минералы метаморфического парагенезиса (в том числе Gr-3), указывает на то, что внедрение гранитов происходило в уже метаморфизованные толщи и сопровождалось как термальным, так и флюидным воздействием на них.

Ключевые слова: Кейвская структура, щелочные граниты, графит, изотопный состав углерода, рамановская геотермометрия.

Введение

На современном эрозионном срезе Кейвской структуры щелочные граниты занимают площадь свыше 2500 км² [1]. Их возраст оценивается в 2.7 млрд лет [2]. Таким образом, щелочно-гранитная провинция Кейв является одной из крупнейших и древнейших в мире, что привлекает к ее изучению внимание многих исследователей. В то же время вопрос о механизме взаимодействия рассматриваемых щелочных гранитов с породами обрамления по сей день является дискуссионным. Одни авторы предполагают метасоматическую природу данных образований [3], другие придерживаются представлений об их магматическом генезисе, однако выдвигают разные гипотезы о внедрении либо в осадочные породы того же тектоно-магматического цикла [4], либо в более древние породы, уже метаморфически преобразованные к моменту контактового воздействия [5].

Ключом к расшифровке условий внедрения рассматриваемых гранитов может послужить изучение еще одной "визитной карточки" Кейв – углеродистого вещества, и в частности графита, которым богаты самые разнообразные породы Кейвской структуры [6]. Особенности морфологии графита, характер его распределения и взаимоотношений с окружающими минералами в совокупности обладают высокой информативностью в исследовании его первичной природы и условий преобразования вмещающих пород в ходе различных метаморфо-метасоматических событий. Это обусловлено устойчивостью углеродистого вещества, которое в зависимости от характера и условий изменения, перекристаллизации и деформирования породы не выносятся из породы, а определенным образом перераспределяется, образует выделения той или иной величины и формы, сегрегируется и выполняет трещины [6; 7]. В последние десятилетия был произведен прорыв в изучении термальной истории графита. Он обусловлен появлением нового исследовательского инструмента – рамановских геотермометров, позволяющих производить *in situ* оценку температуры кристаллизации метаморфически преобразованного (в том числе контактового) углеродистого вещества [8; 9].

Помимо того, для расшифровки природы графита одним из важнейших и весьма информативных показателей является изотопный состав углерода. Еще в 1968 г. Э. М. Галимов, анализируя накопленный объем данных, сделал заключение о том, что образование графита в природе возможно в результате: (1) метаморфизма органического вещества; (2) воздействия магматической интрузии на карбонатные породы; (3) восстановления углерода из продуктов дегазации магматических расплавов [10]. Поскольку источники углеродистого вещества (органика, осадочные и магматические карбонаты, мантия) характеризуются различными отношениями ¹³C/¹²C, этот параметр является индикатором генезиса графита. Изотопные

характеристики основных резервуаров углерода контрастны: среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) органического вещества близко к -25‰ , осадочные карбонаты значительно "тяжелее" (от -2 до $+2\text{‰}$), а "мантийный" углерод характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}$, близкой к -5‰ ... -7‰ [11]. В то же время значение $\delta^{13}\text{C}$ графита зависит не только от источника(ов) вещества, но и от состава агента переноса углерода, температуры и ряда других факторов, что несколько усложняет интерпретацию. Величина $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) графита из большинства геологических объектов находится в диапазоне от -2 до -35‰ [12].

В ходе настоящего исследования петрографо-минераграфическими, Раман-спектроскопическим и изотопно-геохимическим методами изучены три типа графитсодержащих пород, распространенных на различном удалении от щелочных гранитов: (1) кианитовые сланцы Больших Кейв, отобранные на значительном удалении от контакта со щелочными гранитами (месторождение г. Тяпшманюк); (2) силлиманитовые сланцы, отобранные вблизи контакта (г. Макзабак); (3) силекситы, приуроченные к внутренней части щелочно-гранитного массива Западных Кейв (район Ровозера) (рис. 1). Подобного комплексного исследования графитсодержащих пород Кейв до настоящего момента времени не проводилось.

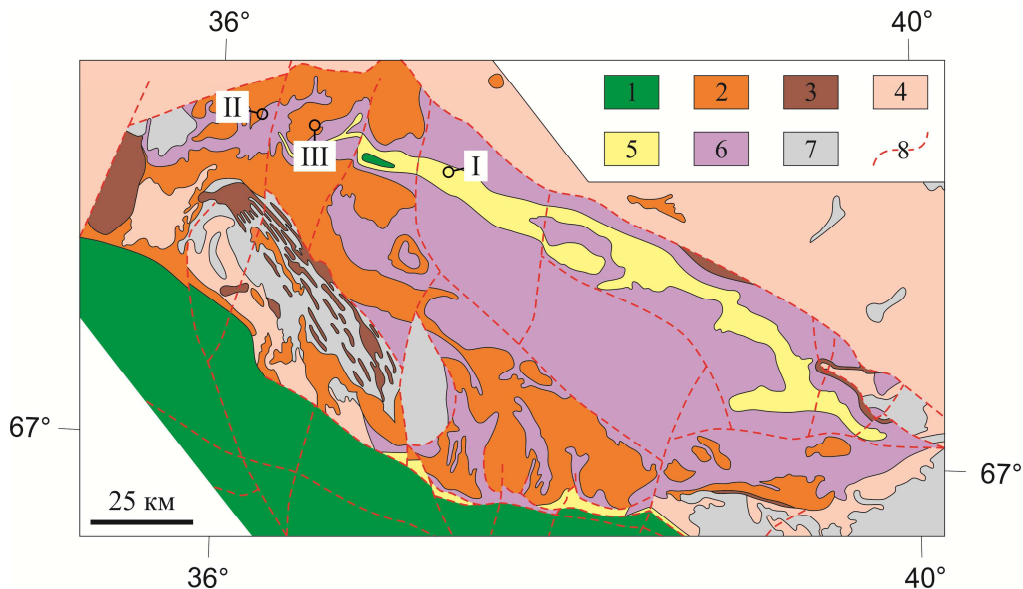


Рис. 1. Положение точек отбора проб на геологической схеме Кейвской структуры (по [13] с упрощениями): I – кианитовые сланцы; II – силлиманитовые сланцы; III – силекситы.

Условные обозначения: 1 – базиты и ультрабазиты, PR₁; 2 – щелочные граниты, AR₂;

3 – габброиды, AR₂; 4 – гранитоиды нормальной щелочности (нерасчлененные), AR₂;

5 – глиноземистые сланцы кейвской серии, AR₂; 6 – породы тундровой серии

(кислые, средние и основные метавулканыты, слюдяные парасланцы), AR₂; 7 – гнейсы и амфиболиты кольской серии (комплекса основания), AR;

Fig. 1. Sampling point's position on the geological scheme of the Keivy structure (by [13] with simplifications):

I – kyanite schists; II – sillimanite schists; III – silicites. Legend: 1 – basites and ultrabasites, PR₁;

2 – alkaline granites, AR₂; 3 – gabbroids, AR₂; 4 – granitoids of normal alkalinity (undivided), AR₂;

5 – keivy series aluminous schists, AR₂; 6 – tundra series rocks (acidic, medium, basic metavolcanites,

micaceous parashists), AR₂; 7 – gneisses and amphibolites of Kola series (basement complex), AR;

8 – tectonic faults

Материалы и методы

В качестве первичного материала послужили 4 штуфовых образца кианитовых сланцев, 12 образцов силлиманитовых сланцев и 6 образцов графитсодержащих силекситов. Подготовительный этап работ включал исследования в проходящем и отраженном свете петрографических шлифов, шлифов без покровного стекла и аншлифов, проведенные в ГИ КНЦ РАН с помощью оптического микроскопа Axioplan 2 imaging (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой.

Изотопные исследования углерода графитов проводились в ИИМК РАН на масс-спектрометре IRMC Delta V (Thermo Finnigan). Исходные штуфовые образцы были механически разделены на пробы с максимальной концентрацией одной из модификаций графита. Исследуемые навески истертого вещества весом порядка 2 г были подвергнуты химической обработке соляной кислотой с добавлением фторида аммония для растворения карбонатной и силикатной составляющих пробы. Экстракция вещества в систему напуска осуществлялась путем сжигания образца, т. е. перевода углерода в состояние CO₂. Инструментальная погрешность определения изотопного состава углерода не превышала $\pm 0.05\text{‰}$ (95%-й доверительный интервал).

Регистрация рамановских спектров производилась в ИГ КарНЦ РАН с помощью дисперсионного спектрометра комбинационного рассеяния Nicolet Omega XP (Thermo Scientific), оборудованного конфокальным микроскопом Olympus BX41 с 10-, 50- и 100-кратными объективами и цифровой камерой для фотодокументации. Препаратами для анализа послужили аншлифы и шлифы без покровного стекла. Спектры регистрировались при следующих параметрах съемки: длина волны возбуждающего He-Ne-лазера 532 нм, мощность лазера варьировала от 10 до 30 мВт, время экспозиции 4–30 с, число повторений 2–30. При калибровке использовалась полоса 521 см^{-1} кремниевой пластинки. Спектральное разрешение составляло $\pm 5\text{ см}^{-1}$; диапазон спектрального окна от 100 до $3\,500\text{ см}^{-1}$.

В целях выявления возможной гетерогенности внутренней структуры индивидов и коррекции шума для каждой морфологической разновидности графита записывалось не менее 20 спектров, а также регистрировались спектры соседних минералов. Декомпозиция спектров и определение позиций пиков, их площади (A), ширины на половине высоты линий (FWHM) и интенсивности (I) осуществлялись с помощью программного обеспечения PeakFit 4.12 (Systat Software GmbH). Пики аппроксимировались функцией Фойгта. Декомпозиция основывалась на современном представлении о присутствии в спектре природного графита до 8-9 пиков (линий) [8; 9; 14]. Согласно этим представлениям, рамановский спектр углеродистого вещества подразделяется на области первого ($1\,100\text{--}1\,800\text{ см}^{-1}$) и второго ($2\,500\text{--}3\,100\text{ см}^{-1}$) порядка. В области первого порядка у графита с совершенной кристаллической структурой присутствует лишь один острый пик в позиции $\sim 1\,580\text{ см}^{-1}$ (т. н. G-пик), который отражает плоскостные вибрации атомов углерода в структуре графита. В спектре графитов с менее упорядоченной кристаллической решеткой, имеющей дефекты графеновых слоев, появляются дополнительные пики первого порядка в области $\sim 1\,350\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1\,620\text{ см}^{-1}$ (D1 и D2 соответственно). В ряде случаев также наблюдаются слабые по интенсивности линии в районе $1\,400\text{--}1\,500\text{ см}^{-1}$ (пик D3) и $1\,100\text{--}1\,200\text{ см}^{-1}$ (D4), особенно широкие в слабо упорядоченном аморфном веществе. С ростом степени кристалличности от разупорядоченного к упорядоченному углеродистому веществу (с увеличением температуры кристаллизации) уменьшаются интенсивности и площади D-пиков и исчезают слабые линии [8; 14]. Кроме того, несколько пиков присутствует в области второго порядка, однако они не учитываются при рамановской геотермометрии и их рассмотрение выходит за рамки настоящей публикации. На рис. 2 приведена принципиальная схема декомпозиции в области первого порядка (a) и характерные спектры графита различных морфотипов из пород Кейв, полученные при оригинальном исследовании (b–f).

a. Зарегистрированный рамановский спектр

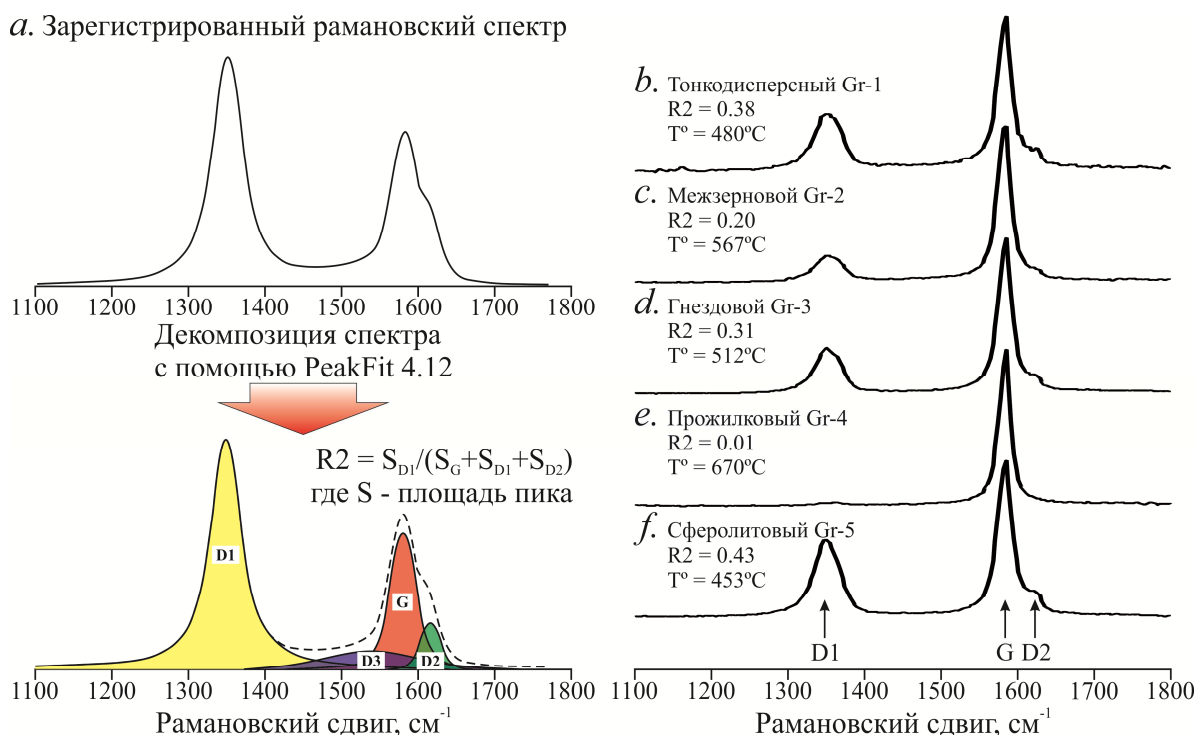


Рис. 2. Принципиальная схема декомпозиции рамановского спектра графита в области первого порядка (a) и характерные спектры графита различных морфотипов из исследованных пород Кейвской структуры (b–f)
Fig. 2. Schematic decomposition diagram of graphite Raman spectrum in the first order field (a) and characteristic spectra of different morphological graphite types received from the studied rock species of the Kiev structure (b–f)

Для оценки температуры кристаллизации графита был применен RSCM-рамановский геотермометр, разработанный О. Beussac с соавторами [8], в модификации М. Аоуа с соавторами [9]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 221.0(\text{R}2)^2 - 637.1(\text{R}2) + 672.3 \text{ (для контактового метаморфизма),}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 91.4(\text{R}2)^2 - 556.3(\text{R}2) + 676.3 \text{ (для регионального метаморфизма),}$$

где R2 – отношение площади пика D1 к сумме площадей пиков G, D1 и D2. Вычисления показали, что для каждого из образцов разница между значениями, полученными при решении приведенных уравнений, стабильна и относительно невелика ($15 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Для упрощения далее будут приведены итоги расчетов по уравнению для графита, образовавшегося при региональном метаморфизме.

Результаты и обсуждение

Среди изученных пород наиболее удаленными от контакта со щелочными гранитами являются конкреционно-параморфические **кианитовые сланцы** червуртской свиты кейвской серии г. Тяпшманюк. Это меланократовые породы с пятнистой текстурой и порфиروبластовой структурой (рис. 3, а). В данной разновидности кианитовых сланцев в основной ткани, сложенной мелкозернистым агрегатом кварца, мусковита, графита и рутила, макроскопически выделяются крупные (от 1 до 3 см в поперечнике) конкреции и параморфозы кианита (рис. 3, б). Концентрация углерода в этих сланцах в среднем составляет 2.27 мас.% [7], графит присутствует во всех породообразующих минералах сланцев. Плотность распределения тонкодисперсных включений графита Gr-1 (диаметр от долей мкм до 3 мкм, рис. 3, с) в породе сильно варьирует, достигая максимума в кварце основной ткани породы, что придает последней черный цвет. В интерстициях зерен практически всех фаз, в том числе в параморфозах и конкрециях кианита (рис. 3, д), наблюдаются межзерновые чешуйки графита Gr-2 размером от первых мкм до 0.02 мм по удлинению (рис. 3, е), возникновение которых связывают с перекристаллизацией породы и ростом отдельных крупных кристаллов кианита [5]. Как показали проведенные исследования, графит из основной ткани и кианитовых обособлений имеет очень близкий между собой изотопный состав и достаточно гомогенен: $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = $-43.4 \dots -44.8 \text{ ‰}$ (по 8 анализам). В то же время анализ рамановских спектров показал, что температуры образования этих двух форм графита различны: для Gr-1 получены значения $470\text{--}530^{\circ}\text{C}$, а для Gr-2 – $565\text{--}570^{\circ}\text{C}$.

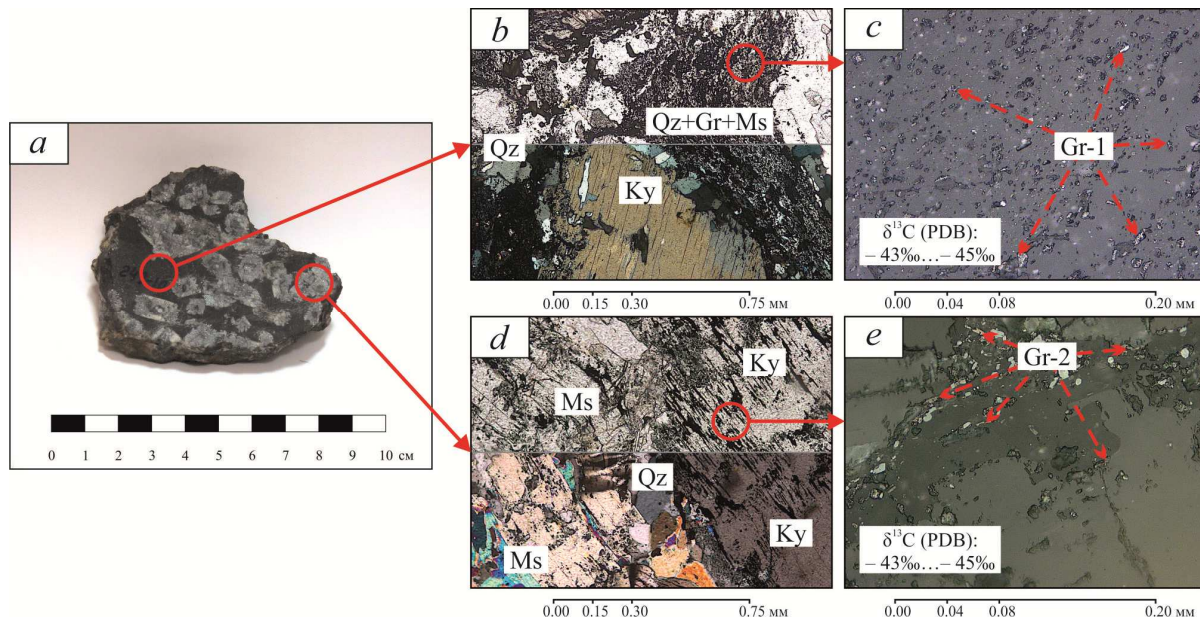


Рис. 3. Кьянитовый сланец: общий вид (а); структурный облик основной ткани породы (б) и морфология содержащегося в ней тонкодисперсного графита Gr-1 (с); характер распределения в кьянитовых обособлениях межзернового графита Gr-2 (д) и его морфология (е).

Фотографии (б) и (д) – в проходящем свете (верхняя часть с одним николем, нижняя – с двумя), (с) и (е) – в отраженном свете с одним николем

Fig. 3. Kyanite schist: general view (a); the structural appearance of rock matrix (b) and the morphology of fine graphite Gr-1 contained therein (c); the distribution pattern of the intergranular graphite Gr-2 in kyanite segregations (d) and its morphology (e). Photo (b) and (d) – in the transmitted light (the upper part with one Nicol prism, the bottom – with two Nicol prisms), (c) and (e) – in the reflected light with one Nicol prism

Силлиманитовые сланцы червуртской свиты кейвской серии развиты преимущественно в западной части структуры Кейв, вблизи интрузий щелочных гранитов [5]. Изученные силлиманитовые породы были

опробованы вблизи г. Макзабак (Западные Кейвы). На данном участке они залегают в толще гранатово-слюдяных сланцев в виде узких полос и линз шириной до 20 м и длиной до 300 м и расположены всего в 120 м от ближайшей интрузии щелочных гранитов, в связи с чем силлиманитовые сланцы представляют наибольший интерес для настоящего исследования. Эти породы характеризуются структурно-конституционной такситовостью (рис. 4, *a*), обусловленной широкими вариациями структурного рисунка и минерального состава как вкрест линз, так и по латерали. Породообразующими и второстепенными минералами силлиманитовых сланцев являются (в переменном количестве) силлиманит, ставролит, кианит (распространен локально), мусковит, кварц, хлоритоид, хлорит, графит. В аксессуарных количествах распространены ильменит, рутил, монацит, апатит, корунд, ортит, циркон, молибденит, каолинит и др. В общем объеме породы преобладает силлиманит в виде тонких призм и волокон, собранных в сноповидные либо спутанно-волоконистые агрегаты. Среди агрегатов силлиманита встречаются единичные призматические кристаллы кианита. Ставролит слагает крупные идиоморфные пойкилобласты, содержащие в себе мелкие включения кварца, ильменита, рутила, ортита и в ряде случаев частично замещенные хлоритом. Часто наблюдаются пересечения кристаллов ставролита графитовыми прожилками (рис. 4, *d*). Мусковит представлен двумя генерациями: первая – это мелкие лейсты (первые мм по удлинению), присутствующие в малых количествах в основной массе породы совместно с силлиманитом; вторая – крупные (0.2–1.0 см) чешуйки, образующие кумулобластовые скопления совместно с графитом и хлоритом. Кварц установлен в виде пойкилобластовых включений в ставролите и ксеноморфных зерен в основной ткани породы. Каолинит и хлорит встречаются в небольших количествах и развиваются по силлиманиту, ставролиту и слюдам, иногда – с образованием полных псевдоморфоз. Для дальнейших рассуждений важным является присутствие ставролита, ограничивающего термальный диапазон образования данных пород (рис. 5).

В рассматриваемых сланцах установлено несколько морфотипов графита: тонкодисперсный Gr-1, мелкочешуйчатый межзерновой Gr-2, гнездовой Gr-3 и жильный Gr-4. Графит двух первых разновидностей (Gr-1 и Gr-2) присутствует в резко подчиненных количествах. Крупночешуйчатый графит Gr-3 образует гнезда или желваки размером до 10 см, сложенные агрегатом из разориентированных чешуек, иглолочек и тонких извилистых пластин (рис. 4, *b, c*).

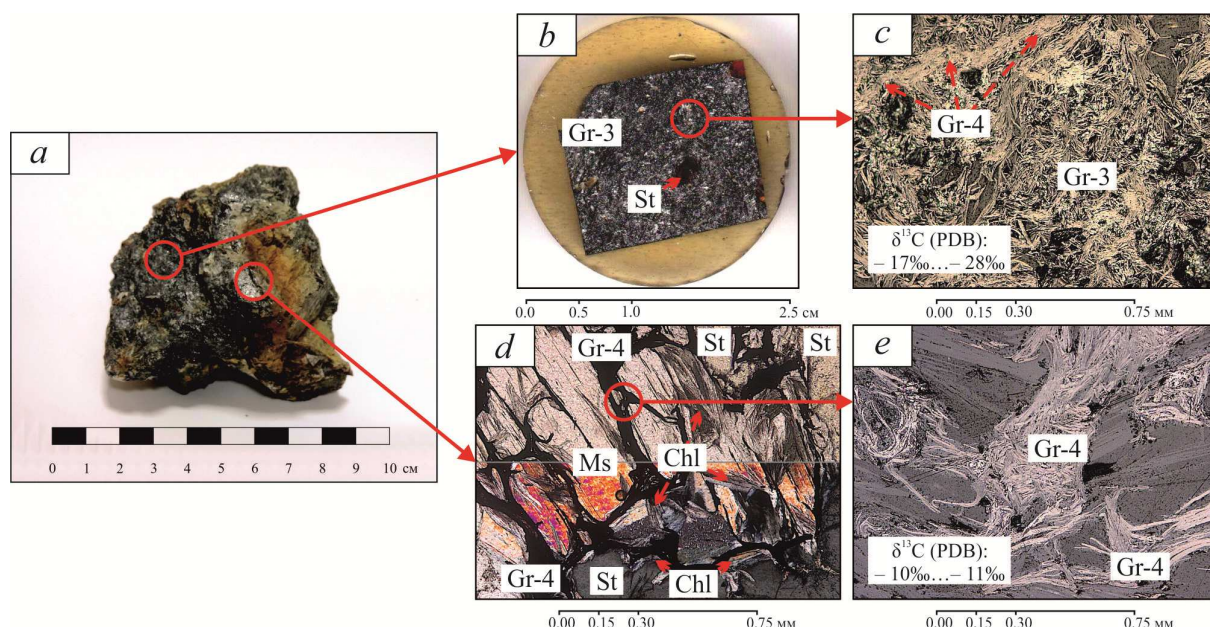


Рис. 4. Силлиманитовый сланец: общий вид (*a*); фото аншлифа графитового желвака (*b*) и слагающий его гнездовой графит Gr-3 в отраженном свете (*c*) (с одним николем);

мусковит-ставролитовый участок породы с прожилками графита Gr-4 (*d*) (фото в проходящем свете, верхняя часть с одним николем, нижняя – с двумя)

и морфология последнего в отраженном свете (*e*) (с одним николем)

Fig. 4. Sillimanite schist: general view (*a*); photo of polished section of the graphite nodule (*b*) and of its constituent – nest-shaped graphite Gr-3 in the reflected light (*c*) (one Nicol prism); muscovite-staurolite part of the rock veined with graphite Gr-4 (*d*) (photo in transmitted light, the upper part with one Nicol, the bottom – with two) and the morphology of the latter in the reflected light (*e*) (with one Nicol prism)

Для гнездового графита Gr-3 определен интервал температур кристаллизации от 435 до 520 °C (медиана 505 °C), что соответствует условиям устойчивости ставролита (рис. 5). Парагенность гнездового графита Gr-3 со ставролитом, силлиманитом и мусковитом подтверждается результатами петрографического

изучения, так как указанные минеральные фазы в рассматриваемых породах повсеместно ассоциируют друг с другом.

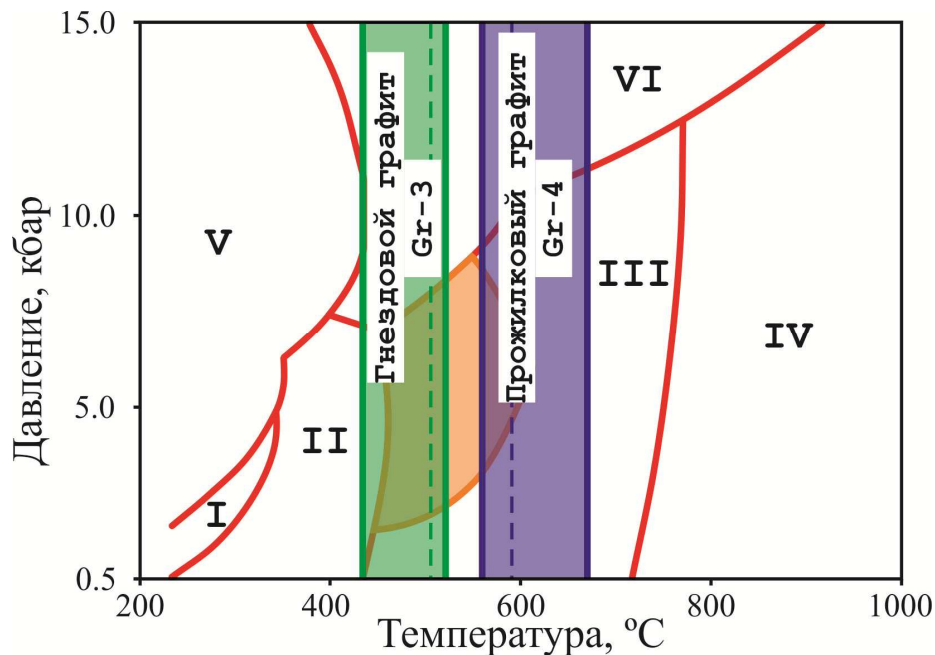


Рис. 5. Температурные диапазоны кристаллизации гнездового (Gr-3) и прожилкового (Gr-4) графитов, определенные методом рамановской геотермометрии. Пунктиром отмечены медианы. Границы фаций (красные линии) и поле (оранжевое) устойчивости ставролита по [15]. Фации: I – пренит-пумпеллитовая; II – зеленосланцевая; III – амфиболитовая; IV – гранулитовая; V – голубосланцевая; VI – эцлогитовая
 Fig. 5. Temperature ranges of the nest-shaped (Gr-3) and vein (Gr-4) graphite crystallization defined by Raman geothermometry. The dashed lines represent the medians. Facies boundaries (red lines) and the field (orange) of staurolite stability by [15]. Facies: I – prehnite-pumpellyite; II – greenschist; III – amphibolite; IV – granulite; V – blueschist; VI – eclogite

Четвертая генерация Gr-4 представлена в виде прожилков мощностью от первых мм до 2 см, сложенных крупными изогнутыми лейстами графита (рис. 4, e), ассоциирующими с монацитом, рутилом и ильменитом. Прожилки Gr-4 занимают секущее положение по отношению ко всем породообразующим минералам, а в местах пересечения ставролита, силлиманита и мусковита прожилковым графитом Gr-4 у породообразующих минералов образовались каймы, сложенные хлоритом (рис. 4, d). Установлено также пересечение графитовыми прожилками Gr-4 гнезд графита Gr-3 (рис. 4, c). Температура кристаллизации прожилкового графита Gr-4 была существенно выше, чем у гнездового графита Gr-3, и составляла 570–670 °C при медиальном значении 590 °C (рис. 5).

Изотопный состав углерода графитов Gr-3 и Gr-4 также оказался различен. Диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) для большинства проб Gr-3 составил от -16.8 до -19.3 ‰ (9 проб), а в одном анализе данная величина достигла значения -27.9 ‰. Углерод Gr-4 оказался значимо более "тяжелым": $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = -10.1 ... -10.7 ‰ (2 пробы).

Графитсодержащие **силекситы** были отобраны из линзы размером около 10×20 м в центральной части щелочно-гранитного массива вблизи Ровозера. Данный силексит – массивная крупнозернистая порода молочно-белого цвета, состоящая более чем на 90 об.% из кварца, второстепенные минералы представлены микроклином, мусковитом, астрофиллитом, арфведсонитом и др. Содержание графита достигает 2 об.%. В этих породах графит представлен исключительно в виде сферических образований (Gr-5) диаметром от долей мм до 5 мм (рис. 6, a, b). Сферолиты имеют неровную поверхность, сложены плотными агрегатами графита, иногда зональны, в породе распределены неравномерно. Gr-5 содержит в себе наиболее изотопно "тяжелый" углерод из всех проанализированных проб: $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = -7.8 ... -8.5 ‰ (2 пробы). Диапазон температур, полученных с помощью рамановской спектроскопии, для Gr-5 составил 435–470 °C.

Таким образом, в изученных породах Кейвской структуры было выявлено присутствие пяти морфогенетических типов графита, ранее описанных в качестве основных [6; 7]: тонкодисперсный Gr-1, мелкочешуйчатый межзерновой Gr-2, крупночешуйчатый гнездовой Gr-3, жильный Gr-4 и сферолитовый Gr-5. Указанные пять разновидностей графита отчетливо различаются не только по морфологии, но и по температуре кристаллизации и изотопному составу углерода. Это наглядно иллюстрируется диаграммой в координатах $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) – T(°C) (рис. 7), на которой области, очерчивающие фигуративные точки рассмотренных графитов, представлены пятью непересекающимися полями. При этом можно выделить три изотопных модификации

графита: (1) "легкую" (Gr-1, Gr-2); (2) "тяжелую" (Gr-4, Gr-5); (3) "промежуточную" (Gr-3). В совокупности эти изотопные разновидности графита не только охватывают практически весь интервал $\delta^{13}\text{C}$ (PDB), характерный для углерода графита (установленный диапазон вариаций составляет 37 ‰), но и выходят за его нижнюю границу, достигая величины -45 ‰. Необходимо отметить, что столь же аномально изотопно "легкий" графит ранее уже отмечался в работе [16] для кианитовых сланцев месторождений Манюк и Воргельурта. В указанной публикации авторы аргументированно предполагают, что источником углерода для подобного графита послужил водно-метановый флюид из осадочных пород с органическими соединениями.

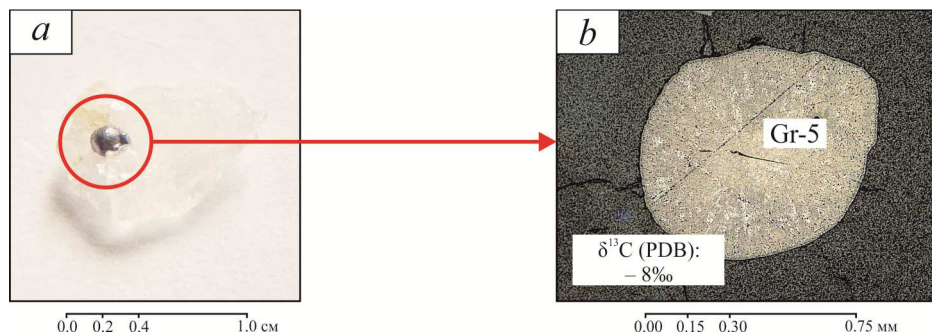


Рис. 6. Силексит: макрофото образца со сферолитом графита Gr-5 (a) и внутреннее строение последнего в отраженном свете при одном николе (b)
Fig. 6. Silixite: macro photo of the sample with a spherulitic graphite Gr-5 (a) and the internal structure of the latter in the reflected light with one Nicol prism (b)

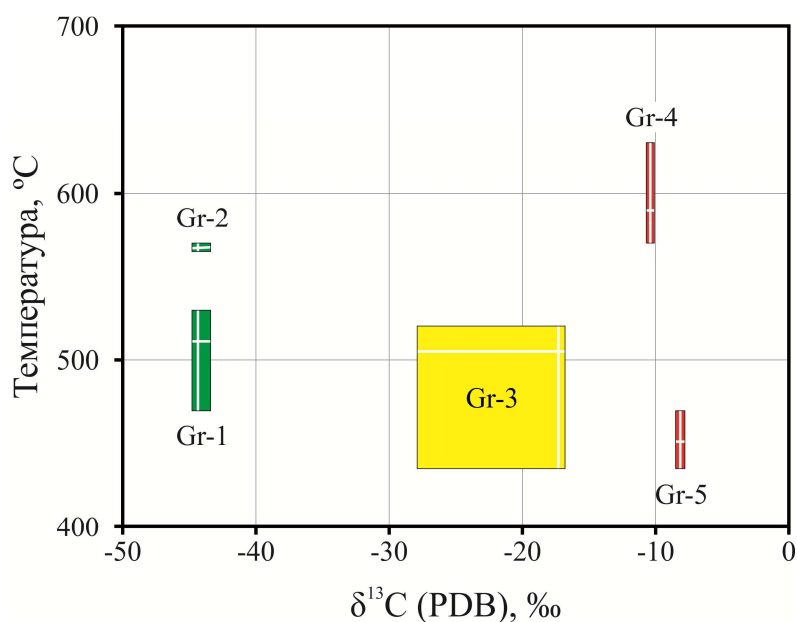


Рис. 7. Диапазоны значений температур (°C) и изотопных составов $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) (‰) графита различных морфотипов из пород Кейвской структуры. Gr-1 и Gr-2 – соответственно тонкодисперсный и межзерновой из кианитовых сланцев; Gr-3 и Gr-4 – соответственно гнездовой и жильный из силлиманитовых сланцев; Gr-5 – сферолитовый из силекситов. Белыми линиями отмечены медианы
Fig. 7. The temperature ranges (°C) and isotopic compositions $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) (‰) of various morphological graphite types of Keivy structure rocks. Gr-1 and Gr-2 – respectively fine-dispersed and intergranular from kyanite schists; Gr-3 and Gr-4 – respectively nest-shaped and vein from sillimanite schists; Gr-5 – spherulitic, from silixites. White lines mark the medians

Напомним, что межзерновой графит Gr-2 предположительно сформировался из тонкодисперсного Gr-1 при перекристаллизации породы и образовании отдельных крупных кристаллов кианита [5]. В таком случае приходится констатировать, что перекристаллизация кианитовых сланцев в условиях значительного роста температуры не сопровождалась существенным изменением изотопного состава содержащегося в них углерода, диапазон вариаций которого не превышает 1.5 ‰.

Наиболее "тяжелым" (-8 ‰) ожидаемо оказался углерод графита из внутренней части щелочно-гранитного массива Западных Кейв (сферолитовый Gr-5 из силекситов). Согласно имеющимся данным

графит с подобными изотопными характеристиками образуется при фиксации из водно-углекислотных нижнекоровых или мантийных углекислотных флюидов при изобарическом остывании системы "порода – флюид" [12; 17]. Это позволяет сделать заключение о поступлении углерода в породы Кейв по меньшей мере из двух изотопно контрастных источников. Исходя из полученных оценок температур, кристаллизация сферолитов Gr-5 происходила на завершающем этапе становления массива щелочных гранитов.

В рамках настоящего исследования наибольший интерес представляет графит типов Gr-3 и Gr-4 из силлиманитовых сланцев, отобранных в экзоконтакте щелочно-гранитного массива Западных Кейв. Углерод гнездового графита Gr-3, являющегося согласно полученным петрографо-минераграфическим и геотермометрическим данным синметаморфическим, представляет собой "промежуточную" изотопную разновидность [$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = -17...-28 ‰]. Вероятным механизмом образования этого графита представляется флюидная ремобилизация отмеченного ранее аномально "легкого" углерода при динамичном утяжелении флюида в ходе его миграции за счет релеевского исчерпания и/или осаждение из мультикомпонентной смеси водно-метанового и углекислотного флюидов из указанных выше источников. Кроме того, данные изотопные характеристики могут быть результатом механического смешения изотопно "легкого" и "тяжелого" углеродного вещества, аналогичного рассмотренному ранее.

В то же время структурные взаимоотношения прожилкового графита Gr-4 с силлиманитом, ставролитом, мусковитом, гнездовым графитом Gr-3 (его секущее положение относительно указанных минеральных фаз) позволяют заключить, что прожилковый графит является более поздним по отношению к минералам метаморфической ассоциации. Определенные для данного графита высокие температуры кристаллизации могут указывать на его формирование в условиях "прогрева", вызванного энергетической подпиткой со стороны внедрявшихся щелочных гранитов. Более того, щелочные граниты, по всей видимости, являлись и источником вещества для прожилкового графита Gr-4. Об этом свидетельствует почти столь же "тяжелый" состав его углерода, что и у графита из силекситов внутренней части массива: $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = -10...-11 ‰.

Заключение

Проведенные исследования показали, что поступление углерода в породы Кейв происходило по меньшей мере из двух изотопно контрастных источников: (1) "легкого" водно-метанового флюида из осадочных пород с органическими соединениями и (2) "тяжелого" углекислотного флюида, поступавшего непосредственно из щелочных гранитов. Исходя из полученных данных, к моменту внедрения щелочных гранитов Западных Кейв обрамляющие их породы кейвской серии уже были метаморфизованы не менее чем в условиях эпидот-амфиболитовой фации, что подтверждает гипотезу И. В. Белькова [5]. Контактное воздействие со стороны гранитов было выражено как в термальном воздействии, так и в привносе вещества во флюидной фазе из магматической камеры, что фиксируется по появлению прожилков изотопно "тяжелого" графита, секущих минералы метаморфического парагенезиса. Сделанные в работе выводы в некоторой мере являются предварительными. В дальнейшем предполагается произвести их заверку как с привлечением дополнительного фактического материала (в первую очередь измерений изотопных составов углерода), так и посредством использования ряда независимых методов (XRD, TWEEQU, исследования изотопных систематик благородных газов и др.).

Благодарности

Авторы выражают глубочайшую признательность Ю. Н. Нерадовскому (ГИ КНЦ РАН) за предоставленные пробы кианитовых сланцев, В. А. Колодею (ИГ КарНЦ РАН) – за техническую помощь при работе на рамановском спектрометре. Работа выполнена в Геологическом институте Кольского научного центра РАН по государственному заказу № 0231-2015-0007.

Библиографический список

1. Батиева И. Д. Петрология щелочных гранитов Кольского полуострова. Л. : Наука, 1976. 224 с.
2. Баянова Т. Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб. : Наука, 2004. 174 с.
3. Минц М. В. История и главные закономерности формирования раннедокембрийской коры Восточно-Европейского кратона // Глубинное строение, эволюция и полезные ископаемые раннедокембрийского фундамента Восточно-Европейской платформы : Интерпретация материалов по опорному профилю 1-ЕВ, профилям 4В и ТАТСЕЙС : в 2 т. М. : ГЕОКАРТ; ГЕОС, 2010. Т. 2. С. 309–334.
4. Балаганский В. В., Мыскова Т. А., Скублов С. Г. О возрасте кислых метавулканитов лебяжинской толщи архея, Кольский п-ов, Балтийский щит // Геология и геохронология породообразующих и рудных процессов в кристаллических щитах : мат. Всерос. (с междунар. участием) конф. Апатиты, 8–12 июля 2013 г. Апатиты : Изд-во К & М, 2013. С. 17–20.
5. Бельков И. В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.

6. Мележик В. А., Басалаев А. А., Предовский А. А., Балабонин Н. Л., Болотов В. И., Павлова М. А., Гавриленко Б. В., Абзалов М. З. Углеродистые отложения ранних этапов развития Земли. Л. : Наука, 1988. 197 с.
7. Сидоренко С. А., Сидоренко А. В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия // Труды ГИН АН СССР. М. : Наука, 1975. 115 с.
8. Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // *J Metamorphic Geology*. 2002. V. 20, N 9. P. 859–871. DOI: 10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x.
9. Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. Extending the applicability of Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks // *J Metamorphic Geology*. 2010. V. 28, N 9. P. 895–914. DOI: 10.1111/j.1525-1314.2010.00896.x.
10. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М. : Недра, 1968. 226 с.
11. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin : Springer, 2015. 402 p. DOI: 10.1007/978-3-319-19716-6.
12. Luque F. J., Crespo-Feo E., Barrenechea J. F., Ortega L. Carbon isotopes of graphite: implications on fluid history // *Geoscience Frontiers*. 2012. V. 3, N 2. P. 197–207. DOI: 10.1016/j.gsf.2011.11.006.
13. Геологическая карта Кольского региона (северо-восточная часть Балтийского щита). Масштаб 1:500 000 / гл. ред. Ф. П. Митрофанов. Апатиты : ГИ КНЦ РАН, 1996.
14. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy // *American Mineralogist*. 1993. V. 78, N 5–6. P. 533–557.
15. Bushmin S. A., Glebovitsky V. A. Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to the Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold // *Transactions of Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences*. 2016. N 2. P. 3–27. DOI: 10.17076/geo265.
16. Bushmin S. A., Glebovitskii V. A., Prasolov E. M., Lokhov K. I., Vapnik E. A., Savva E. V., Shcheglova T. P. Origin and composition of fluid responsible for metasomatic processes in shear zones of the Bolshie Keivy tectonic nappe, Baltic Shield: carbon isotope composition of graphite // *Dokl. Earth Sci*. 2011. V. 438, N 1. P. 701–704. DOI: 10.1134/S1028334X11050308.
17. Luque F. J., Pasteris J. D., Wopenka B., Rodas M., Barrenechea J. F. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // *American Journal of Science*. 1998. V. 298. P. 471–498.

References

1. Batiava I. D. *Petrologiya schelochnyh granitov Kolskogo poluostrova* [Petrology of alkaline granites of the Kola Peninsula]. L. : Nauka, 1976. 224 p.
2. Bayanova T. B. *Vozrast repnykh geologicheskikh kompleksov Kolskogo regiona i dlitelnost protsessov magmatizma* [Age of main geological complexes of the Kola region and duration of magmatic processes]. SPb. : Nauka, 2004. 174 p.
3. Mints M. V. *Istoriya i glavnye zakonomernosti formirovaniya rannedokembriyskoy kory Vostochno-Evropeyskogo kratona* [History and the main regularities in the formation of early Precambrian crust of the East European Craton] // *Glubinnoe stroenie, evolyutsiya i poleznye iskopaemye rannedokembriyskogo fundamenta Vostochno-Evropeyskoy platformy : Interpretatsiya materialov po opornomu profilu 1-EV, profilam 4V i TATSEYS : v 2 t. M. : GEOKART; GEOS, 2010. V. 2. P. 309–334.*
4. Balaganskiy V. V., Myskova T. A., Skublov S. G. *O vozraste kislykh metavulkanitov lebyazhinskoy tolschi arheya, Kolskiy p-ov, Baltiyskiy schit* [On the age of felsic metavolcanites of the Archaean Lebyazhka sequence, Kola region, Baltic shield] // *Geologiya i geohronologiya porodoobrazuyuschih i rudnykh protsessov v kristallicheskih schitah : mat. Vseros. (s mezhdunar. uchastiem) konf. Apatity, 8–12 iyulya 2013 g. Apatity : Izd-vo K & M, 2013. P. 17–20.*
5. Bel'kov I. V. *Kianitovye slantsy svity Keyv* [The kyanite schists of formation Keivy]. M. ; L. : Izd-vo AN SSSR, 1963. 321 p.
6. Melezhih V. A., Basalaev A. A., Predovskiy A. A., Balabonin N. L., Bolotov V. I., Pavlova M. A., Gavrilenko B. V., Abzalov M. Z. *Uglerodistye otlozheniya rannih etapov razvitiya Zemli* [Carbon sediments of early stages of the Earth development]. L. : Nauka, 1988. 197 p.
7. Sidorenko S. A., Sidorenko A. V. *Organicheskoe veschestvo v osadochno-metamorфических породах докембрия* [The organic matter in sedimentary-metamorphic rocks of Precambrian] // *Trudy GIN AN SSSR. M. : Nauka, 1975. 115 p.*
8. Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // *J Metamorphic Geology*. 2002. V. 20, N 9. P. 859–871. DOI: 10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x.
9. Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. Extending the applicability of Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks // *J Metamorphic Geology*. 2010. V. 28, N 9. P. 895–914. DOI: 10.1111/j.1525-1314.2010.00896.x.

10. Galimov E. M. Geohimiya stabilnyh izotopov ugleroda [Geochemistry of stable isotopes of carbon]. М. : Nedra, 1968. 226 p.
11. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Berlin : Springer, 2015. 402 p. DOI: 10.1007/978-3-319-19716-6.
12. Luque F. J., Crespo-Feo E., Barrenechea J. F., Ortega L. Carbon isotopes of graphite: implications on fluid history // *Geoscience Frontiers*. 2012. V. 3, N 2. P. 197–207. DOI: 10.1016/j.gsf.2011.11.006.
13. Geologicheskaya karta Kolskogo regiona (severo-vostochnaya chast Baltiyskogo schita) [Geological map of the Kola region (north-eastern part of the Baltic Shield)]. Masshtab 1:500 000 / gl. red. F. P. Mitrofanov. Apatity : GI KNTs RAN, 1996.
14. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy // *American Mineralogist*. 1993. V. 78, N 5–6. P. 533–557.
15. Bushmin S. A., Glebovitsky V. A. Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to the Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold // *Transactions of Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences*. 2016. N 2. P. 3–27. DOI: 10.17076/geo265.
16. Bushmin S. A., Glebovitskii V. A., Prasolov E. M., Lokhov K. I., Vapnik E. A., Savva E. V., Shcheglova T. P. Origin and composition of fluid responsible for metasomatic processes in shear zones of the Bolshie Keivy tectonic nappe, Baltic Shield: carbon isotope composition of graphite // *Dokl. Earth Sci.* 2011. V. 438, N 1. P. 701–704. DOI: 10.1134/S1028334X11050308.
17. Luque F. J., Pasteris J. D., Wopenka B., Rodas M., Barrenechea J. F. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // *American Journal of Science*. 1998. V. 298. P. 471–498.

Сведения об авторах

Фомина Екатерина Николаевна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: efom-10@ya.ru

Fomina E. N. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; e-mail: efom-10@ya.ru

Козлов Евгений Николаевич – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, кафедра геологии и полезных ископаемых, ст. преподаватель; e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

Kozlov E. N. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Geology and Mineral Department, Senior Lecturer; e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

Лохова Ольга Владимировна – Дворцовая наб., 18, г. Санкт-Петербург, Россия, 191186; Институт истории материальной культуры РАН, науч. сотрудник; e-mail: lohova.olga@yandex.ru

Lokhova O. V. – 18, Dvortsovaya Emb., St.-Petersburg, Russia, 191186; Institute of the History of Material Culture RAS, Science Researcher; e-mail: lohova.olga@yandex.ru

Лохов Кирилл Игоревич – Университетская наб., 7/9, г. Санкт-Петербург, Россия, 199034; Санкт-Петербургский государственный университет, канд. геол.-мин. наук, зав. кафедрой; e-mail: k.lokhov@spbu.ru

Lokhov K. I. – 7/9, Univrsitetskaya Emb., St.-Petersburg, Russia, 199034; St.-Petersburg State University, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Head of Department; e-mail: k.lokhov@spbu.ru

E. N. Fomina, E. N. Kozlov, O. V. Lokhova, K. I. Lokhov

Graphite as an indicator of contact influence of Western Keivy alkaline granite intrusion, the Kola Peninsula

The results of complex petro-mineragraphic, Raman and isotope-geochemical study of three types of graphite-bearing rocks circulated at different distances from the alkaline granites: (1) kyanite schists of Bolshiye Keivy, sampled at a considerable distance from a contact with alkaline granites; (2) sillimanite schists, sampled close to the contact, and (3) silexites, located in the inner part of the alkaline granite massif Western Keivy have been presented. Five morphogenetic types of graphite have been revealed in the rocks under consideration: fine-grained Gr-1, intergranular Gr-2, nest-shaped Gr-3, vein Gr-4 and spherulitic Gr-5. Current study demonstrates that these five types of graphite distinctly vary not only in morphology, but also in temperature of crystallization, as determined by RSCM-Raman geothermometer, and in carbon isotope composition. The most likely source for the anomalous "light" graphite Gr-1 and Gr-2 [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -43 \dots -45 \text{‰}$] from kyanite schists is a water-methane fluid originating from sedimentary rocks with organic compounds. The carbon of graphite Gr-5 of the silexites selected at the inner part of alkaline granite massif Western Keivy, on the contrary, proved to be most "heavy" [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -8 \text{‰}$], which indicates its origin from the lower crustal or mantle carbon dioxide fluid. Thus, carbon extracted into the rocks of Keivy structure from at least two contrasting isotope sources. Graphite Gr-3, that makes up the bulk of graphite of exocontact sillimanite schists, is also isotopically light, but not anomalously [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -17 \dots -28 \text{‰}$]. The crystallization temperature of the given graphite (435–520 °C), and its structural relationships with other minerals of the rock evidence of its synmetamorphic origin. The presence of veinlets of isotopically heavy [$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = -10 \text{‰} \dots -11 \text{‰}$] high-temperature (570–670 °C) graphite intersecting minerals of the metamorphic paragenesis (including Gr-3) indicates that the introduction of the granites occurred into the previously metamorphosed strata and was accompanied by thermal and fluid influence on these strata.

Key words: Keivy structure, alkaline granites, graphite, carbon isotope composition, Raman geothermometry.