

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ
ИМЕНИ В.С. СОБОЛЕВА

На правах рукописи

МИХНО Анастасия Олеговна

Особенности минералогии и флюидный режим образования
карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива

25.00.05 — минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Корсаков Андрей Викторович

Новосибирск 2015

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Характеристика объекта исследования	11
1.1 Краткий очерк геологического строения Кокчетавского массива	11
1.2 Геологическое строение Кумды-Кольского месторождения .	12
1.3 Классификации карбонатно-силикатных пород и существующие представления об их формировании	14
1.4 Современные представления о минералообразующей среде карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива	17
Глава 2. Методы исследования	23
Глава 3. Минералого-петрографическая характеристика образцов	27
3.1 Петрографические разновидности пород	27
3.1.1 Образцы гранат-клинопироксеновых пород	31
3.1.2 Образцы мраморов	31
3.1.3 Контактные образцы мраморов и гранат-клинопироксеновых пород	33
3.2 Химические составы минералов	44
3.2.1 Клинопироксены	44
3.2.2 Гранаты	57
3.2.3 Карбонатные минералы	65
3.2.4 Акцессорные минералы	65

Глава 4. Флюидные и расплавные включения в породообразующих минералах	68
4.1 Флюидные включения	70
4.2 Полифазные силикатные включения	73
4.2.1 Минеральные ассоциации полифазных силикатных включений	73
4.2.2 Реконструкция составов расплавов	80
4.3 Карбонатные включения	88
4.4 Сульфидные включения	90
 Глава 5. Реконструкция условий формирования карбонатно-силикатных пород	 101
5.1 Реконструкция РТ-трендов эволюции карбонатно-силикатных пород	101
5.2 Анализ моделей образования калиевого клинопироксена . .	108
5.2.1 Кристаллизация калиевого клинопироксена из расплава с переменной активностью калия на пике метаморфических событий	108
5.2.2 Кристаллизация калиевого клинопироксена на прогрессивной стадии метаморфизма	110
5.3 Обзор экспериментальных данных, характеризующих состав и поля стабильности высокобарических фаз в условиях близких к пику метаморфизма	112
5.3.1 Стабильность майджоритового граната	112
5.3.2 Формирование и стабильность калиевого кимрита . .	115
5.3.3 Генезис кокчетавита из полифазных включений в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатных пород	115
5.3.4 Образование ламелей кокчетавита в клинопироксене .	117
5.4 Реконструкция агрегатного состояния минералообразующих сред на пике метаморфизма пород Кокчетавского массива .	118

Заключение	124
Литература	126

Введение

Актуальность исследования

Метаморфические породы сверхвысоких давлений являются уникальными для изучения процессов, протекающих в субдукционно-коллизионных обстановках на глубинах до 200 км (Sobolev and Shatsky, 1990; Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Chopin and Sobolev, 1995; De Corte et al., 1998; Ogasawara et al., 2000, 2002; Katayama et al., 2000, 2002; Massonne, 2003, 2011; Добрецов, 2003; Добрецов и др., 2006; Korsakov et al., 2004, 2011a; Korsakov and Hermann, 2006; Hermann et al., 2006; Schertl and Sobolev, 2013). Среди метаморфических пород сверхвысоких давлений особое место занимают породы Кокчетавского массива Кумды-Кольского блока, так как они являются наиболее глубоко субдуцированными ($P = 6-7$ ГПа, $T = 1000-1100$ °C) породами континентальной коры (Ogasawara et al., 2000; Massonne, 2003, 2011; Mikhno and Korsakov, 2013). Высокие содержания алмаза (до 3000 карат/т), наряду с контрастной алмазоносностью давно привлекли внимание петрологов к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива (Sobolev and Shatsky, 1990; Dobrzhinetskaya et al., 1994; Shatsky et al., 1995; De Corte et al., 1998; Лаврова и др., 1999; Шацкий и др., 2006; Ситникова и Шацкий, 2009).

Исследования изотопного состава азота и углерода в алмазах, а также кислорода в гранатах и пироксенах свидетельствуют о коровом происхождении карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (De Corte et al., 1998; Cartigny et al., 2001; Sobolev et al., 2011; Imamura et al., 2013; Shirey et al., 2013; Schertl and Sobolev, 2013). В работах (Korsakov et al., 2004; Korsakov and Hermann, 2006; Шацкий и др., 2006) было высказано предположение, согласно которому карбонатно-силикатные породы с калийсодержащим клинопироксеном, являются продуктом взаимодействия

карбонатных пород с высококалийным флюидом/расплавом. Однако, Перчуком с соавторами (Перчук и др., 1996; Перчук и Япаскурт, 1998) и Сумино с соавторами (Sumino and Dobrzhinetskaya, 2010; Sumino et al., 2011) предполагается, что карбонатно-силикатные породы Кокчетавского массива имеют мантийное происхождение. Таким образом, на данный момент не существует единого мнения относительно модели образования карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива, а так же, относительно источника и состава флюида/расплава, принимавших участие в формировании этих пород.

Цель работы - реконструкция метаморфической истории карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива.

Для ее достижения были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выявление минералого-петрографических особенностей карбонатно-силикатных пород Кумды-Кольского блока.
2. Изучение химического состава акцессорных и породообразующих минералов карбонатно-силикатных пород.
3. Исследование пространственного распределения флюидных и полифазных твердофазных включений в гранате и клинопироксене.
4. Определение фазового и химического состава включений минералообразующей среды.
5. Реконструкция условий образования карбонатно-силикатных пород.

Фактический материал и личный вклад автора

В работе была использована коллекция образцов карбонатно-силикатных пород, состоящая из 28 образцов. Коллекция образцов была частично собрана автором в результате полевых работ (2011 и 2014 год) и частично предоставлена д.г.-м.н. А.В. Корсаковым. Автором было изготовлено и просмотрено 100 шлифов и 70 препаратов для исследований флюидных и расплавных включений. Проведено 60 термометри-

ческих и криометрических опытов с расплавленными и флюидными включениями. Выполнено 3000 микрозондовых анализов и анализов на сканирующем электронном микроскопе породообразующих минералов и акцессорных минералов, рассчитаны P-T параметры образования карбонатно-силикатных пород. Получено 200 изображений в отраженных электронах. Методом КР-спектроскопии получено и расшифровано 150 индивидуальных КР-спектров породообразующих минералов и минералов-включений. Получено 20 КР-карт фазовых соотношений во флюидных и твердофазных включениях в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород.

Научная новизна

Впервые в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива были выявлены включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O . Эти находки позволили реконструировать заключительный этап прогрессивной стадии метаморфизма для пород алмаз-пироповой субфации метаморфизма. Наличие прогрессивного этапа в формировании карбонатно-силикатных пород позволяет однозначно исключить гипотезу их мантийного происхождения.

Калиевый кимрит, ранее известный лишь в качестве продукта высокотемпературных экспериментов, был впервые идентифицирован в природных объектах, а именно в полифазных включениях в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива.

Находки калиевого кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) в одной ассоциации с кокчетавитом ($KAlSi_3O_8$), свидетельствует о том, что кокчетавит образуется путем дегидратации калиевого кимрита. Ранее этот механизм образования кокчетавита был предложен Хвангом с соавторами (Hwang et al., 2005), но отвергнут в пользу его метастабильной кристаллизации.

Состав расплава, реконструированный по вторичным включениям в трещине, является карбонатитовым ($SiO_2 \approx 18\%$, $MgO \approx 7.5\%$, $CaO \approx 41\%$, $CO_2 \approx 32\%$).

Впервые было продемонстрировано, что сульфидный расплав существовал в условиях близких к пику метаморфизма в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива.

Практическая значимость работы.

Результаты данного диссертационного исследования могут послужить основой для построения геодинамических моделей субдукционно-коллизионных зон. Выявление природного калиевого кимрита в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива может способствовать утверждению нового минерального вида.

Основные защищаемые положения

1) В клинопироксенах из карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива зафиксирована прогрессивная зональность по содержанию K_2O . Кристаллизация клинопироксена с содержанием K_2O , изменяющимся от 0.3 мас.% в центре до 0.64 мас.% в краевой части ядер, началась при $T = 960\text{ }^{\circ}C$ и $P = 5.5\text{ ГПа}$ и продолжалось до $T = 1100\text{ }^{\circ}C$ и $P \sim 7.3\text{ ГПа}$. Формирование этого клинопироксена произошло на заключительном этапе прогрессивной стадии метаморфизма карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива.

2) В составе продуктов раскристаллизации расплавных включений в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатной породы Кокчетавского массива был обнаружен калиевый кимрит ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) в одной ассоциации с кокчетавитом ($KAlSi_3O_8$). Сосуществование калиевого кимрита и кокчетавита в полифазных включениях указывает на то, что формирование кокчетавита во включениях происходило путем дегидратации калиевого кимрита при $P < 4.5\text{ ГПа}$.

3) Находки включений пирротина, пирита и халькопирита в центральных зонах порфиробластов граната и калийсодержащего клинопироксена с ненарушенными ламелями калиевого полевого шпата указывают на то, что сульфидные минералы являются равноправными членами высокобарических ассоциаций в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского мас-

сива в условиях близких к пику метаморфизма.

Соответствие результатов работы научным специальностям

Результаты работы соответствуют пункту 2 (минералогия земной коры и мантии Земли, ее поверхности и дна океанов) паспорта специальности 25.00.05.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы были также представлены автором на российских и международных конференциях, включая 9-11 Международные Эклогитовые Конференции (Марианские Лазни, Чехия, 2011; Курмайор, Италия, 2013; Рио-Сан-Жуан, Доминиканская Республика, 2015), X Георама (Нанси, Франция, 2012), Международные конференции по текущим исследованиям флюидных включений в Азии "ACROFI III и ACROFI IV" (Новосибирск, 2010; Брисбен, Австралия, 2012) и Европе "ECROFI XXI" (Анталья, Турция, 2013), 6 Международную и 7 Сибирскую Конференции (Новосибирск 2012, 2014) и Всероссийскую Конференцию по термобарогеохимии (Москва, 2012).

Структура и объем работы

Квалификационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения, общим объемом 134 страницы и сопровождается 49 рисунками и 19 таблицами. Список использованной литературы составляет 161 наименование.

Благодарности Исследования по данной теме проводятся с 2008 г. в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. А.В. Корсакова, которому автор выражает глубокую признательность за поддержку и внимание на всех этапах работы. Автор выражает особую благодарность академику Н.В. Соболеву, академику Н.Л. Добрецову, академику Н.П. Похиленко и член-корреспонденту СО РАН В.С. Шацкому за обсуждение проблем, рассматриваемых в диссертации. За плодотворные дискуссии и консультации автор признателен д.г.-м.н. Томиленко А.А., д.г.-м.н. Э.В. Сокол, д.г.-м.н. А.Г.

Соколу, к.г.-м.н. С.З. Смирнову, д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизову, д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому, д.г.-м.н. А.И. Чепурову, д.г.-м.н. К.Д. Литасову, к.г.-м.н. Хлестову В.В. и д.г.-м.н. Туркиной О.М. За помощь в освоении методов и ценные советы автор горячо благодарит д.г.-м.н. О.Л. Гаськову, О.А. Козьменко, М.А. Рябуху, С.В. Раценко, Т.А. Алифирову, к.г.-м.н. Е.Н. Соколову, к.г.-м.н. Т.Ю. Тимину, д.г.-м.н. О.Г. Сафонова, к.г.-м.н. И.С. Шарыгина, к.г.-м.н. А.М. Дымшиц, к.г.-м.н. Ю.В. Овчинникова, к.г.-м.н. Е.В. Щукину и к.г.-м.н. А.С. Степанова. Автор признателен к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулиной, к.г.-м.н. Н.С. Карманову и М.В. Хлестову за содействие в проведении аналитических работ. На этапе сбора фактического материала автору оказали неоценимую помощь к.г.-м.н. А.Ю. Селятицкий, Д.С. Михайленко, О.В. Щепетова и С.В. Стрижов. Автор признателен иностранным коллегам и соавторам: У. Шмидт, Я. Топорски, Т. Диингу, К. Теннисену, С. Клемме, Х.-П. Шертлу, Я. Берндту, Я. Дебуси.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (12-05-31431, 13-05-00367, 14-05-31465), Президента РФ (МД-1260.2013.5), Министерства образования и науки РФ (№ 14.B25.31.0032).

Глава 1. Характеристика объекта исследования

1.1. Краткий очерк геологического строения Кокчетавского массива

Современные представления о геологическом строении и моделях формирования Кокчетавского массива подробно изложены в многочисленных публикациях (Dobretsov et al., 1995; Добрецов и др., 1998, 2006; Shatsky et al., 1995; Schertl and Sobolev, 2013; Добрецов и др., 2015). Кокчетавский массив является частью сутурной зоны Центрального Азиатского складчатого пояса, представляющего собой тектонический коллаж из фрагментов континентальной коры, аккреционной призмы и островодужного материала (Буслов и др., 2015). Данный массив расположен в центре Урало-Монгольского складчатого пояса между Сибирским кратоном, Восточно-Европейской платформой, Таримским блоком и Северо-Китайской платформой (Schertl and Sobolev, 2013). Кокчетавский массив в прошлых определениях (Розен и Богоявленская, 1962; Розен, 1971; Лаврова и др., 1995) представляет собой субдукционно-коллизийную зону длиной 80 км и шириной 17 км, которая простирается с северо-запада на юго-восток (Добрецов и др., 2006).

Существуют различные модели образования Кокчетавского массива. Согласно модели «extrusion wedge», предложенной в работах (Maruyama and Parkinson, 2000; Kaneko et al., 2000), Кокчетавский пояс представляет собой субгоризонтальную структуру, сформированную в результате субдукции и последующей эксгумации цельного блока пород. Однако, Добрецов и Шацкий (Dobretsov and Shatsky, 2004) показали несостоятельность этой модели, подчеркнув, что различия состава и реологических свойств пород погруженной коры делают невозможной эксгумацию пород с глуби-

ны порядка 100 км (испытывавших напряжение ~ 200 МПа) в виде цельного блока.

Согласно Добрецову с соавторами (Dobretsov et al., 1995; Добрецов и др., 2006), Кокчетавский массив представляет собой зону мегамеланжа, состоящую из пластин или блоков, субдуцированных на глубины 150-200 км и сформировавшихся в различных режимах температур и давлений (Рис. 1.1). Породы неалмазоносного (восточного) Кулетского и алмазоносного (западного) Кумды-Кольского блока, имеют различный состав, внутреннюю структуру и отвечают условиям коэситовой и алмазной субфации метаморфизма (Theunissen et al., 2000). Блоки разделены зоной Чаглинского разлома, которая имеет северо-восточное простирание.

1.2. Геологическое строение Кумды-Кольского месторождения

Возраст пика метаморфизма для пород Кумды-Кольского блока оценивается в 530 млн. лет (Claoue-Long et al., 1991; Shatsky et al., 1999; Hermann et al., 2001; Katayama et al., 2001). Также выделяется стадия регрессивного метаморфизма, отвечающая условиям амфиболитовой фации. Её возраст был оценен в 525 млн. лет (Hermann et al., 2001; Херманн и др., 2006; Hacker et al., 2003). Высокие скорости эксгумации пород различных блоков Кокчетавского массива были получены в работах (Перчук и др., 1998; Korsakov et al., 2002). Добрецов с соавторами (Dobretsov and Shatsky, 2004) и (Добрецов и др., 2015) оценивали скорости эксгумации Кумды-Кольского блока в 6-20 см/год, что было обусловлено его транспортировкой в частично-расплавленном состоянии. Соболев с соавторами (Sobolev et al., 2011) подтвердили высокие скорости эксгумации, а также продемонстрировали, что время подъема Кумды-Кольского блока было менее 1 млн. лет, подтвердив правильность построений (Korsakov et al., 2002).

Кумды-Кольский блок включает в себя два метаморфических террейна, Кумды-Кольский и Барчи-Кольский, в которых были найдены и разведаны алмазы. Кулетский блок включает в себя террейны Сулу-Тюбе



Рис. 1.1. Геологическая схема центральной части Кокчетавского метаморфического пояса (Добрецов и др., 1998). Породы: HP - высоких, MP - средних, LP- низких давлений.

и Кулет, в породах которых был идентифицирован коэсит (Parkinson and Katayama, 1999; Parkinson, 2000; Ota et al., 2000), а также Енбек-Берлык, сложенный амфиболитами, эклогитами, слюдяными сланцами и гранито-гнейсами (Ревердатто и Селятицкий, 2005).

Кумды-Кольский блок сложен биотитовыми сланцами и гнейсами, метапелитами, карбонатно-силикатными породами с высококалийным клинопироксеном, кварцитами и эклогитами (Рис. 1.2). Карбонатно-силикатные породы встречаются в виде линз и прослоев в гнейсах и сланцах (Лаврова и др., 1999; Shatsky et al., 1995). Кулетский блок не содержит метакарбонатных пород и сложен эклогитами, гранат-мусковит-кианит-кварцевыми сланцами и мусковит-гранат-кварц-плагиоклазовыми породами (Shatsky et al., 1995). Барчинский участок входит в состав Кумды-Кольского блока и отличается широкой распространенностью клиноцоизитовых гнейсов, интерпретируемых как продукт реакции карбонатитового расплава с метапелитами (Корсаков и др., 2006).

1.3. Классификации карбонатно-силикатных пород и существующие представления об их формировании

В настоящий момент существуют разногласия относительно классификации силикатно-карбонатных пород Кокчетавского массива. По одним данным карбонатно-силикатные породы делятся на две группы: доломитовые и кальцитовые мрамора (гранат-клинопироксен-кальцит-доломитовые породы) и гранат-клинопироксеновые породы (Соболев и др., 2006; Schertl and Sobolev, 2013), тогда как Окамото с соавторами (Okamoto et al., 2000) классифицировали эти породы как эклогиты. В работе (Ogasawara et al., 2000) выделялось два типа мраморов: доломитовые и доломитсодержащие, последние из которых никогда не содержат алмазы в силу низкой концентрации CO_2 . В данной работе мы придерживаемся классификации, предложенной Соболевым и Шертлом (Schertl and Sobolev, 2013).

В работах (Летников, 1983; Печников и др., 1993) предполагалось, что

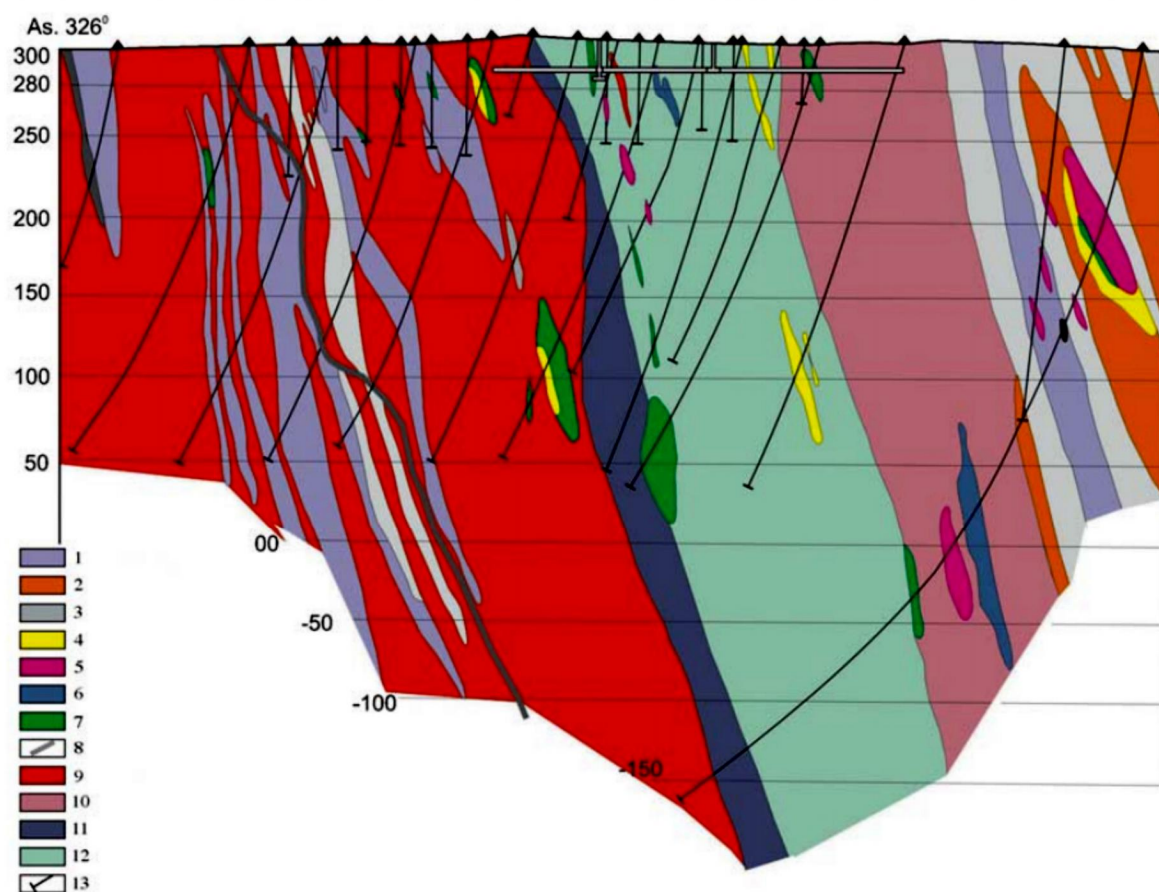


Рис. 1.2. Геологический разрез Кумды-Кольского месторождения (Sobolev et al., 2003). (1)-биотитовые сланцы, (2)- гранат-мусковитовые гнейсы, (3)- мусковитовые сланцы, (4)- доломитовые мрамора, (5)- эклогиты, (6)- хлорит-актинолит-кварцевые породы, (7)- гранат-клинопироксеновые породы, (8)- дайки диоритов, (9)- граниты, (10)- мигматиты, (11)- переходная зона, (12)- алмазоносные гнейсы, (13)- буровая скважина.

алмазоносные и неалмазоносные карбонатно-силикатные породы образовались в результате взаимодействия инъекционных гранитов и вмещающих метакarbonатов. При этом алмаз кристаллизовался метастабильно из газовой фазы (Летников, 1983; Екимова и др., 1992; Dobrzhinetskaya et al., 1994; Лаврова и др., 1995, 1996; Печников и др., 1993; Pechnikov and Kaminsky, 2008; Pechnikov and Kamonsky, 2011).

Однако, Перчуком с соавторами (Перчук и др., 1996) предполагалось, что карбонатно-силикатные породы имеют мантийное происхождение, а калийсодержащие клинопироксены кристаллизовались из обедненного калием мантийного силикатного расплава, сосуществующего с богатой калием солевой ($\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$) жидкости в области стабильности алмаза при давлениях > 4.0 ГПа. Ламели калиевого полевого шпата в порфиробластах К-содержащего клинопироксена интерпретируются как результат перитектической реакции К-срх и расплава при понижении давления (Перчук и Япаскерт, 1998).

Безуспешные попытки синтезировать алмаз в гранат-пироксеновых породах при Р-Т параметрах близких к пику метаморфизма позволили предположить, что эти породы являются реститами (Shatsky et al., 2001).

Практически одновременно Корсаковым и Херманном (Korsakov and Hermann, 2006) и Шацким с соавторами (Шацкий и др., 2006) было высказано предположение, согласно которому карбонатно-силикатные породы, содержащие калиевый клинопироксен, являются продуктом взаимодействия карбонатных пород с высококалиевым флюидом/расплавом. Это событие произошло при Р-Т параметрах, близких к пику метаморфизма алмазоносных пород Кокчетавского массива (Korsakov and Hermann, 2006). Высококалиевый флюид/расплав образовался в результате частичного плавления протолитов гранат-биотитовых гнейсов и сланцев (Korsakov et al., 2004; Шацкий и др., 2006).

Большинство исследователей сходятся во мнении о том, что карбонатно-силикатные породы Кумды-Кольского блока претерпели ме-

таморфизм сверхвысоких давлений в поле стабильности алмаза (Sobolev and Shatsky, 1990; Okamoto et al., 2000; Ogasawara et al., 2000, 2002; Zhu and Ogasawara, 2002; Massonne, 2003; Dobrzhinetskaya et al., 2006; Korsakov and Hermann, 2006; Шацкий и др., 2006; Massonne, 2011; Михно и Корсаков, 2011; Mikhno and Korsakov, 2013). Корсаков и Херманн (Korsakov and Hermann, 2006), а также Шацкий и др. (2006) оценивают условия пика метаморфизма Кумды-Кольского блока в $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{--}6\text{ ГПа}$. В то же время, существует большое количество работ с более высокими оценками (Okamoto et al., 2000; Zhu and Ogasawara, 2002; Massonne, 2003; Dobrzhinetskaya et al., 2006). Находки ламелей коэсита в сфене указывают на то, что давление превышало 6 ГПа (Ogasawara et al., 2002). Методом построения псевдосекций Массонне (Massonne, 2003, 2011) оценил РТ-параметры пика метаморфизма Кокчетавских пород Кумды-Кольского блока в 7 ГПа и 1100 °С. Зу и Огасавара (Zhu and Ogasawara, 2002) предполагали давления порядка 7.85 ГПа, однако их оценки оказались завышенными (Hermann, 2003).

1.4. Современные представления о минералообразующей среде карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива

Изучение поведения флюидов/расплавов в зонах субдукции является важным для понимания рециклирования элементов, частичного плавления в субдуцированной коре и мантийном клине, а также формирования и сохранения пород высоких и сверхвысоких давлений (Hermann et al., 2006). Другой причиной огромного интереса к высокобарическим расплавам/флюидам стало открытие флюидных и расплавных включений в алмазе и в ассоциации с алмазом (Korsakov and Hermann, 2006; Hwang et al., 2001, 2005, 2006). Они являются неопровержимым доказательством того, что присутствие флюида/расплава способствует образованию алмаза на глубинах более 120 км (Sobolev and Shatsky, 1990; De Corte et al., 1998; Hwang et al., 2001, 2003, 2005, 2006; Dobrzhinetskaya et al., 2005; Korsakov

and Hermann, 2006; Hermann et al., 2006).

Региональный метаморфизм умеренных давлений происходит в области температур и давлений, при которых водный флюид и расплав легко отличимы друг от друга. Давления и температуры пика метаморфизма карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива находятся выше второй критической точки для метапелитов, что вызывает проблемы в определении агрегатного состояния породообразующей среды.

В UHP гнейсах Эрцгебирге и Кокчетавского массива водонасыщенный силикатный расплав рассматривался в качестве породообразующей среды, что фиксировалось по находкам включений раскристаллизованного расплава в алмазах и породообразующих минералах и хорошо согласовалось с экспериментальными данными для метапелитовой системы (Nichols et al., 1994; Wang and Takahashi, 1999; Hwang et al., 2001; Stockhert et al., 2001; Stepanov et al., 2014). Однако, на сегодняшний день, экспериментальные данные по фазовым состояниям для карбонатно-силикатных систем отсутствуют. Более того, существует большое количество несогласующихся между собой данных о минералообразующих средах (Табл.1.1), существовавших на высокобарическом этапе в карбонатно-силикатных породах и гнейсах Кокчетавского массива (Dobrzhinetskaya et al., 2005; Hwang et al., 2005, 2006; Korsakov and Hermann, 2006; Hermann et al., 2006).

Экспериментальные исследования, выполненные Перчуком с соавторами (Перчук и др., 2009) позволили идентифицировать в карбонатно-силикатных породах продукты частичного плавления. Находки флюидных включений в алмазах методом просвечивающей электронной микроскопии позволили рассматривать ультракалиевый флюид (K_2O до 62 мас.% в сухом остатке/от растворенного во флюиде вещества) в качестве минералообразующей среды карбонатно-силикатных пород сверхвысоких давлений (Dobrzhinetskaya et al., 2005; Hwang et al., 2005). Однако, реликты ультракалиевого флюида были найдены только в качестве включений в алмазах и не наблюдались в породообразующих минералах. Корсаков с соавторами

Таблица 1.1. Оценки составов минералообразующих сред карбонатно-силикатных пород и гнейсов Кокчетавского массива, полученные в предшествующих работах: 1 - Hwang et al. (2005), 2 - Hwang et al. (2006), 3 - Korsakov and Hermann (2006), 4 - Stepanov et al. (2014). * - в работе были исследованы флюидные включения; содержания компонентов приводятся в массовых процентах в пересчете на сухой остаток.

	Grt-Cpx порода		Доломитовый мрамор		Гнейс		Мрамор		Гнейс	
	1*		1*		2		3		3	4
SiO ₂	25		8		39-70		0		56.4	54 - 77.5
TiO ₂	-		-		-		0		0.51	0.22 - 1.74
Al ₂ O ₃	1		1		2-15		0		17.3	10.4 - 24.9
FeO	6		3		0-4		0.25		2.15	1.9 - 11.2
MnO	-						0.05		0.04	0.004 - 0.4
MgO	7		6		0-6		1.19		5.4	0.2 - 5.6
CaO	21		19		0-4		53.0		1.42	0 - 5.1
Na ₂ O	-		-		-		0.05		0.25	0.14 - 1.5
K ₂ O	32		57		5-21		0		14.40	1.4 - 6.0
P ₂ O ₅	5		3		6-17					0.02 - 0.16
S	1		1		0-3					
SO ₃										0-0.88
Cl	2		2		0-8					
H ₂ O+CO ₂	-		-		-		45.5			0.14 - 4.86
Сумма	-		-		-		100.0		100.0	100.0

(Корсаков и др., 2009; Korsakov et al., 2011a) идентифицировали флюидные включения в гранатах карбонатно-силикатных пород. Согласно проведенным КР-исследованиям CO_2 , CH_4 и N_2 отсутствуют в жидкой и газовой фазе флюидных включений, и породообразующий флюид является преимущественно водным (Корсаков и др., 2009; Korsakov et al., 2011a).

В работе (Korsakov and Hermann, 2006) было показано, что сосуществующие в породообразующих минералах карбонатно-силикатных породах полифазные включения силикатного состава и включения карбонатного состава являются включениями раскристаллизованного расплава. В работе (Шацкий и др., 2006) отмечались находки полифазных включений карбонатных минералов, которые интерпретировались как раскристаллизованный расплав. Экспериментальные исследования (Перчук и др., 2009) подтвердили достоверность данных (Korsakov and Hermann, 2006), а также продемонстрировали, что минералы полифазных включений не стабильны в условиях пика метаморфизма Кокчетавских пород и полифазные включения являются расплавными.

Херманн с соавторами (Hermann et al., 2006) предполагали наличие сульфидных расплавов в карбонатно-силикатных породах, основываясь на находках включений сульфидов со следами декрипитации в гранатах, которые интерпретировались как включения сульфидного расплава.

Места отбора образцов.

Изученные образцы неалмазоносных известково-силикатных пород были отобраны в разведочной штольне (Рис. 1.3), расположенной на южном берегу озера Кумды-Коль, и ее отвалах (Лаврова и др., 1999).

Главный штрек штольни месторождения Кумды-Коль имеет длину 400 метров. В разведочной штольне также присутствуют орты, перпендикулярные главному коридору и пронумерованные в обратном порядке от входа в штольню с 45 по 21 номер, а также 4 орта без номеров. По левую сторону главного штреха штольни располагаются нечетные орты,

протяженность которых варьируется от 80 до 200 метров. Четные орты находятся в правой стороне от главного коридора, и их протяженность не превышает 60 м. Орты штольни располагаются перпендикулярно полосчатости и складчатости пород, что позволяет наблюдать взаимоотношения различных литологий Кумды-Кольского блока. В ортах штольни наблюдаются выходы мигматитов, гнейсов, эклогитов (будины), гранат-биотитовые породы, слюдистые сланцы, мрамора и гранат-пироксеновые породы. Как правило, контакты между различными типами пород тектонические, что подтверждает модель мегамелажа, предложенную Добрецовым с соавторами (Dobretsov et al., 1995; Добрецов и др., 2006).

Выходы карбонатно-силикатных пород наблюдаются в 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 39, 41, 42, 43 ортах (гранат-пироксеновые породы - 22, 24, 26 орт, мраморы - 24, 25, 26, 30, 32, 33, 35, 37, 39, 41, 42, 43). Образцы карбонатно-силикатных пород были отобраны в ортах 43 (тупик орта), 42 (25 м от тупика), 32 (тупик орта), 30 (тупик орта). В остальных ортах образцы карбонатно-силикатных пород не были отобраны по причинам: 1) Сильная выветренность коренных пород, 2) Отсутствие граната в карбонатно-силикатных породах 3) Нет возможности отобрать образец.

Вблизи штольни (от 50 метров до 0.5 км) находится более чем 15 отвалов, в 6 из которых наблюдаются карбонатно-силикатные породы.

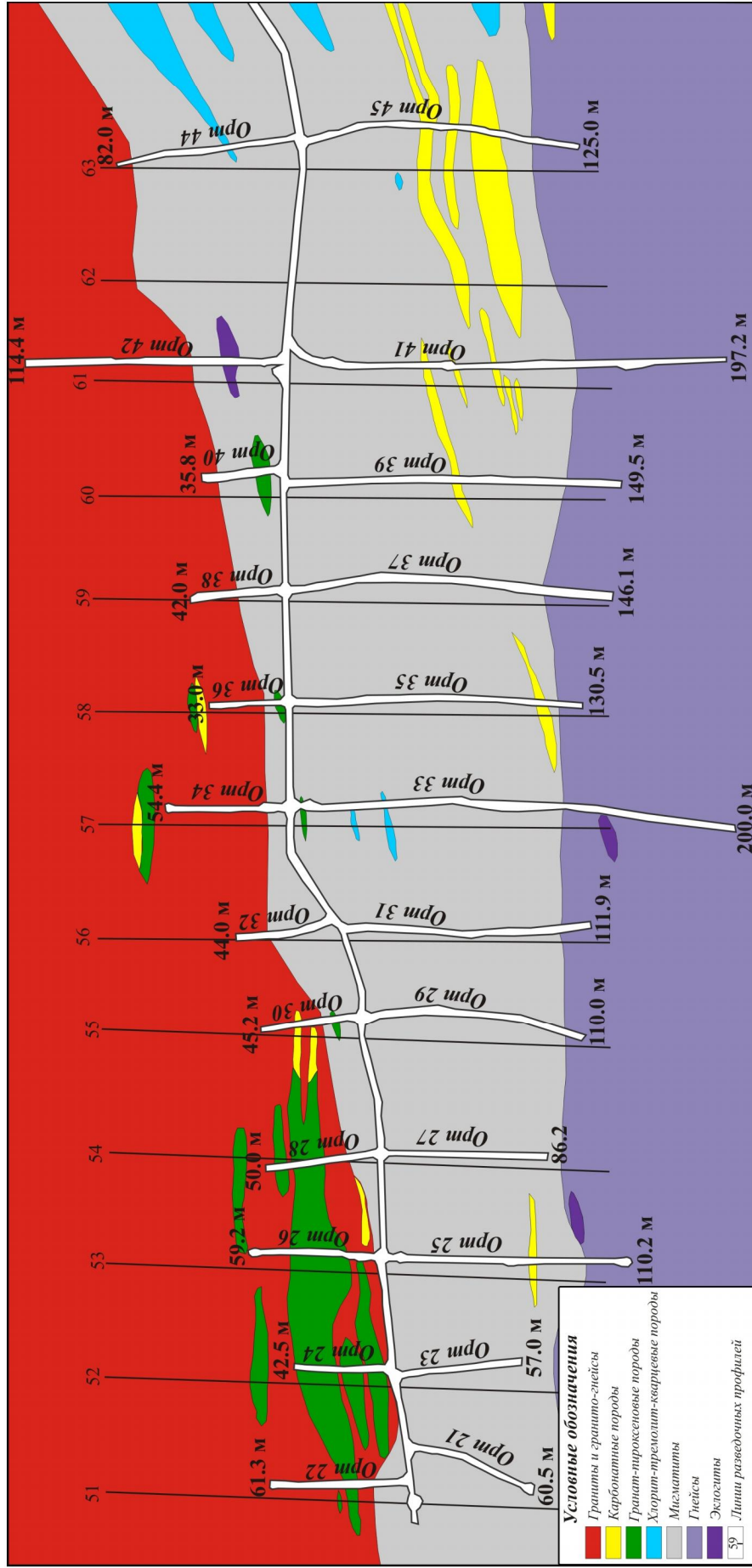


Рис. 1.3. Схема разведочной штольни Кумды-Кольского месторождения, заимствованная из отчета Кокчетавской ГРЭ.

Глава 2. Методы исследования

Комплексное изучение фазового состава, идентификация минералов, физико-химических и геохимических особенностей высокобарических гранат-клинопироксеновых пород Кокчетавского массива было выполнено в лабораториях ИГМ СО РАН, Новосибирском государственном университете, WITec GmbH, г. Ульм, Германия, Университете г. Мюнстер (Германия).

Оптические наблюдения взаимоотношений фаз и исследование формы и морфологии флюидных и полифазных включений выполнены с помощью микроскопа Olympus BX51 (Япония), совмещенного с фотовидеокамерой Olympus COLOR VIEW III.

Определение химического состава порообразующих минералов и минералов полифазных включений производилось на сканирующих электронных микроскопах JEOL JXM-6510LV и TESCAN MIRA 3 LMU JSM 6510LV совмещенным с детектором Oxford Instruments energy detector X-max 80 mm² и рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JXA-8100 (лаборатория рентгеноспектрального анализа Аналитического центра ИГМ СО РАН) при параметрах съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов – 1 нА, диаметр зонда 6 мкм и 50 кВ, ток поглощенных электронов – 20 нА, диаметр зонда 2-3 мкм соответственно. Электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU JSM 6510LV (интервал накопления сигнала 0.78 с на точку, аналогичные параметры съемки) также использовался для химического картирования.

В данной работе состав расплава (=валовый состав включений) оценивался двумя методами. Первый метод: включения анализировались расфокусированным пучком сканирующего электронного микроскопа (при этом площадь включения приблизительно равняется площади с которой

собирается спектр). Полученные анализы усреднялись. Вторым методом: анализировался состав каждой фазы включения, затем состав пересчитывался в соответствии с площадью, которую занимает данная фаза во включении, после чего пересчитанные составы фаз суммировались. Площадь фаз вычислялась в пикселях с помощью программы CorelDRAW (Рис. 2.1). Состав включения определялся по формуле:

$$\omega_j = \sum_1^n \frac{S_i \times \omega_{ji}}{\sum_1^n S}$$

, где j - компоненты расплава (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , CO_2), i - минеральная фаза включения, ω_j - содержание компонента j во включении (мас. %), ω_{ji} - содержание компонента j в химическом анализе минеральной фазы i (мас. %), n - количество фаз во включении. Затем производилось усреднение по компонентам для всех включений. Оценки состава расплава (1) и (2) полученные первым и вторым методом для образца K98-4, соответственно, приведенные в таблице 4.3.

КР-спектры в интервале от 50 до 4500 см^{-1} были получены с использованием спектрометров T64000 Horiba Jobin Yvon (Новосибирский государственный университет) и LabRam Horiba Jobin Yvon (ИГМ СО РАН), оснащенных лазером 514.5 нм при мощности лазера ~ 30 мВт и размере пучка 0.8 и 1 мкм, соответственно.

Конфокальное КР-картирование (Confocal Raman Imaging) флюидных и полифазных включений было выполнено с использованием высокоскоростного КР-спектрометра на базе Confocal Raman Imaging alpha 300 R (WiTec GmbH, Германия), совмещенного с NdYAG лазером с длиной волны 532.3 нм и объективом Zeiss 100x ($\text{NA} = 0.9$), что позволило производить съемку образцов с разрешением 360 нм. Были получены 22 КР-карты (размер картируемой области 15×15 мкм) с разрешением 100×100 (пикселей), интервал накопления спектра в каждой точке 0.03615 с.

Термобарогеохимические исследования флюидных включений производились на измерительном комплексе состоящим из термокамеры THMSG600 (ИГМ СО РАН), микроскопа с набором длиннофокусных обь-

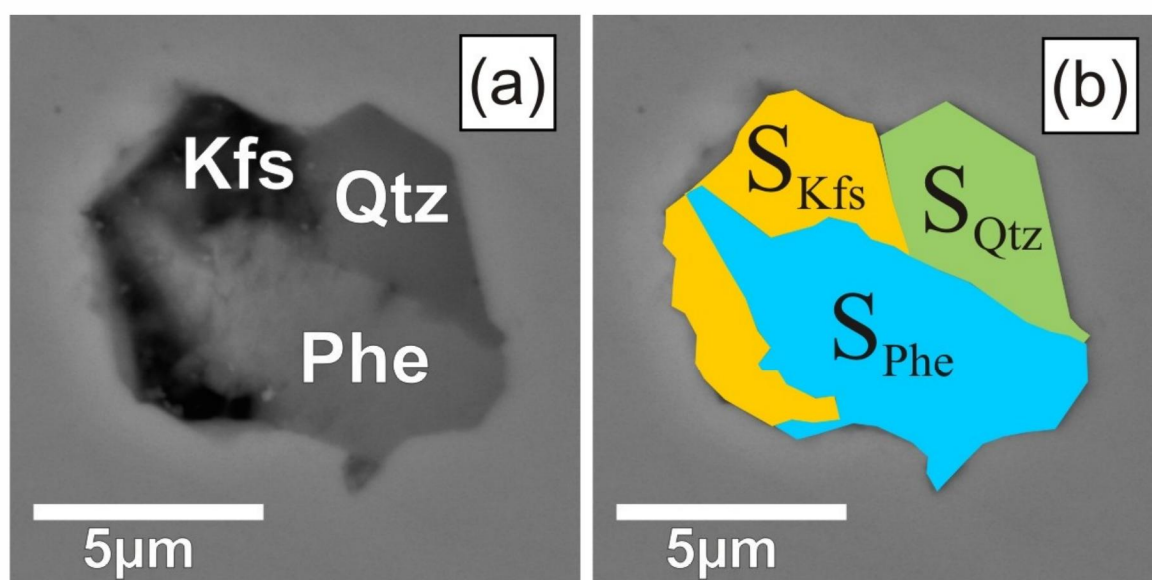


Рис. 2.1. Определение площади, занимаемой фазой во включений с помощью программы CorelDRAW (a) Фотография полифазного включения в обратно-рассеянных электронах (Qtz - кварц, Kfs - калиевый полевой шпат, Phe - фенгит). (b) Выделение площадей, занимаемых соответствующими фазами (S_{Qtz} - площадь занимаемая кварцем, S_{Kfs} - площадь, занимаемая калиевым полевым шпатом, S_{Phe} - площадь, занимаемая фенгитом).

ективов, видеокамеры и управляющего компьютера.

Термометрические опыты по плавлению и гомогенизации вещества расплавных включений производились на микротермокамере оригинальной конструкции Н.Ю. Осоргина и А.А. Томиленко (Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А. Микротермокамера / Авт. свидетельство № 1562816 СССР от 07.05.1990). Чтобы предотвратить окисление порообразующих минералов эксперименты проводились в атмосфере аргона.

Определение сидерофильных и халькофильных элементов (Zn, As, Se, Mo, Ag, Au, Sn, Sb, Te, Pb, платиноиды Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) в сульфидах производилось методом LA-ICP-MS с использованием ArF эксимерного лазера (193 нм) совмещенного с одноколлекторным масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой Finnigan Thermo Element 2 в Университете г. Мюнстер (Германия).

Глава 3. Минералого-петрографическая характеристика образцов

3.1. Петрографические разновидности пород

Среди карбонатно-силикатных пород выделяются алмазоносные и неалмазоносные разновидности (Рис. 3.1). В карбонатно-силикатных Кокчетавского массива породах встречаются калиевый клинопироксен (Sobolev and Shatsky, 1990; Chopin and Sobolev, 1995), высококремнистый сфен (Ogasawara et al., 2002) и Ca-Mg гранат с низким содержанием Fe (Sobolev et al., 2007), которые наряду с алмазом и коэситом являются неопровержимыми индикаторами ультравысокобарического метаморфизма.

Для исследования особенностей минералогии и флюидного режима карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива было выбрано 25 образцов. Наиболее представительными из них оказались образцы Gak100, Gak101, Gak103, Gak150, Gak151, A8, Let1, G0, K98-14, K20/115, KKD59-14. При этом, Gak103, Gak150 и Gak151 - гранат-клинопироксеновые породы с низким содержанием карбонатных минералов (менее 3 об.%), темным гранатом и клинопироксеном, Let1, K98-4, K20/115 - гранат-клинопироксеновые породы с высокой долей карбонатных минералов (5-20 об.%) и светлым гранатом и клинопироксеном, A8 и Gak100 - доломитовые мрамора, Gak101, G0 и KKD59-14 - образцы, представляющие собой зоны контакта гранат-пироксеновых пород и мраморов (Рис. 3.4).

Карбонатно-силикатные породы характеризуются полосчатыми текстурами, выраженными чередованием слоев, обогащенных крупно- и среднезернистым клинопироксеном и гранатом (Рис. 3.2, Рис. 3.3). Структуры пород от среднезернистых до гигантозернистых, неравномернозернистые.

Фотография алмазоносного образца мрамора с чередованием слоев

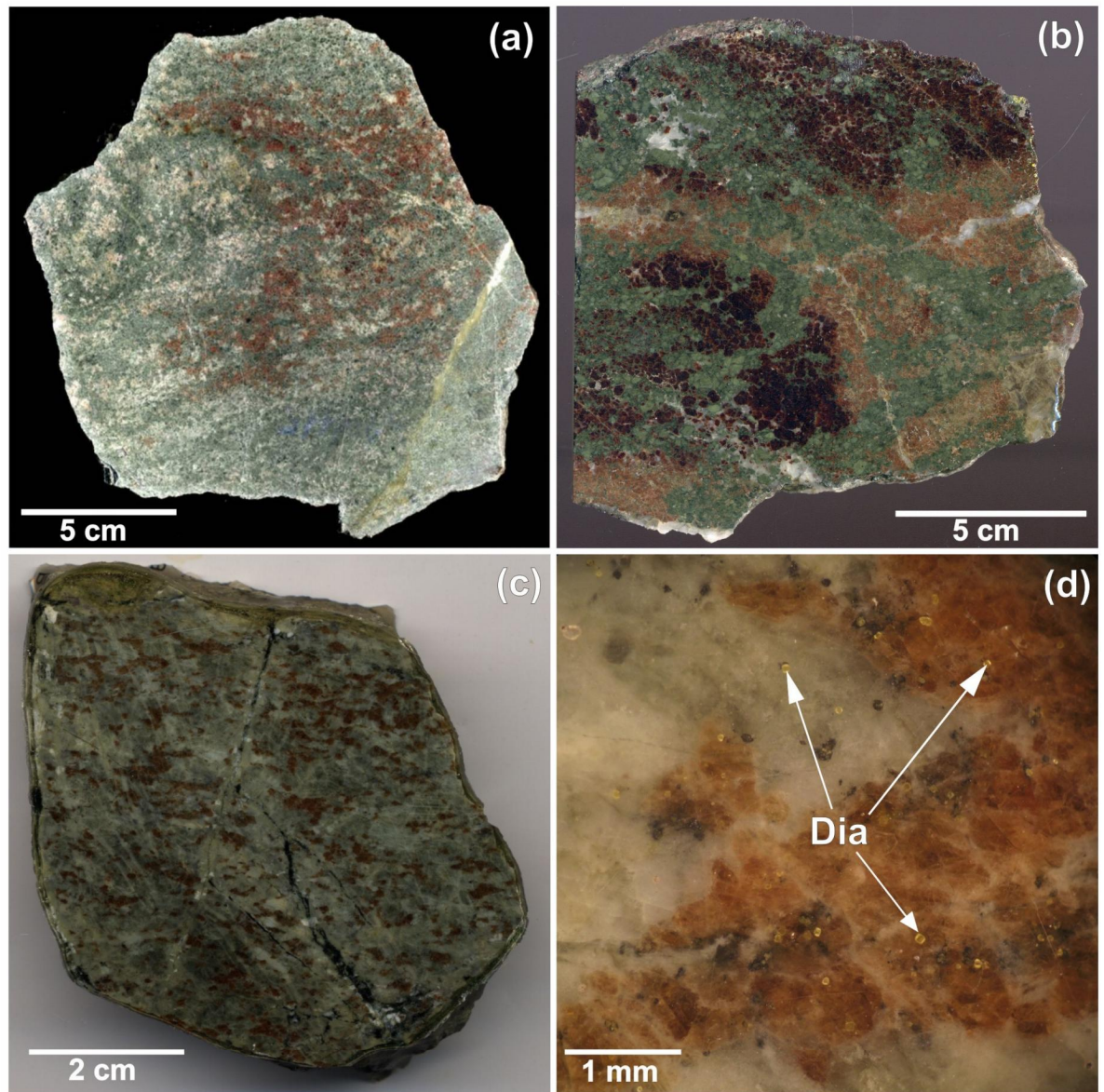


Рис. 3.1. (a)-(b) Образцы неалмазоносных гранат-клинопироксеновых пород с светло-зеленым пироксеном и светло-красным гранатом (Образец K20/115) и темно-зеленым пироксеном и ярко-красным гранатом (Образец Gak150), соответственно. (c)-(d) Алмазоносная гранат-клинопироксеновая порода (Образец АК08-1). Алмазы в минералах и межзерновом пространстве гранат-пироксеновой породы. Dia - алмаз.

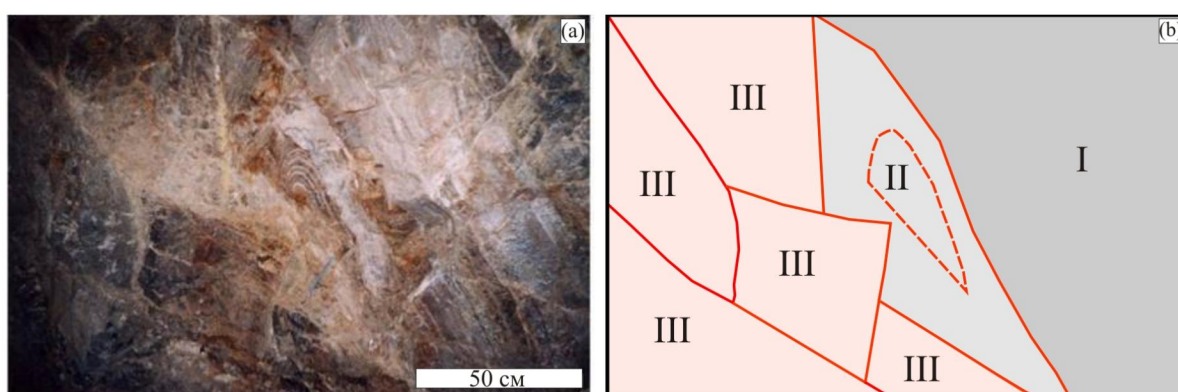


Рис. 3.2. (а) Фотография обнажения мраморов Кумды-Кольского месторождения (45 орт). (b) Схема обнажения мраморов. I - мраморы с моноклиналильным залеганием, II - антиклинальная складка мраморов, III - отдельные блоки мраморов, разделенные разломами.



Рис. 3.3. Фотография алмазноносного образца мрамора с чередованием слоев обогащенных гранатом и клинопироксеном с карбонатными прослоями.

обогащенных гранатом и клинопироксеном с карбонатными прослоями.

3.1.1. Образцы гранат-клинопироксеновых пород

Первичные ассоциации гранат-клинопироксеновых пород (Let1, K98-4, Gak103, K20/115, Gak150 и Gak151) сложены гранатом, клинопироксеном, титанитом и фенгитом. Гранаты и клинопироксены карбонатно-силикатных пород образуют порфиробласты размером до 4 см и включения друг в друге. Размер включений гранатов варьирует в диапазоне от первых до 200 мкм. Фенгит образует включения в гранате и клинопироксене (Рис. 3.10) и отсутствует в матриксе. Среди карбонатных минералов в гранат-клинопироксеновых породах в качестве включений и в матриксе был идентифицирован только кальцит. Некоторые включения кальцита являются поликристаллическими, что свидетельствует о том, что изначально они могли представлять собой расплав или включения арагонита (Korsakov and Hermann, 2006; Korsakov et al., 2009, 2011b). Вторичные минералы представлены цоизитом, эпидотом, роговой обманкой, хлоритом, и биотитом. Их формирование происходило на регрессивном этапе в поле амфиболитовой и зеленосланцевой фации метаморфизма (Shatsky and Sobolev, 2003). В качестве акцессорных минералов в гранат-клинопироксеновых породах были диагностированы кварц, калиевый полевой шпат, апатит, сфен, циркон, фенгит, алмаз, арагонит, сфалерит, пирротин и пирит.

3.1.2. Образцы мраморов

Ультравысокобарическая ассоциация в доломитовых мраморах образцов A8 и Gak100 представлена гранатом, клинопироксеном и доломитом. Гранат и клинопироксен образуют порфиробласты и включения друг в друге. Магнезиальный кальцит и доломит являются основными минералами матрикса, а также образуют включения в порфиробластах граната и клинопироксена.

Образец A8 сложен гранатом (15-25%), клинопироксеном (10-20%),

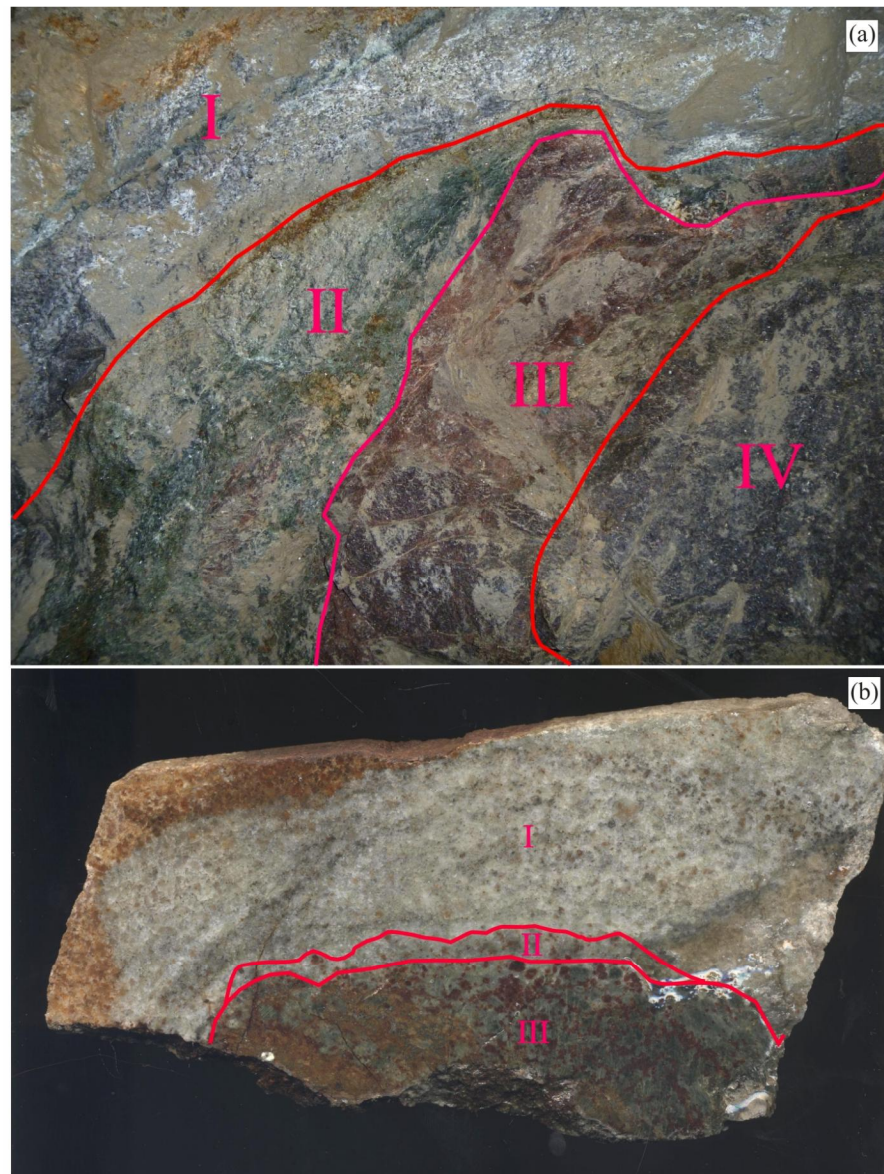


Рис. 3.4. а) Фотография обнажения карбонатно-силикатных пород в зоне контакта гранат-пироксеновых пород с мраморами и гнейсами; I - мрамор, II - гранат-пироксеновая порода, обогащенная пироксеном, III - гранат-пироксеновая порода, обогащенная гранатом, IV - гнейс. б) Образец карбонатно-силикатной породы, представляющий собой контакт гранат-клинопироксеновой породы и мрамора (KKD59-14); I - мрамор, II - "переходная" зона между гранат-клинопироксеновой породой и мрамором, III - гранат-пироксеновая порода.

магнезиальным кальцитом (25-30%), доломитом (20-30%) и алланитом (<1%). Гранат и клинопироксен образуют порфиробласты и включения друг в друге. Некоторые порфиробласты граната в образце А8 достигают размера 3 см и содержат многочисленные включения клинопироксена сопоставимые по размеру с порфиробластами клинопироксена (до 0.5 см). Магнезиальный кальцит и доломит являются основными минералами матрикса, а также образуют включения в порфиробластах граната и клинопироксена. При этом, магнезиальный кальцит является вторичным и замещает доломит. В некоторых случаях включения кальцита в гранате имеют кайму из алланита (Рис. 3.5).

Образец Gak100 состоит из граната или шпинель-клинопироксенового (Spl-Cpx) симплектита (Рис. 3.6), замещающего этот гранат (20-30%), порфиробластов клинопироксена (20-40%), оливина или серпентиновых псевдоморфоз по оливину (<1%), клиногумита (<1%) и сульфидов (5-10%) в доломитовом матриксе (45-60%). Среди минералов сульфидов в образце были идентифицированы пирит и пирротин, а также халькопирит (Рис. 4.15). Сульфиды наблюдались в матриксе, а также в качестве включений в гранатах. Часты находки сульфидов, окруженных каймой из шпинель-клинопироксенового симплектита (Рис. 4.15).

3.1.3. Контактные образцы мраморов и гранат-клинопироксеновых пород

Образец KKD-59-14 характеризуется резким контактом гранат-клинопироксеновой (зона 1) и мраморной части (зона 3), а «переходная» зона (зона 2) на их границе имеет меньшую мощность (<1 см). Породообразующими минералами зоны 1 образца являются гранат (35-45%) и клинопироксен (55-65%). Зона 3 сложена преимущественно кальцитом, а также гранатом и клинопироксеном. Зона 2 сложена гранатом (10-20%), клинопироксеном (10-20%), кальцитом (60-80%), и в ней наблюдается замещение граната Cpx-Kfs симплектитом. Циркон, алмаз, титанит, сфалерит, пир-

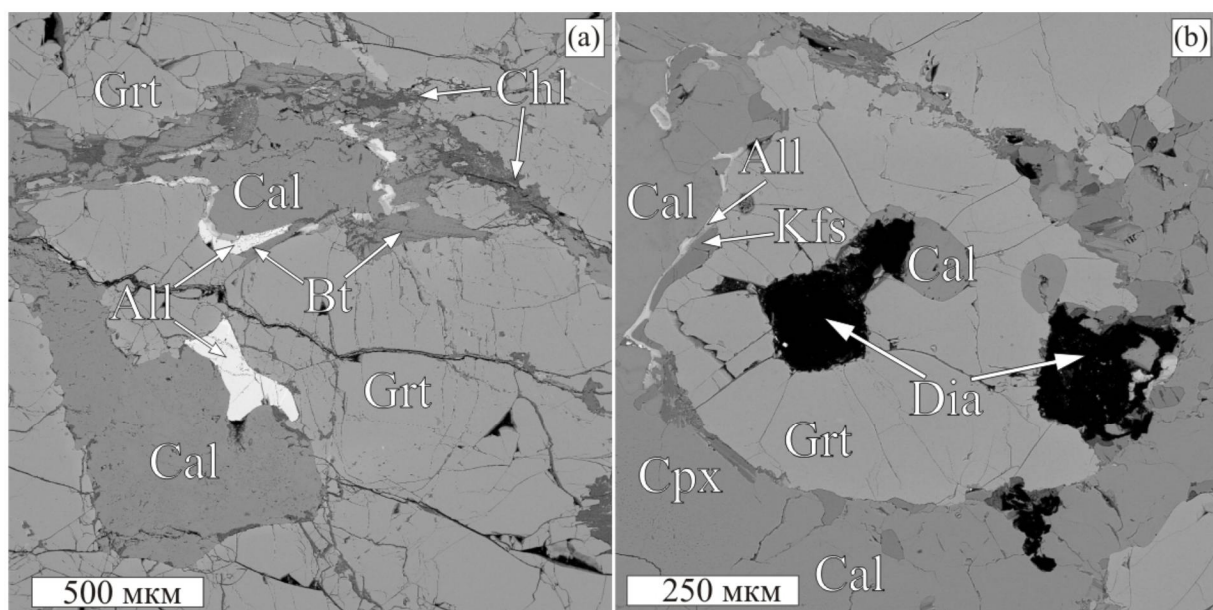


Рис. 3.5. Фотография в обратно-рассеянных электронах (а) алланитовой каймы, отделяющей включение кальцита от вмещающего его граната (Образец А8). (b) калишпат-алланитовой каймы, отделяющей порфиробласт граната от кальцита матрикса. Chl - хлорит, Cal - кальцит, Grt - гранат, All - алланит, Kfs - калиевый полевой шпат, Dia - алмаз.

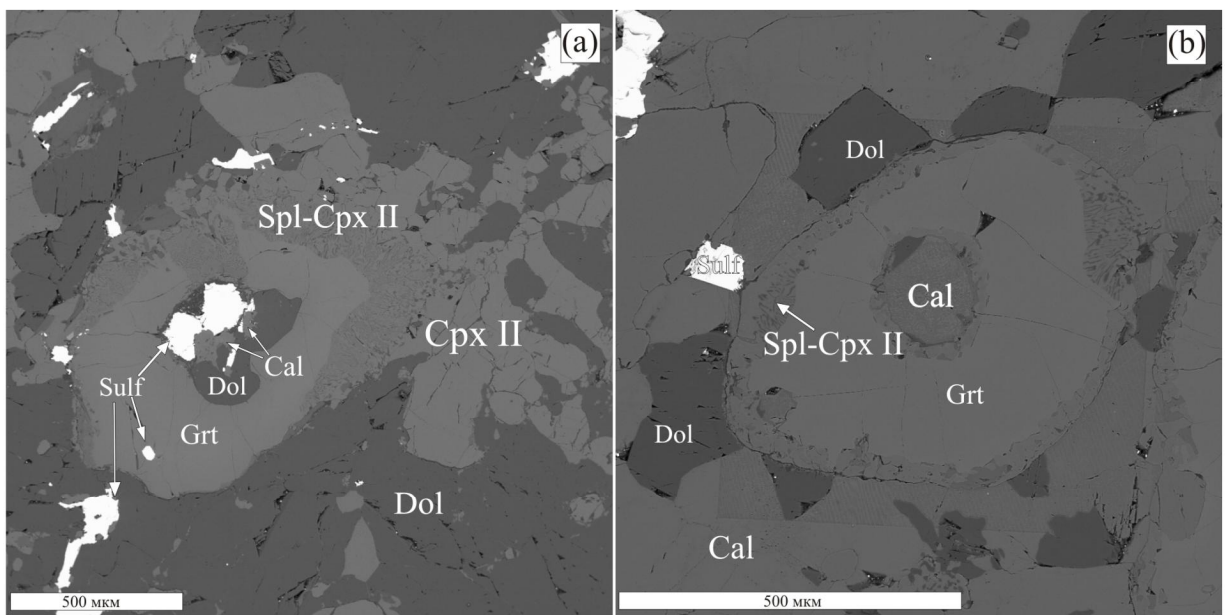


Рис. 3.6. Фотография шпинель-клинопироксенового симплектита, замещающего гранат (Образец Gak100). Sulf - сульфиды, Grt - гранат, Spl-CpxII - шпинель-клинопироксеновый симплектит, Cal - кальцит, Dol - доломит, CpxII - клинопироксен.

ротин, биотит, фенгит, калишпат, роговая обманка присутствуют во всех зонах образца в качестве акцессорных и вторичных минералов. Корунд был идентифицирован в качестве включения в рутиле в зоне мрамора (Рис.3.8). Сульфиды встречаются в матриксе, а также в качестве включений в гранатах и клинопироксенах во всех зонах образца.

Образцы G0 и Gak101 представляют собой контакты мраморов с гранат-пироксеновыми породами. Наиболее важные результаты, полученные по этим образцам в работах (Korsakov et al., 2011b; Корсаков, 2011), приводятся ниже.

В образце G0 можно выделить 4 зоны (Рис. 3.7, а): гранат-пироксеновые зоны (зона I и зона II), зона доломитового мрамора (зона III) и зона кальцитового мрамора (зона IV). Зона I является гранат-клинопироксеновой породой (30-40% граната, 40-60% клинопироксена, 5-10% кальцита). Зона II состоит из граната, кальцита и клинопироксена с ламелями калиевого полевого шпата, фенгита, биотита, причем количество кальцита увеличивается по направлению к контакту с доломитовым мрамором от 10 до 40%, а порфиробласты граната замещаются симплектитом Czo-Cpx, Cpx-Kfs или Czo-Kfs. В матриксе наблюдаются калишпат-биотитовые срастания, которые интерпретировались как раскристаллизованный расплав (Korsakov and Hermann, 2006; Hermann et al., 2006). Алмазы были диагностированы в гранат-клинопироксеновой части образца G0 в качестве включений в порфиробластах граната и клинопироксена оптическим методом, а также однозначно идентифицированы методом КР-спектроскопии. Вокруг гранатов наблюдаются трехслойные «коронарные» структуры. Внутренняя, прилегающая к гранату мономинеральная зона сложена калишпатом. Она, в свою очередь, сменяется алланитовой оболочкой, контактирующей с кальцитом матрикса (Рис. 3.5).

Приконтактная зона (зона III) характеризуется мощностью 2-3 см и на 60% состоит из доломита, на 20-30% из клинопироксена и на 20-30% из граната и шпинель-клинопироксенового симплектита, замещающего гра-

нат. Среди акцессорных минералов в данной зоне фиксируется оливин и серпентин, развивающийся по оливину ($<3\%$), а также клиногумит ($<1\%$) и сульфиды ($5-10\%$). Магнезиальный кальцит был установлен в этой зоне в качестве включений в гранате. В приконтактовой зоне алмаз и графит не были установлены. За зоной доломитового мрамора (зона III) следует зона кальцитового мрамора (зона IV). Она сложена гранатом (10%), клинопироксеном ($10-20\%$), магнезиальным кальцитом (до 70%), биотитом и калишпатом (5%). Алмазы были диагностированы в виде включений в гранате или клинопироксене. Сrostки калишпата и биотита наблюдаются в виде включений в гранате и клинопироксене.

Образец Gak101 состоит из четырех зон (Рис. 3.7, b), зона 1 - кальцитовый мрамор, зона 2 - доломитовый мрамор, зона 3 - кальцитовый мрамор, зона 4 - гранат-клинопироксеновая порода. Зона 1 (кальцитовый мрамор) на $80-90\%$ сложена кальцитом. Остальные 10% приходятся на гранат и клинопироксен. Алмаз и графит были идентифицированы в этой зоне в качестве включений в гранатах и клинопироксенах. Зона 2 и зона 3 сложены кальцитом и доломитом (до 70%), гранатом ($10-20\%$), клинопироксеном ($10-20\%$), сульфидами ($5-10\%$), оливином, серпентином и клиногумитом (до 5%). Сульфиды представлены пиритом и пирротинном. Титансодержащие фазы, рутил и ильменит образуют срастания и диагностируются лишь в качестве включений в порфиробластах граната зоны 3. Арагонит и кальцит были идентифицированы в качестве включений в гранатах и клинопироксенах зоны 3. В доломите матрикса наблюдаются ламели магнезиального кальцита. Зона 4 состоит из граната ($40-50\%$), клинопироксена ($30-40\%$) и кальцита ($10-20\%$) и сульфидов (до 5%).

Включения карбонатов в порфиробалстах граната и клинопироксена представлены магнезимальными кальцитами, кальцитами и арагониями. В некоторых случаях гранат образует аттоловидные зерна, 50% объема которых заполнено включениями кальцита. Отдельные зерна магнезиального кальцита матрикса содержат ламели доломита. Пирротин фиксируется в

матриксе и во включениях в гранате.

Ламели в породообразующих и акцессорных минералах карбонатно-силикатных пород.

Ламели фенгита, флогопита, полиморфных модификаций SiO_2 , калишпата, амфибола, рутила в пироксене и коэсита в титаните характерны для пород сверхвысоких давлений, содержащих алмаз и коэсит (Smith, 1984; Becker and Altherr, 1992; Shatsky et al., 1995; Liou et al., 1998; Katayama et al., 2000; Ogasawara et al., 2000; Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya et al., 2002; Zhu and Ogasawara, 2002; Zhang et al., 2003; Dobrzhinetskaya et al., 2009). Ламели характеризуются удлиненной формой (иглы, пластинки, призмы) и ориентированы по одному из кристаллографических направлений минерала-хозяина. В клинопироксенах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива были идентифицированы ламели калийсодержащих фаз - фенгита, флогопита, калиевого полевого шпата и кокчетавита (Shatsky et al., 1995; Katayama et al., 2000; Ogasawara et al., 2000; Zhu and Ogasawara, 2002; Zhang et al., 2003; Hwang et al., 2009; Dobrzhinetskaya et al., 2009). Добрженецкой с соавторами (Dobrzhinetskaya et al., 2009) было продемонстрировано, что иглы флогопита и кварца в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатных пород являются ламелями, так как их ориентировка совпадает с кристаллографической ориентировкой кристалла клинопироксена, тогда как пластинки, характеризующиеся большей мощностью и представляющие собой срастания кварца и флогопита, не являются продуктами распада. По данным Добрженецкой с соавторами (Dobrzhinetskaya et al., 2009), удлиненные включения, обладающие большей мощностью, чем ламели, образуются согласно одному из двух механизмов: 1) формирование "пластинок" происходит в результате захвата клинопироксеном-хозяином; 2) образование в результате реакции порфиробласта клинопироксена и флюида.

Во всех образцах карбонатно-силикатных пород, кроме Gak103, пор-

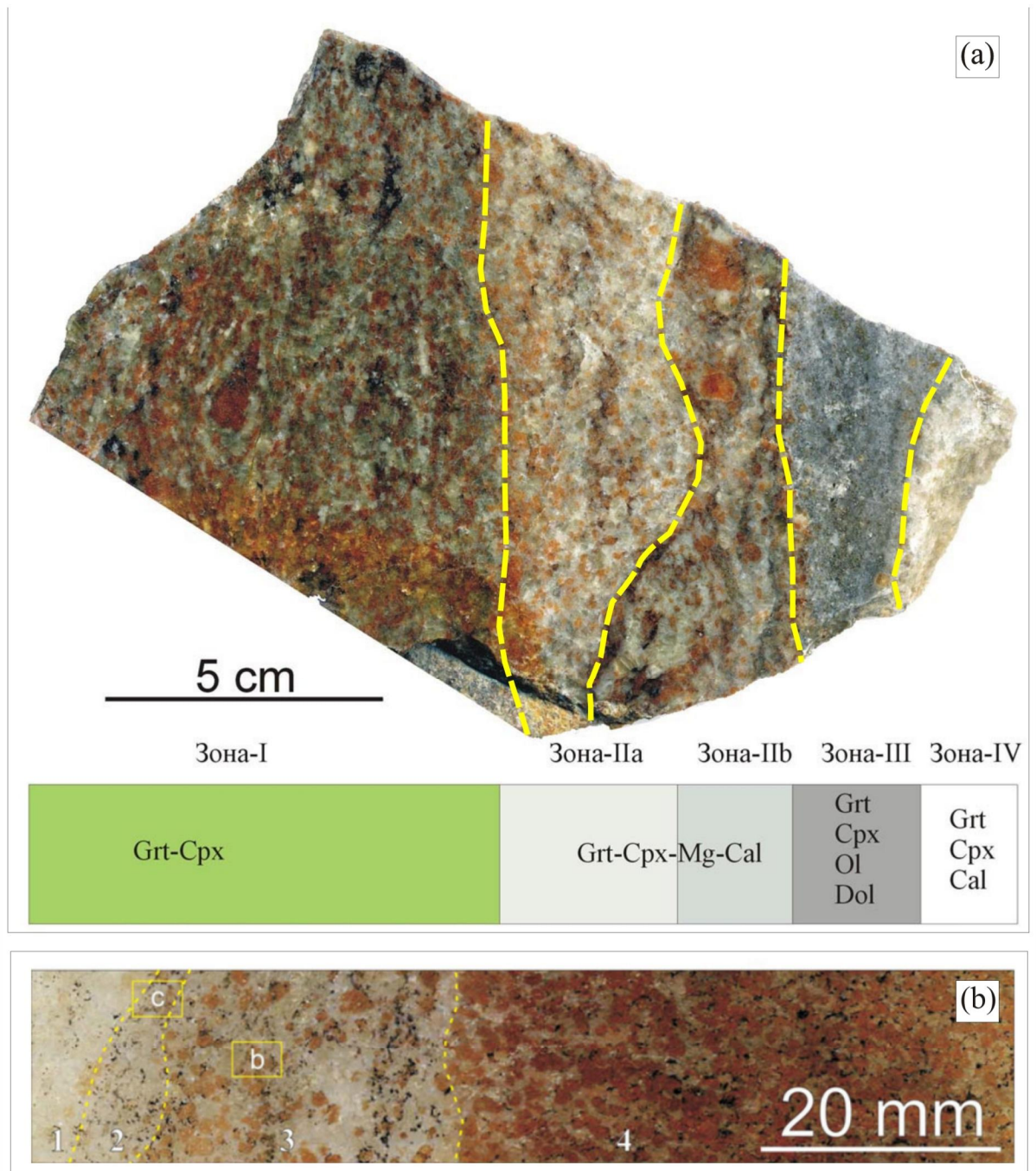


Рис. 3.7. Фотографии образцов а) G0 и б) Gak101. Образец G0 представляет собой фрагмент контакта высокоалмазоносной гранат-клинопироксеновой породы и неалмазоносного доломитового мрамора. Образец Gak101 является фрагментом контакта алмазоносного мрамора с неалмазоносной гранат-пироксеновой породой. Grt - гранат, Cpx - клинопироксен, Mg-Cal - магниевый кальцит, Cal - кальцит, Dol - доломит, Ol - оливин, Po - пирротин.

фириобласты клинопироксена содержат иглы и пластинки калишпата и фенгита и характеризуются зональным строением. Как правило, толщина игл фенгита и $KAlSi_3O_8$ не превышает 3 мкм (Рис.3.8). Ламели фенгита и $KAlSi_3O_8$, полифазные и флюидные включения фиксируются в ядрах порфириобластов и отсутствуют в кайме. В ядерной части некоторых порфириобластов можно выделить центральную зону размером до 200 мкм, в которой не наблюдаются иглы фенгита и $KAlSi_3O_8$, полифазные и флюидные включения. В наиболее крупных включениях калийсодержащего клинопироксена в гранате также диагностируются ламели калийсодержащих фаз, но более тонкие, чем в порфириобластах клинопироксена. Также, в крупных включениях калийсодержащего клинопироксена установлены полифазные и флюидные включения. Помимо полифазных включений, в некоторых клинопироксенах-порфириобластах (Gak150, KKD59-14) наблюдаются ориентированные удлиненные включения (пластинки) фенгита, калишпата, хлорита, флогопита и титанита, мощность которых достигает 10 мкм, а длина может превышать 25 мкм (Рис.3.8).

В кальцитах образца Gak101 встречаются ориентированные пластинки доломита (Рис.3.9), которые ранее отмечались в работах (Ogasawara et al., 2000; Schertl et al., 2004; Korsakov et al., 2009). Огасаварой с соавторами (Ogasawara et al., 2000) было продемонстрировано, что магнезиальный кальцит с пластинками доломита образуются на регрессивном этапе и является результатом распада доломита.

В рутилах образца KKD59-14 были диагностированы тонкие иглы титанита (Рис.3.9). Однако, на сегодняшний день в доступной литературе отсутствуют данные о РТ-параметрах стабильности твердых растворов TiO_2 - $CaTiSiO_5$.

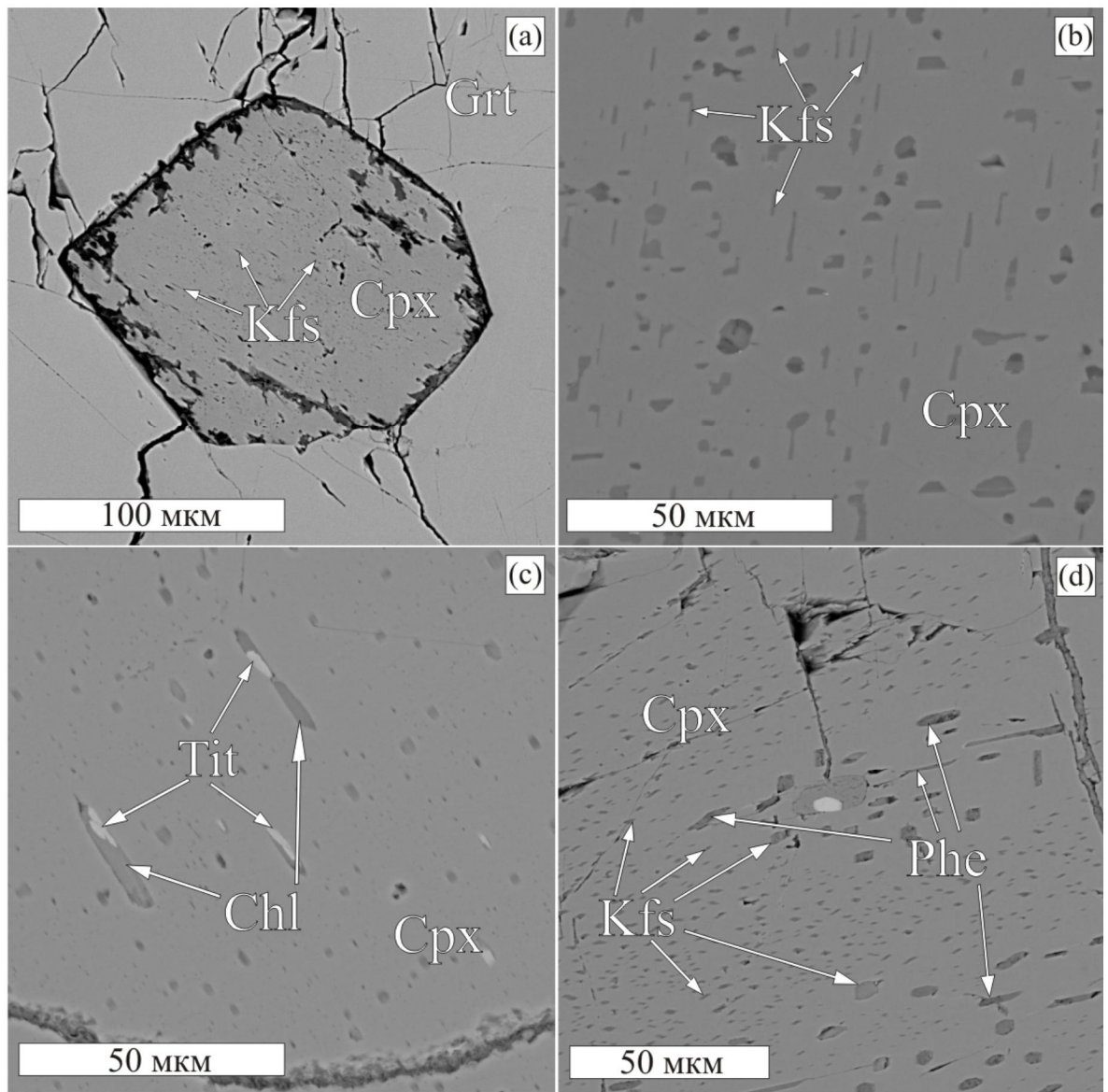


Рис. 3.8. Ориентированные включения в клинопироксенах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива а) Ламели калиевого полевого шпата в клинопироксене-включении гранат-клинопироксеновой породы. б) Иглы калиевого полевого шпата и полифазные включения в центральной зоне порфиробласта клинопироксена гранат-клинопироксеновой породы. в) Пластинки титанита с хлоритом в порфиробласте клинопироксена гранат-клинопироксеновой породы. d) Зоны в порфиробласте клинопироксена с иглами калишпата и пластинками калишпата и фенгита. Tit - титанит, Kfs - калишпат, Phe - фенгит, Cpx - клинопироксен, Chl - хлорит.

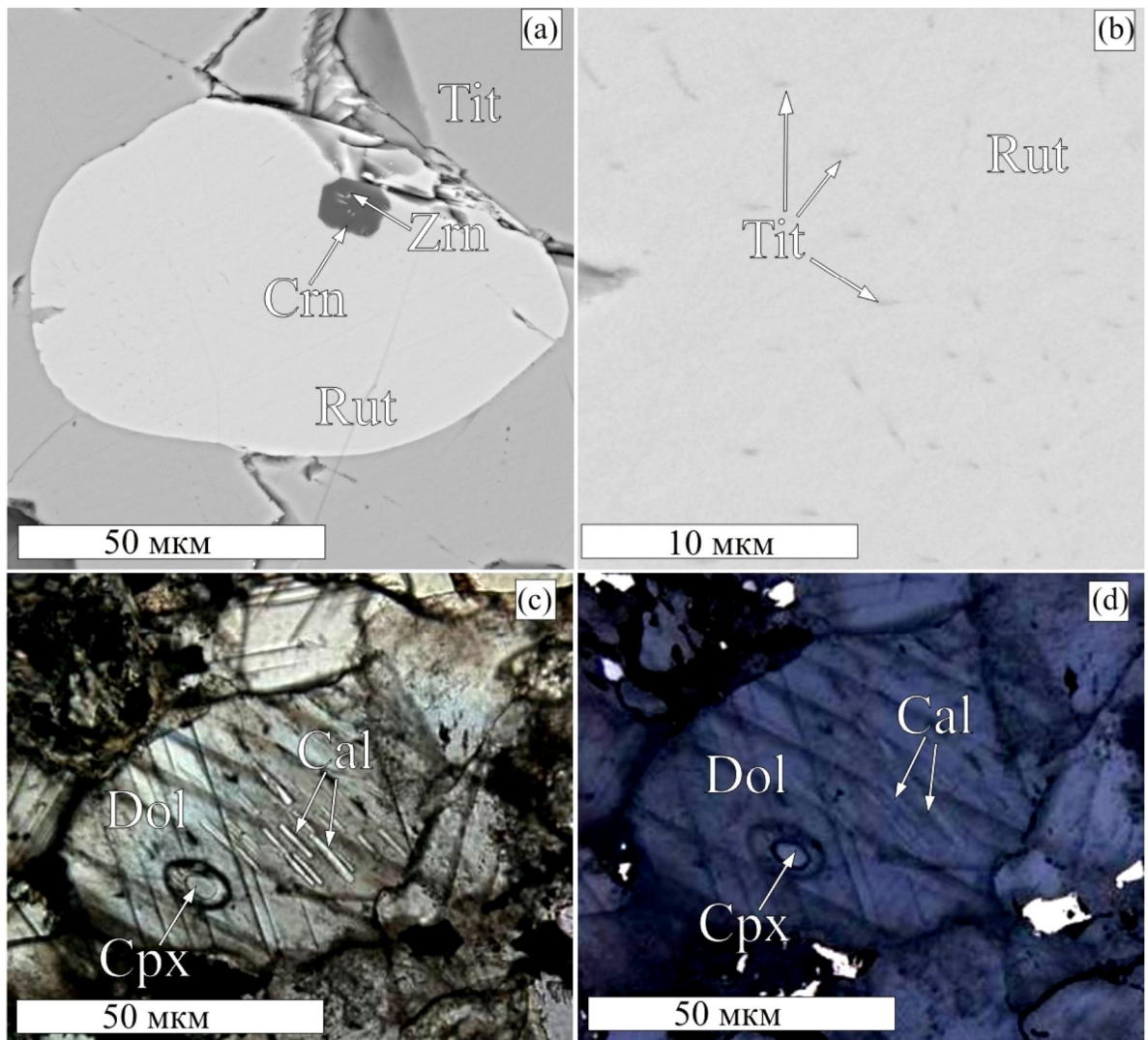


Рис. 3.9. Ориентированные включения в минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (a,b) Иглы титанита рутиле. (c,d) Ламели доломита в магнезиальном кальците в проходящем и отраженном свете. Crn - корунд, Rut - рутил, Tit - титанит, Dol - доломит, Cal - кальцит.

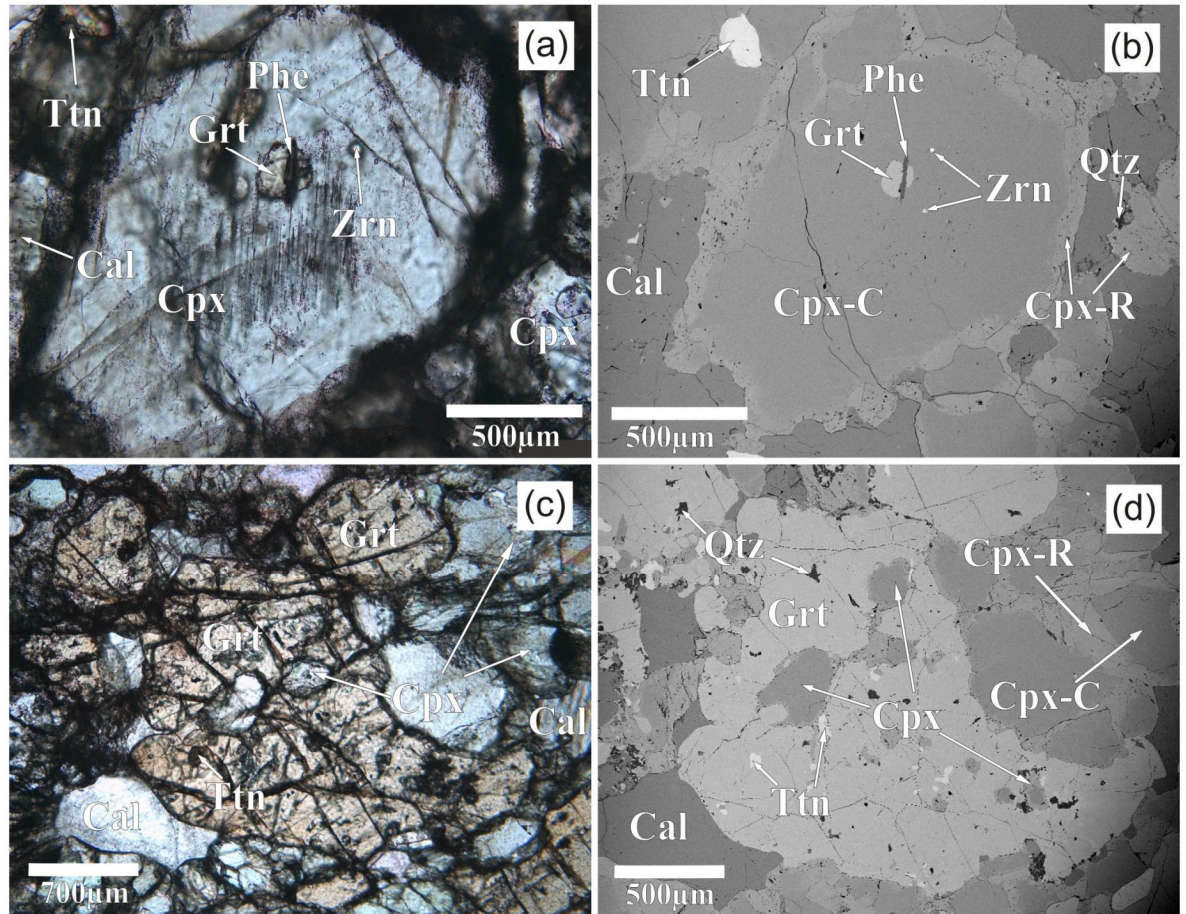


Рис. 3.10. Порфиробласты граната и клинопироксена известково-силикатных пород Кокчетавского массива. (а)-(б) Фотография порфиробласта клинопироксена с ламелями, флюидными и полифазными включениями в проходящем свете и обратно-рассеянных электронах, соответственно. (с)-(д) Фотография порфиробласта граната с включениями калийсодержащего клинопироксена в проходящем свете и обратно-рассеянных электронах соответственно. Qtz - кварц, Zrn - циркон, Cal - кальцит, Grt - гранат, Ttn - титанит, Срх - клинопироксен, Срх-С - центр клинопироксена, Срх-Р - край клинопироксена.

3.2. Химические составы минералов

3.2.1. Клинопироксены

Клинопироксены изученных образцов принадлежат к диопсид-геденбергитовому ряду, а на диаграмме авгит-акмит-жадеит занимают положение натровых авгитов (Рис.3.11). Содержание Fe^{3+} в клинопироксенах достигает 0.05 ф.е. Содержание примеси марганца достигает 0.40 мас.%. Во всех образцах гранат-клинопироксеновых пород в клинопироксенах наблюдается увеличение содержания натрия от центра к краю, которое может быть связано как с возрастанием давлений, так и с возрастанием потенциала натрия (Добрецов et al., 1974). Максимальное содержание примеси натрия 1.2 мас.%. Клинопироксены образцов Gak100 и Let1, а также мраморной части образца G0 характеризуются относительно гомогенным составом. В клинопироксенах гранат-клинопироксеновой части образца G0 происходит падение концентрации магния и рост концентраций Fe и Al. В клинопироксенах образцов Gak150 и A8 наблюдается убывание Ca и Mg, сопряженное с ростом Fe от центра к краю порфировбластов. В клинопироксенах образца Gak150 происходит снижение Mn и рост Fe от центра к краю зерен. В клинопироксенах образца Gak103 содержание Fe и Ca снижается, а Mg возрастает от центра к краю зерен.

Клинопироксены разных образцов различаются главным образом по количеству и распределению примеси калия, составу и мощности ламелей в порфировбластах. Предполагается, что калий входит в структуру клинопироксена в виде калиевого аналога жадеита $KAlSi_2O_6$ (Соболев и др., 1972; Перчук и др., 1996). Клинопироксены образцов Let1 и Gak103 показывают самые низкие содержания калия во включениях (до 0.3 мас.% K_2O). В клинопироксенах образца Gak150 и Gak151 наблюдается наибольшее содержание K_2O (~ 1.2 мас. %). В образцах K98-4, K20/115 и A8 были идентифицированы включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O (Приложение - 3.3), которая не отмечалась в предыдущих

работах (Перчук и др., 1996; Перчук и Япаскурт, 1998; Perchuk et al., 2002; Korsakov et al., 2004).

Клинопироксены образца K98-4 характеризуются составом $Di_{66-84}Hd_{11-27}Jd_{0-6}Ae_{0-4}Ca - Ts_{0-5}Ca - Esk_{0-3}$ и имеют наиболее сложную зональность по распределению K_2O . Во всех порфиробластах и включениях можно выделить ядро (Срх-С) и внешнюю зону (Срх-Р), состав которой резко отличается от состава центральных частей клинопироксенов (Рис. 3.12). Размер внешних зон порфиробластов может достигать 250 мкм, тогда как мощность этой зоны для клинопироксенов-включений не превосходит 20 мкм (Рис. 3.12). Они характеризуются пониженным содержанием диопсидового минала ($Di_{66-74}Hd_{19-27}Jd_{0-6}Ae_{0-4}Ca - Ts_{1-3}$), по отношению к центральным частям ($Di_{74-84}Hd_{11-15}Jd_{0-3}Ae_{0-2}Ca - Ts_{1-5}Ca - Esk_{0-2}$). Магнезиальность внешней зоны ($Mg\# = 0.69-0.77$) значительно ниже, чем центральной ($Mg\# = 0.81-0.87$). Как правило, в этой зоне калий отсутствует (Рис. 3.13). Внешние зоны порфиробластов клинопироксена часто рассечены многочисленными трещинами. Реже, аналогичные залеченные трещины фиксируются в центральных зонах порфиробластов клинопироксена и включений калийсодержащего клинопироксена в гранате (Рис. 3.12). Вместе с тем, не установлено изменений состава граната-хозяина вдоль этих трещин. Химические составы порфиробластов клинопироксена приведены в таблице 3.1.

Содержание примеси калия в порфиробластах клинопироксена убывает от 0.45 % в центре кристалла до 0 в краевых зонах (регрессивная зональность). Более сложное распределение примеси калия наблюдается во включениях ультракалиевого клинопироксена в гранате (Табл. 3.14, Рис. 3.15). По изучению 30 клинопироксенов-включений можно выделить две зоны в соответствии с изменением содержания K_2O : В зоне I (центральной) наблюдается прогрессивная зональность по калию, что выражается в увеличении концентрации K_2O от центра (0.3 мас.%) к краю (0.64 мас. %).

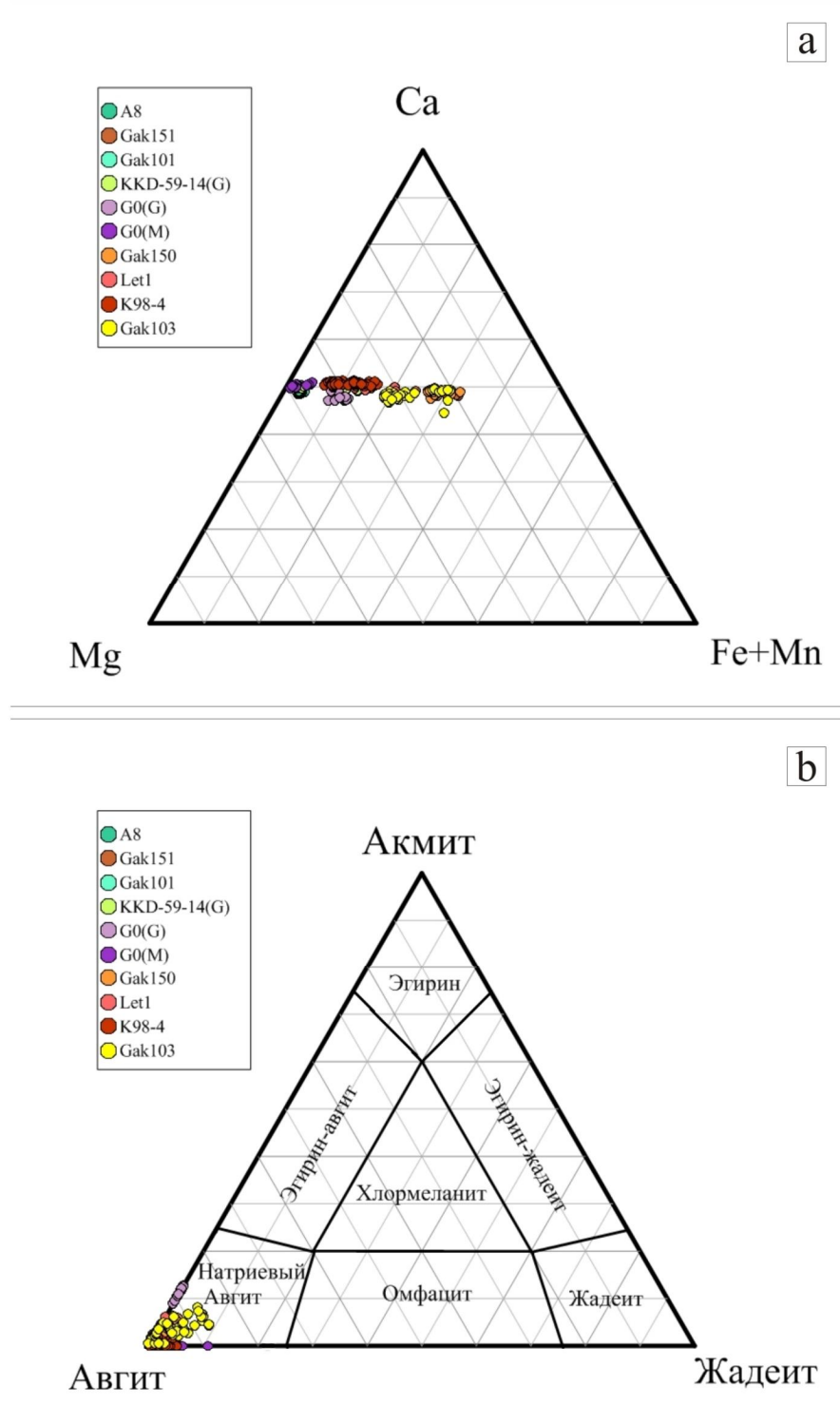


Рис. 3.11. а) Соотношение Ca, Mg и Fe+Mn в клинопироксенах карбонатно-силикатных пород. б) Точки составов клинопироксенов карбонатно-силикатных пород на диаграмме авгит-акмит-жадеит

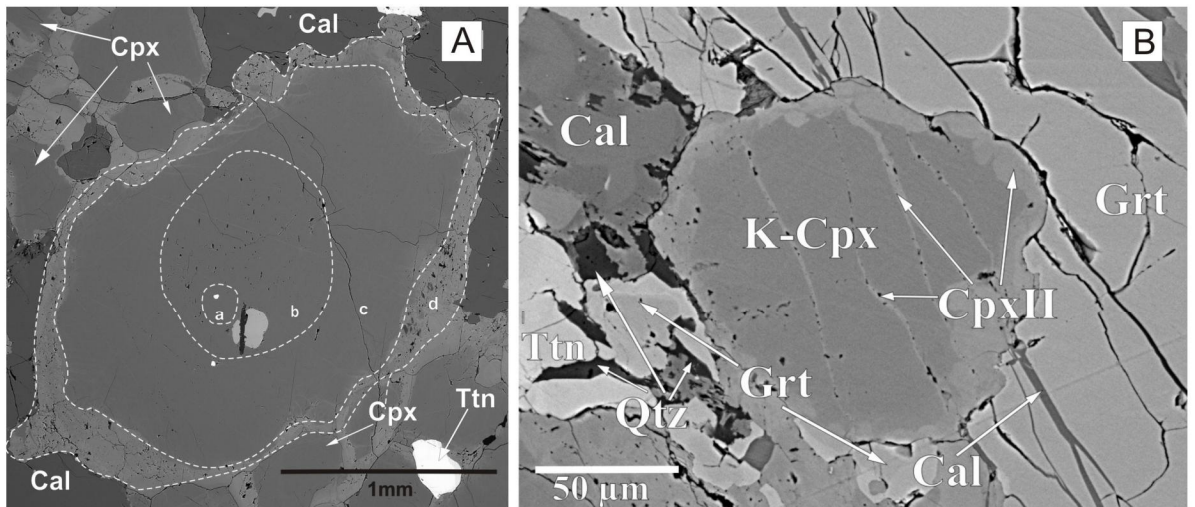


Рис. 3.12. Фотографии в обратно рассеянных электронах А) Зональность порфиробластов клинопироксена: а – центральная зона порфиробласта, в которой отсутствуют ламели и присутствует примесь калия. b – характеризуется присутствием ламелей фенгита и $KAlSi_3O_8$ и примеси калия. c – ламели отсутствуют, содержание K_2O в этой зоне снижается до 0. d – низкомагнезиальная кайма клинопироксенов, не содержит калия. В) Включение клинопироксена в гранате. Залеченные трещины в клинопироксене имеют состав, сходный с составом низкомагнезиальной каймы включения.

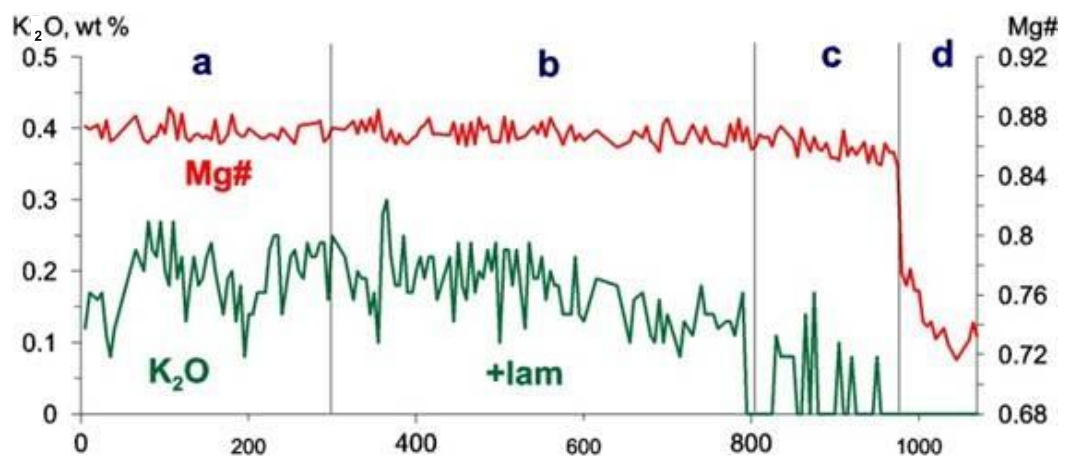


Рис. 3.13. Распределение K_2O и изменение $Mg\#$ в порфиробласте клинопироксена, приведенном на рис. 3.12а.

Минимальная мощность зоны составляет 40 мкм (0.4 мас.% K_2O в центре, 0.64 мас.% в краевой части) и лишь в одном случае достигает 500 мкм (0.31 мас.% K_2O в центре, 0.52 мас.% в краевой части). Вероятнее всего, малый размер таких зон является причиной отсутствия находок аналогичных зон или доменов в порфиробластах клинопироксена. На рис. 3.14 приведены точки из профиля включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O (Табл. 5.1). Исследование данных включений методом КР-спектроскопии позволило исключить возможность частичной амфиболизации калиевого клинопироксена (Рис. 3.16). Зона II образует кайму вокруг зоны I, мощностью до 50 мкм. В этой зоне происходит снижение содержания K_2O от 0.71 до 0 мас.%. Именно такая зональность наиболее часто описывалась предыдущими исследователями и интерпретировалась как регрессивная (Perchuk et al., 2002; Перчук и Япаскурт, 1998; Korsakov et al., 2004). Максимальная концентрация калия (0.84 мас. %) была выявлена во включении клинопироксена, у которого отсутствовала зона I.

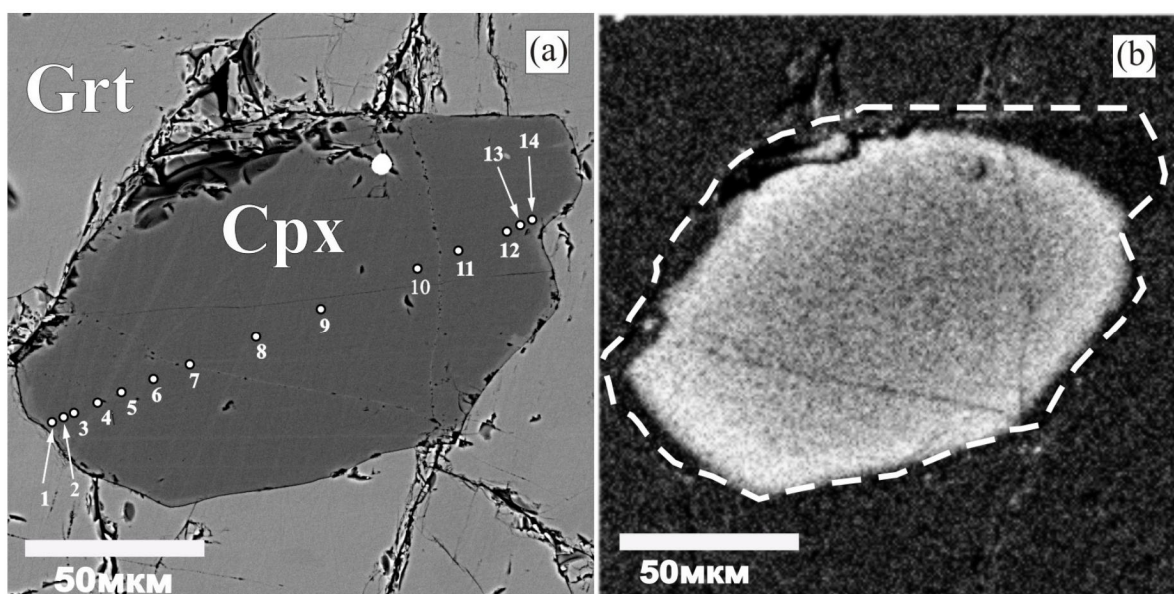


Рис. 3.14. (а) Включение калийсодержащего клинопироксена с прогрессивной зональностью по содержанию K_2O . Обозначения: Grt – гранат, К-Срх – калиевый клинопироксен. Точки соответствуют анализам в табл. 5.1. (б) Карта по распределению К во включении клинопироксена.

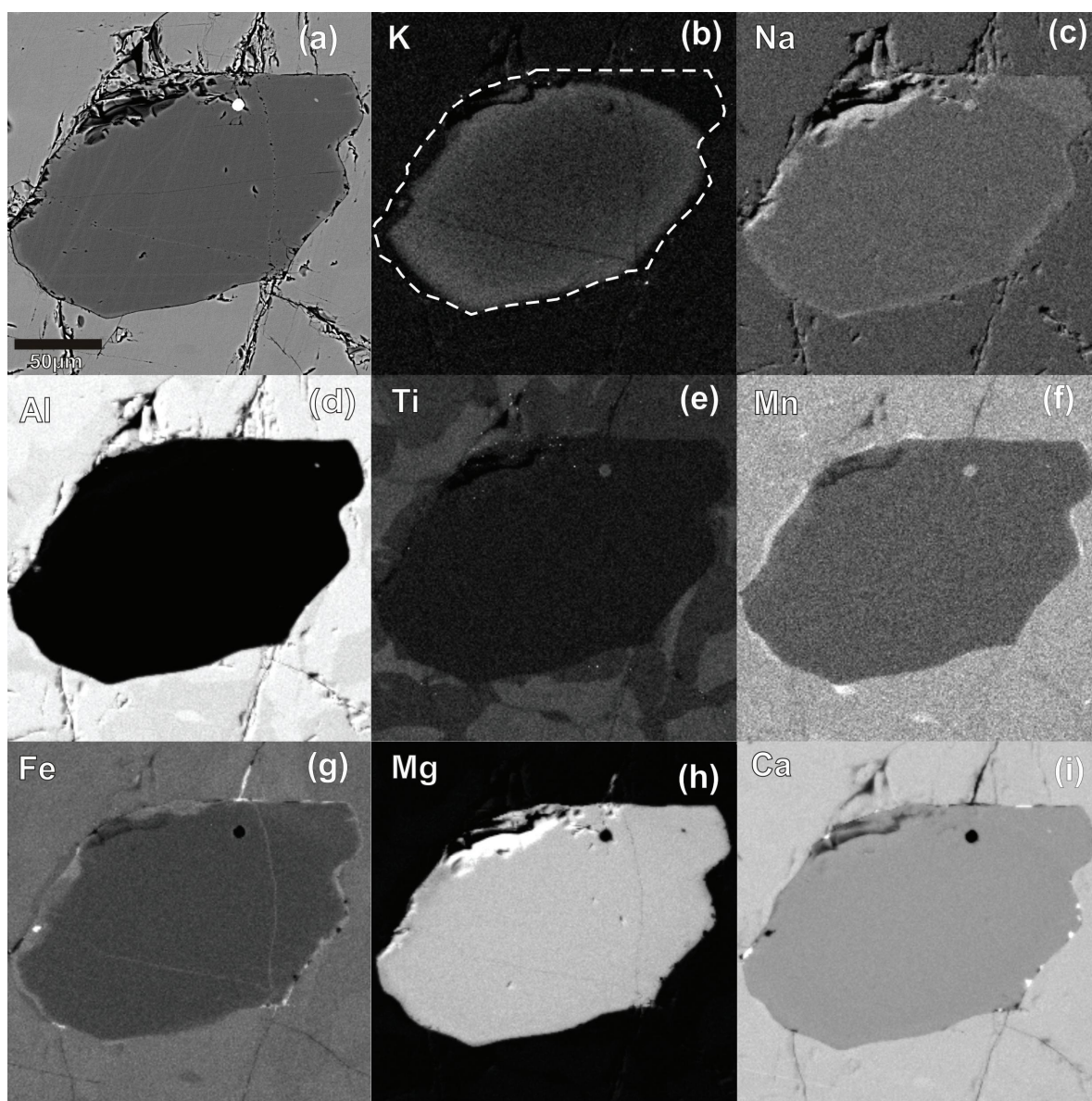


Рис. 3.15. (a) Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE-изображение) и (b)-(i) карты распределения элементов для включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O .

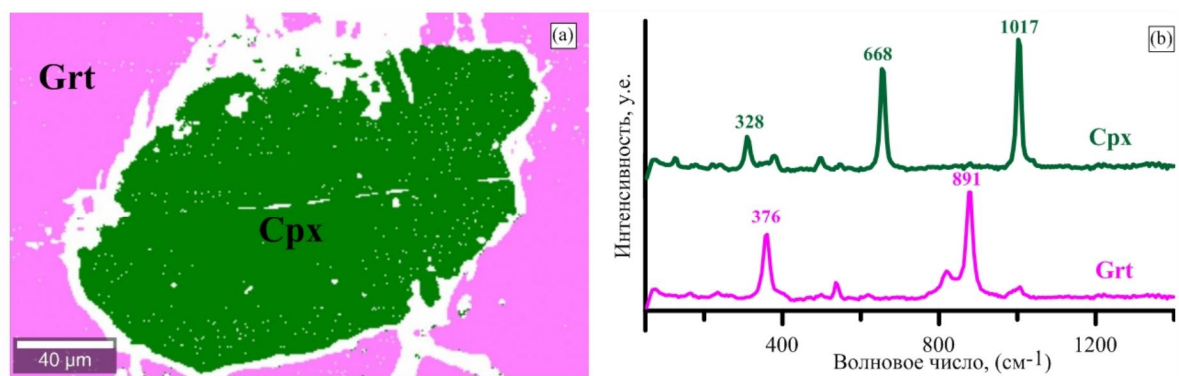


Рис. 3.16. (а) - КР-карта включения калийсодержащего клинопироксена с прогрессивной зональностью, (b) КР-спектры соответствующие клинопроксену-включению и вмещающему гранату. Обозначения: Grt – гранат, Cpx – клинопироксен.

Таблица 3.2. Составы клинопироксенов образцов известково-силикатных пород (обр. G0, A8, Gak100). с - центр порфиробласта, г - край порфиробласта.

Образец	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	A8	A8	Gak100	Gak100
Зона	I	I	IIa	IIb	IIb	III	III	III	IV	IV	IV				
	с	г	с	г	с	г	с	г	с	г	с	г	с	г	г
SiO ₂	53.9	53.3	54.5	54.1	54.7	54.2	55.5	54.5	55.3	55.1	55.7	55.4	54.5	54.9	
TiO ₂	0.02	0.01	0.03	0.08	0.01	0.06	0.10	0.19	0.03	0.02	0.00	0.00	0.09	0.08	
Al ₂ O ₃	1.70	2.11	1.31	2.05	1.28	1.65	0.32	1.24	0.83	1.35	0.76	1.08	0.33	0.30	
FeO	3.63	3.96	2.38	2.64	2.54	2.56	0.56	0.62	1.09	0.88	1.94	2.03	0.52	0.48	
MnO	0.07	0.08	0.04	0.02	0.07	0.08	0.06	0.09	0.04	0.04	0.00	0.00	0.06	0.05	
MgO	14.7	14.6	16.0	15.4	16.0	15.5	17.9	17.5	17.2	17.1	17.4	16.8	17.6	17.8	
CaO	24.1	24.1	24.3	24.9	24.7	24.5	25.2	25.2	25.2	25.0	24.4	23.9	25.5	25.4	
Na ₂ O	0.71	0.75	0.44	0.36	0.34	0.39	0.05	0.09	0.18	0.16	0.00	0.00	0.04	0.04	
K ₂ O	0.30	0.07	0.07	0.01	0.06	0.10	0.02	0.01	0.23	0.39	0.42	0.58	0.01	0.02	
Сумма	99.0	99.0	99.0	99.6	99.7	99.1	99.7	99.4	100.1	100.1	100.6	99.8	98.7	99.0	
Si	1.99	1.95	2.00	1.98	2.00	1.99	2.01	1.98	2.00	1.99	2.01	2.01	2.00	2.00	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	0.07	0.09	0.06	0.09	0.06	0.07	0.01	0.05	0.04	0.06	0.03	0.05	0.01	0.01	
Fe ²⁺	0.10	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.06	0.01	0.01	
Fe ³⁺	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mg	0.81	0.80	0.87	0.84	0.87	0.85	0.97	0.95	0.92	0.92	0.93	0.91	0.97	0.97	
Ca	0.95	0.95	0.95	0.98	0.97	0.96	0.98	0.98	0.98	0.97	0.94	0.93	0.99	0.99	
Na	0.05	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	
Сумма	4.00	3.97	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.98	3.99	3.99	
Mg#	0.88	0.87	0.92	0.91	0.92	0.92	0.98	0.98	0.97	0.97	0.94	0.94	0.99	0.99	

Таблица 3.3. Состав клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O по профилю (Рис.5.1) и соответствующие оценки РТ-параметров. Grt - состав гранат, использованный для расчетов. Min - минерал; D - расстояние между точками в мкм; $Mg^\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$.

Min	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	D, мкм	T, °C	P, GPa
Cpx	52.0	0.02	1.81	7.70	0.38	12.3	23.9	0.48	0.03	98.60	1.97	0.00	0.08	0.23	0.02	0.01	0.70	0.97	0.03	0.00	0	1038	2.3
Cpx	54.0	0.01	0.94	5.50	0.19	14.4	24.7	0.19	0.02	100.00	1.99	0.00	0.04	0.17	0.00	0.01	0.79	0.98	0.01	0.00	3	898	2.5
Cpx	54.3	0.02	0.86	5.20	0.14	15.1	24.9	0.09	0.11	100.70	1.99	0.00	0.04	0.16	0.00	0.00	0.82	0.98	0.01	0.01	6	962	4.7
Cpx	54.2	0.02	1.08	5.10	0.13	15.2	24.5	0.11	0.46	100.80	1.98	0.00	0.05	0.14	0.02	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	9	1016	6.8
Cpx	54.0	0.04	1.15	5.10	0.15	14.7	24.3	0.10	0.59	100.10	1.99	0.00	0.05	0.15	0.01	0.00	0.81	0.96	0.01	0.03	12	1063	7.1
Cpx	53.9	0.01	1.13	5.10	0.13	14.9	24.3	0.12	0.64	100.20	1.98	0.00	0.05	0.14	0.02	0.00	0.82	0.96	0.01	0.03	15	1034	7.3
Cpx	54.2	0.02	1.05	5.00	0.13	15.0	24.3	0.13	0.64	100.50	1.99	0.00	0.05	0.14	0.01	0.00	0.82	0.95	0.01	0.03	18	1035	7.2
Cpx	54.1	0.03	1.03	5.00	0.14	14.9	24.3	0.08	0.61	100.30	1.99	0.00	0.04	0.14	0.01	0.00	0.82	0.96	0.01	0.03	21	1042	7.1
Cpx	54.4	0.01	0.97	5.00	0.15	14.9	24.4	0.12	0.54	100.60	1.99	0.00	0.04	0.15	0.00	0.00	0.81	0.96	0.01	0.03	24	1045	6.8
Cpx	54.2	0.02	0.93	5.00	0.14	14.9	24.3	0.08	0.59	100.10	1.99	0.00	0.04	0.15	0.01	0.00	0.82	0.96	0.01	0.03	27	1040	6.9
Cpx	53.9	0.04	0.87	4.90	0.15	15.0	24.4	0.10	0.53	100.00	1.99	0.00	0.04	0.14	0.02	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	30	1006	6.8
Cpx	54.2	0.02	0.79	5.00	0.15	15.2	24.2	0.09	0.46	100.00	1.99	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.95	0.01	0.02	33	1015	6.4
Cpx	54.4	0.02	0.77	4.90	0.16	15.3	24.4	0.15	0.50	100.60	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	36	994	6.6
Cpx	54.5	0.02	0.76	4.90	0.12	15.3	24.4	0.05	0.47	100.50	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.00	0.02	39	1018	6.4
Cpx	54.4	0.00	0.70	5.00	0.14	15.3	24.4	0.11	0.43	100.50	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	42	993	6.2
Cpx	54.4	0.05	0.65	5.00	0.14	15.2	24.4	0.08	0.43	100.40	2.00	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	45	998	6.1
Cpx	54.2	0.03	0.67	4.90	0.15	15.4	24.4	0.08	0.42	100.20	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	48	980	6.2
Cpx	54.1	0.00	0.66	4.90	0.13	15.1	24.3	0.10	0.40	99.70	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	51	998	6
Cpx	54.1	0.02	0.61	5.00	0.15	15.0	24.4	0.07	0.38	99.70	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.82	0.97	0.00	0.02	54	1002	5.8

Таблица 3.3 – продолжение таблицы

Min	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	D, мкм	T, °C	P, GPa
Cpx	54.2	0.05	0.60	5.00	0.16	15.2	24.5	0.10	0.36	100.20	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.83	0.97	0.01	0.02	60	977	5.8
Cpx	54.3	0.00	0.65	5.00	0.16	15.3	24.6	0.06	0.36	100.40	1.99	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.84	0.97	0.00	0.02	63	986	5.9
Cpx	54.3	0.03	0.60	5.00	0.15	15.5	24.4	0.10	0.34	100.30	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.85	0.96	0.01	0.02	66	964	5.8
Cpx	54.0	0.02	0.61	5.00	0.16	15.3	24.6	0.10	0.34	100.10	1.99	0.00	0.03	0.13	0.02	0.00	0.84	0.97	0.01	0.02	69	955	5.9
Cpx	54.1	0.03	0.58	4.90	0.16	15.3	24.3	0.08	0.32	99.80	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.01	0.84	0.96	0.01	0.02	72	980	5.6
Cpx	54.1	0.03	0.59	5.10	0.15	15.2	24.3	0.11	0.34	99.80	2.00	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	75	981	5.7
Cpx	54.2	0.01	0.55	5.00	0.15	15.2	24.4	0.09	0.35	99.90	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	78	984	5.6
Cpx	54.3	0.01	0.57	4.90	0.13	15.3	24.2	0.10	0.35	99.90	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	81	987	5.6
Cpx	54.2	0.02	0.62	5.00	0.13	15.2	24.2	0.11	0.35	99.80	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	84	996	5.7
Cpx	54.0	0.02	0.59	5.00	0.13	15.0	24.4	0.11	0.35	99.50	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.97	0.01	0.02	87	997	5.7
Cpx	54.0	0.01	0.60	5.00	0.15	15.3	24.4	0.07	0.34	99.80	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	90	975	5.8
Cpx	53.9	0.01	0.60	4.90	0.16	15.0	24.3	0.09	0.34	99.30	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	93	992	5.7
Cpx	54.1	0.00	0.57	4.90	0.16	15.1	24.4	0.10	0.31	99.60	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.01	0.83	0.96	0.01	0.01	96	986	5.5
Cpx	54.1	0.01	0.58	5.00	0.15	15.2	24.3	0.10	0.34	99.80	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	99	985	5.6
Cpx	54.0	0.02	0.58	4.90	0.14	15.2	24.4	0.12	0.30	99.60	2.00	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.84	0.97	0.01	0.01	102	970	5.6
Cpx	54.0	0.03	0.58	5.00	0.15	15.1	24.5	0.10	0.32	99.70	1.99	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.97	0.01	0.02	105	976	5.6
Cpx	54.1	0.03	0.56	5.00	0.14	15.1	24.2	0.06	0.34	99.60	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.00	0.02	108	992	5.6
Cpx	53.9	0.02	0.54	4.90	0.15	15.2	24.3	0.11	0.33	99.50	2.00	0.00	0.02	0.14	0.01	0.00	0.84	0.97	0.01	0.02	111	967	5.6
Cpx	54.2	0.00	0.59	5.00	0.12	15.2	24.2	0.08	0.31	99.70	2.00	0.00	0.03	0.16	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.01	114	991	5.5
Cpx	53.9	0.03	0.62	5.00	0.13	15.2	24.2	0.09	0.32	99.50	1.99	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.01	0.01	117	980	5.7
Cpx	53.9	0.01	0.59	5.00	0.15	15.1	24.5	0.06	0.31	99.60	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.97	0.00	0.01	120	985	5.6
Cpx	53.9	0.03	0.56	4.90	0.14	15.2	24.2	0.12	0.30	99.20	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.01	0.01	123	974	5.5

Таблица 3.3 – продолжение таблицы

	Min	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	D, мкм	T, °C	P, GPa
Срх	54.0	0.00	0.59	5.00	0.13	15.2	15.2	24.2	0.08	0.32	99.50	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	126	989	5.6
Срх	53.9	0.01	0.58	5.00	0.15	15.1	15.1	24.2	0.14	0.33	99.30	2.00	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	129	980	5.6
Срх	54.1	0.03	0.57	4.90	0.13	15.0	15.0	24.3	0.10	0.35	99.50	2.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	132	993	5.7
Срх	54.0	0.02	0.58	4.90	0.12	15.2	15.2	24.3	0.09	0.34	99.60	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	135	981	5.7
Срх	54.0	0.02	0.62	4.90	0.12	15.3	15.3	24.3	0.07	0.34	99.60	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.84	0.96	0.00	0.02	138	982	5.8
Срх	53.7	0.02	0.63	5.10	0.11	14.9	14.9	24.5	0.09	0.34	99.40	1.99	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.83	0.97	0.01	0.02	141	990	5.8
Срх	53.8	0.02	0.56	5.10	0.14	15.1	15.1	24.2	0.09	0.32	99.20	2.00	0.00	0.02	0.16	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	144	990	5.5
Срх	53.9	0.01	0.64	4.80	0.15	15.1	15.1	24.3	0.13	0.37	99.50	2.00	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	147	984	5.9
Срх	54.0	0.03	0.67	4.90	0.15	15.3	15.3	24.2	0.11	0.35	99.80	1.99	0.00	0.03	0.14	0.01	0.00	0.84	0.96	0.01	0.02	150	983	5.9
Срх	54.0	0.04	0.68	4.90	0.15	15.1	15.1	24.2	0.10	0.39	99.60	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	153	1000	6
Срх	53.9	0.03	0.72	4.90	0.13	15.2	15.2	24.1	0.10	0.42	99.50	1.99	0.00	0.03	0.15	0.01	0.00	0.84	0.95	0.01	0.02	156	998	6.3
Срх	54.1	0.03	0.77	4.90	0.14	15.0	15.0	24.1	0.15	0.43	99.70	2.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.83	0.95	0.01	0.02	159	1011	6.3
Срх	53.8	0.00	0.81	5.00	0.14	15.0	15.0	24.1	0.15	0.44	99.40	1.99	0.00	0.04	0.14	0.01	0.00	0.83	0.96	0.01	0.02	162	1008	6.4
Срх	53.7	0.02	0.91	5.10	0.16	15.0	15.0	24.0	0.09	0.49	99.40	1.99	0.00	0.04	0.15	0.01	0.00	0.83	0.95	0.01	0.02	165	1033	6.6
Срх	53.8	0.04	0.99	5.10	0.16	14.8	14.8	24.0	0.12	0.52	99.40	1.99	0.00	0.04	0.16	0.00	0.01	0.81	0.95	0.01	0.02	168	1052	6.7
Срх	53.3	0.03	1.16	5.60	0.18	14.1	14.1	23.8	0.19	0.49	98.90	1.99	0.00	0.05	0.17	0.00	0.01	0.79	0.95	0.01	0.02	171	1096	6.6
Срх	54.2	0.01	1.07	5.10	0.15	14.7	14.7	23.9	0.13	0.54	99.80	2.00	0.00	0.05	0.16	0.00	0.00	0.81	0.95	0.01	0.03	174	1064	6.8
Срх	53.4	0.03	1.20	6.40	0.25	14.5	14.5	23.7	0.26	0.35	100.10	1.98	0.00	0.05	0.17	0.03	0.01	0.80	0.94	0.02	0.02	177	1059	6
Срх	53.7	0.01	1.22	8.60	0.34	12.2	12.2	24.0	0.09	0.04	100.20	2.00	0.00	0.05	0.27	0.00	0.01	0.68	0.96	0.01	0.00	180	1097	1.8
Grt	39.3	0.36	20.40	7.00	0.89	1.2	29.9	0.00	0.01	0.01	99.10	3.03	0.02	1.85	0.33	0.12	0.06	0.14	2.47	0.00	0.00			

3.2.2. Гранаты

Гранаты относятся к пироп-альмандин-гроссуляровому ряду и сильно различаются для разных образцов (Рис. 3.17). Гранаты кальцитовых и доломитовых мраморов являются более магнезиальными по отношению к гранатам карбонатно-силикатным породам. Гранаты образцов Let1 и K98-4a имеют сходный состав ($Alm_{6-10}Sps_{2-3}Pyr_{1-3}Grs_{64-77}Andr_{10-23}$ и $Alm_{7-12}Sps_{2-5}Pyr_{0-7}Grs_{71-81}Andr_{4-13}$, соответственно) и показывают самое высокое содержание гроссулярового минала. Возможно это является причиной их светлой окраски. В гранатах образца K98-4 происходит падение концентраций Ca, Fe и Mg, Mg# (от 0.24 до 0.1) и рост концентраций Mn и Al от центра к краю. В гранатах образца Let1 наблюдается рост содержания Mg, Ca, Al, сопряженный с падением содержания Fe и Mn. В гранатах гранат-клинопироксеновой части образца G0 наблюдается рост Ca и убывание Mg от центра к краю порфиробластов, тогда как в приконтактной зоне доломитового мрамора в гранатах происходит падение содержания Ca и возрастание содержания Mg от центра к краю зерен. Гранаты G0 из зоны кальцитового мрамора, а также гранаты образца A8 относительно гомогенны. Гранаты образца Gak150 характеризуются составом ($Alm_{10-25}Sps_{2-4}Pyr_{0-2}Grs_{47-65}Andr_{9-36}$), и в них отмечается самое высокое содержание Fe^{3+} (до 0.50 ф.е.). От центра к краевым частям наблюдается падение содержания Al и рост Fe^{3+} .

Гранаты образца Gak103 являются наиболее железистыми ($Alm_{40-50}Sps_{2-4}Pyr_{3-10}Grs_{29-48}Andr_{3-12}$) и по составу близки к гранатам эклогитов месторождения Кумды-Коль (Рис. 3.17). Примесь титана в них достигает 0.44 мас.%. В некоторых порфиробластах граната наблюдается осциллирующая зональность (Приложение 3.6, Рис. 3.18), которая выражается в изменении химического состава (падение концентрации Fe, Mg и Ti, сопряженное с ростом концентрации Ca, Mn и Al от центра к краю зерна). Стоит отметить, что ранее такая зональность не описывалась в гранатах ультравысокобарических пород. Яркокрасоченные ядра гранатов

образца Gak 103 содержат полифазные включения, отсутствующие в краевых светлоокрашенных частях (Рис. 3.18). Часто, вокруг твердофазных включений в гранате наблюдаются "ореолы" граната, состав которого отличается от состава зоны граната, в котором находится включение (Рис. 3.18). Изменение состава в таком случае может объясняться реакцией граната-хозяина с веществом во включении. Подобные реакции наблюдались в ходе экспериментов Перчук и др. (2009).

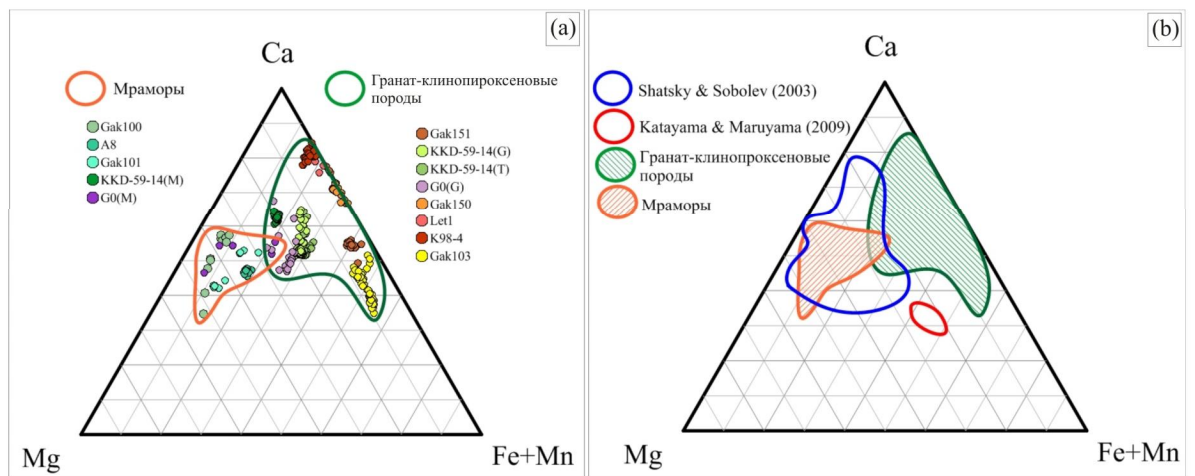


Рис. 3.17. Составы гранатов различных образцов карбонатно-силикатных пород, нанесенные на диаграмму Ca - Mg - (Mn+Fe). Синей линией обозначено поле гранатов карбонатно-силикатных пород, приведенное в работе (Sobolev et al., 2007; Sobolev et al., 2011), красной - поле составов гранатов карбонатно-силикатных пород из работы (Katayama and Maruyama, 2009).

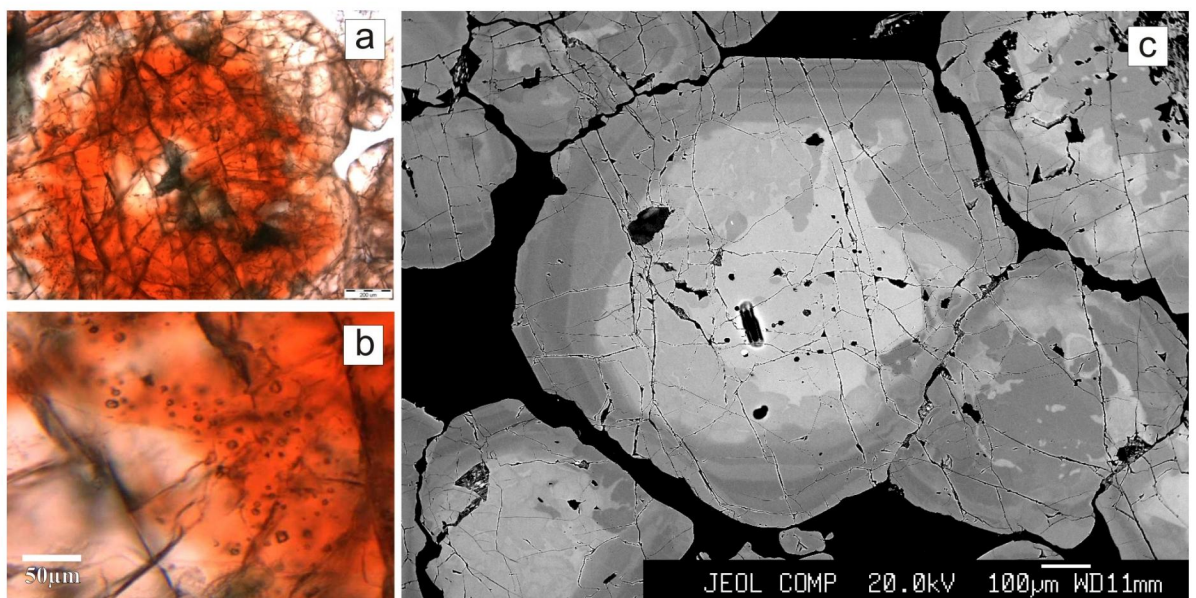


Рис. 3.18. Гранаты известково-силикатных пород (Образец Gak.103) а) Гранат с яркоокрашенной центральной зоной и светлоокрашенной каймой б) Включения в центральной части граната. в) Зональность в гранате, выраженная в изменении химического состава. (Фотография в обратно-рассеянных электронах)

Таблица 3.4. Представительные составы гранатов известково-силикатных пород Кокчетавского массива. (С-центр, R-край)

	Gak103		Gak103		Gak150		Gak150		Let1		Let1		K98-4		K98-4	
	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R
SiO ₂	37.8	38.0	38.4	38.2	38.2	38.2	38.2	38.4	38.2	38.4	39.2	37.8	39.2	37.8		
TiO ₂	0.44	0.16	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.57	0.20	0.57	0.20		
Al ₂ O ₃	18.8	20.7	16.7	16.5	16.5	16.5	17.7	18.3	17.7	18.3	20.9	21.0	20.9	21.0		
FeO	25.1	20.3	13.5	13.8	13.8	13.8	10.1	7.5	10.1	7.5	7.2	6.8	7.2	6.8		
MnO	0.84	1.22	1.05	1.07	1.07	1.07	1.17	1.04	1.17	1.04	0.83	2.60	0.83	2.60		
MgO	2.42	2.02	0.47	0.42	0.42	0.42	0.20	0.29	0.20	0.29	1.29	0.32	1.29	0.32		
CaO	14.3	17.2	29.0	29.1	29.1	29.1	31.2	32.2	31.2	32.2	30.7	30.3	30.7	30.3		
Na ₂ O	0.03	0.05	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00		
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Сумма	99.7	99.7	100.0	100.1	100.1	100.1	99.1	98.6	99.1	98.6	100.7	99.0	100.7	99.0		
Si	3.03	2.99	3.07	3.06	3.06	3.06	3.04	3.05	3.04	3.05	2.98	2.95	2.98	2.95		
Ti	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.03	0.01		
Al	1.77	1.92	1.57	1.56	1.56	1.56	1.66	1.71	1.66	1.71	1.87	1.93	1.87	1.93		
Fe ²⁺	1.43	1.23	0.39	0.38	0.38	0.38	0.24	0.16	0.24	0.16	0.30	0.26	0.30	0.26		
Fe ³⁺	0.24	0.11	0.51	0.54	0.54	0.54	0.43	0.34	0.43	0.34	0.16	0.19	0.16	0.19		
Mn	0.06	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.05	0.17	0.05	0.17		
Mg	0.29	0.24	0.06	0.05	0.05	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03	0.15	0.04	0.15	0.04		
Ca	1.22	1.46	2.48	2.50	2.50	2.50	2.66	2.74	2.66	2.74	2.50	2.53	2.50	2.53		
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00		
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Сумма	5.04	5.05	5.08	5.10	5.10	5.10	5.09	5.05	5.09	5.05	5.06	5.13	5.06	5.13		

Таблица 3.5. Составы гранатов образцов известково-силикатных пород (обр. G0, A8, Gak100). с - центр порфи-
робласта, г - край порфиробласта.

Образец Зона	G0 с	G0 I	G0 IIa	G0 IIa	G0 IIb	G0 IIb	G0 IIb	G0 III	G0 III	G0 III	G0 IV	G0 IV	A8	A8	Gak100	Gak100
		г	г	с	с	г	г	с	с	г	с	г	с	г	с	г
SiO ₂	40.0	39.8	40.7	40.5	40.3	40.5	41.2	41.5	41.3	41.0	41.1	40.8	40.6	40.2		
TiO ₂	0.35	0.28	0.35	0.25	0.42	0.25	0.97	0.70	0.36	0.39	0.00	0.00	0.52	0.56		
Al ₂ O ₃	21.7	21.6	21.5	21.6	21.2	21.4	20.9	21.9	22.1	21.7	22.5	22.8	21.7	21.6		
FeO	12.3	12.3	9.7	9.4	9.9	9.3	3.23	3.17	4.59	4.70	7.9	7.5	3.96	3.41		
MnO	0.80	0.90	0.72	0.79	0.79	0.86	0.52	0.62	0.70	0.73	0.87	0.80	0.58	0.53		
MgO	6.8	5.6	7.1	6.1	7.3	6.5	11.0	13.1	9.7	10.0	9.8	10.0	9.6	5.9		
CaO	18.5	19.9	20.3	21.8	20.0	21.0	21.6	18.3	21.0	21.5	17.3	17.9	22.2	27.5		
Na ₂ O	0.04	0.03	0.01	0.04	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01		
K ₂ O	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Сумма	100.5	100.5	100.3	100.3	100.0	99.9	99.4	99.3	99.8	100.0	99.4	99.8	99.2	99.6		
Si	3.00	3.00	3.04	3.03	3.02	3.04	3.02	3.02	3.03	3.01	3.04	3.01	3.00	3.00		
Ti	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03		
Al	1.92	1.92	1.89	1.90	1.87	1.89	1.81	1.88	1.91	1.88	1.96	1.98	1.89	1.90		
Fe ²⁺	0.70	0.70	0.54	0.53	0.52	0.53	0.07	0.12	0.24	0.17	0.49	0.44	0.15	0.12		
Fe ³⁺	0.07	0.08	0.06	0.06	0.10	0.05	0.13	0.07	0.04	0.11	0.00	0.02	0.09	0.10		
Mn	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03		
Mg	0.76	0.63	0.79	0.67	0.82	0.73	1.20	1.41	1.06	1.09	1.08	1.10	1.05	0.65		
Ca	1.49	1.61	1.62	1.75	1.61	1.69	1.70	1.43	1.65	1.69	1.37	1.41	1.76	2.20		
Na	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Сумма	8.02	8.02	8.00	8.01	8.02	8.00	8.02	8.01	8.00	8.03	7.98	8.00	8.02	8.02		
Mg#	0.50	0.45	0.57	0.53	0.57	0.55	0.86	0.88	0.79	0.79	0.69	0.70	0.81	0.75		

Таблица 3.6. Состав граната с осциллирующей зональностью по Mg (Образец Gak103). D - расстояние от центра граната в мкм

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Сумма	Mg#	D, мкм
37.3	0.33	19.5	25.3	0.81	2.39	13.9	0.05	0.01	99.7	2.98	0.00	1.84	1.47	0.23	0.05	0.29	1.19	0.01	0.00	3.23	0.16	0.0
37.0	0.31	19.4	25.2	0.85	2.38	14.1	0.06	0.01	99.3	2.97	0.02	1.83	1.44	0.26	0.06	0.29	1.22	0.01	0.00	3.26	0.17	14.0
37.1	0.31	19.4	25.5	0.85	2.41	14.1	0.05	0.00	99.8	2.97	0.02	1.84	1.45	0.26	0.06	0.29	1.21	0.01	0.00	3.26	0.17	28.0
37.1	0.31	19.4	25.3	0.82	2.34	14.0	0.04	0.00	99.4	2.98	0.02	1.84	1.46	0.24	0.06	0.28	1.20	0.01	0.00	3.24	0.16	42.0
37.0	0.33	19.5	25.2	0.84	2.42	14.0	0.05	0.01	99.5	2.97	0.02	1.85	1.45	0.25	0.06	0.29	1.20	0.01	0.00	3.25	0.17	56.0
37.4	0.30	19.6	25.2	0.85	2.33	14.1	0.03	0.00	99.9	2.99	0.02	1.84	1.46	0.22	0.06	0.28	1.20	0.01	0.00	3.22	0.16	70.0
37.0	0.33	19.5	25.3	0.84	2.35	14.1	0.05	0.00	99.5	2.97	0.02	1.84	1.45	0.25	0.06	0.28	1.21	0.01	0.00	3.25	0.16	84.0
30.2	0.34	15.7	25.3	0.87	2.59	14.2	0.03	0.00	89.2	2.80	0.02	1.71	1.17	0.79	0.07	0.36	1.41	0.01	0.00	3.79	0.23	98.0
38.1	0.32	19.5	25.4	0.86	2.42	13.9	0.04	0.00	100.6	3.01	0.02	1.82	1.48	0.20	0.06	0.29	1.18	0.01	0.00	3.20	0.16	112.0
37.1	0.30	19.4	25.2	0.86	2.28	14.2	0.05	0.00	99.4	2.98	0.02	1.83	1.45	0.25	0.06	0.27	1.22	0.01	0.00	3.25	0.16	126.0
37.3	0.36	19.4	25.5	0.82	2.41	14.0	0.03	0.02	99.8	2.98	0.02	1.83	1.46	0.25	0.06	0.29	1.20	0.00	0.00	3.25	0.16	140.0
37.3	0.33	19.4	25.2	0.81	2.39	14.1	0.02	0.00	99.6	2.99	0.02	1.83	1.45	0.24	0.05	0.29	1.21	0.00	0.00	3.24	0.16	154.0
37.2	0.29	19.4	25.2	0.80	2.28	14.2	0.03	0.00	99.5	2.99	0.02	1.83	1.45	0.24	0.05	0.27	1.22	0.00	0.00	3.24	0.16	168.0
37.2	0.35	19.2	25.3	0.82	2.58	13.9	0.10	0.00	99.5	2.98	0.02	1.82	1.44	0.25	0.06	0.31	1.19	0.02	0.00	3.25	0.18	182.0
37.0	0.31	19.6	25.2	0.89	2.37	14.3	0.06	0.01	99.7	2.97	0.02	1.85	1.43	0.26	0.06	0.28	1.22	0.01	0.00	3.26	0.16	196.0
37.1	0.34	19.3	25.0	0.83	2.28	14.2	0.02	0.01	99.1	2.99	0.02	1.83	1.45	0.24	0.06	0.27	1.22	0.00	0.00	3.24	0.16	210.0
37.3	0.33	19.5	25.1	0.84	2.36	14.0	0.06	0.01	99.5	2.98	0.02	1.84	1.46	0.23	0.06	0.28	1.20	0.01	0.00	3.23	0.16	224.0
37.1	0.33	19.5	24.9	0.82	2.27	14.4	0.05	0.00	99.4	2.98	0.02	1.84	1.43	0.24	0.06	0.27	1.24	0.01	0.00	3.24	0.16	238.0
37.2	0.28	19.6	25.1	0.81	2.25	14.3	0.03	0.01	99.5	2.98	0.02	1.85	1.45	0.24	0.05	0.27	1.23	0.01	0.00	3.24	0.16	252.0
37.3	0.31	19.3	25.0	0.85	2.33	14.2	0.06	0.00	99.5	2.99	0.02	1.83	1.44	0.23	0.06	0.28	1.22	0.01	0.00	3.23	0.16	266.0

Таблица 3.6. Состав граната с осциллирующей зональностью по Mg (Образец Gak103). D - расстояние от центра граната в мкм

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Сумма	Mg#	D, мкм
36.9	0.34	19.2	25.1	0.83	2.18	14.4	0.07	0.00	99.0	2.98	0.02	1.82	1.44	0.26	0.06	0.26	1.24	0.01	0.00	3.26	0.15	280.0
37.1	0.40	19.3	25.1	0.86	2.21	14.6	0.03	0.01	99.7	2.98	0.02	1.82	1.42	0.26	0.06	0.26	1.25	0.00	0.00	3.26	0.16	294.0
37.3	0.38	19.3	24.9	0.82	2.25	14.8	0.11	0.00	99.9	2.98	0.02	1.81	1.40	0.26	0.06	0.27	1.27	0.02	0.00	3.26	0.16	308.0
37.2	0.17	20.6	24.2	0.87	2.33	14.2	0.01	0.00	99.5	2.96	0.01	1.93	1.45	0.16	0.06	0.28	1.21	0.00	0.00	3.16	0.16	322.0
37.1	0.17	20.6	24.0	0.87	2.30	14.3	0.00	0.00	99.4	2.96	0.01	1.93	1.44	0.16	0.06	0.27	1.22	0.00	0.00	3.16	0.16	336.0
37.1	0.12	20.7	24.1	0.86	2.36	14.4	0.06	0.02	99.6	2.95	0.01	1.94	1.44	0.17	0.06	0.28	1.22	0.01	0.00	3.17	0.16	350.0
37.6	0.25	19.9	24.6	0.86	2.13	14.6	0.08	0.01	100.1	2.99	0.02	1.87	1.45	0.19	0.06	0.25	1.24	0.01	0.00	3.19	0.15	364.0
37.3	0.23	20.2	25.0	0.90	2.28	13.8	0.02	0.02	99.9	2.97	0.01	1.90	1.49	0.18	0.06	0.27	1.18	0.00	0.00	3.18	0.15	378.0
37.0	0.33	19.3	24.4	0.81	2.09	15.4	0.10	0.00	99.5	2.97	0.02	1.82	1.37	0.27	0.05	0.25	1.33	0.02	0.00	3.27	0.15	392.0
37.6	0.19	20.4	24.7	0.89	2.31	14.1	0.08	0.00	100.3	2.98	0.01	1.90	1.47	0.16	0.06	0.27	1.20	0.01	0.00	3.16	0.16	406.0
37.2	0.18	20.1	24.7	0.91	2.33	14.1	0.05	0.00	99.6	2.97	0.01	1.89	1.46	0.19	0.06	0.28	1.20	0.01	0.00	3.19	0.16	420.0
37.3	0.19	20.3	24.3	0.87	2.17	14.5	0.06	0.00	99.6	2.97	0.01	1.90	1.45	0.17	0.06	0.26	1.23	0.01	0.00	3.17	0.15	434.0
37.4	0.24	20.0	24.6	0.89	2.22	14.6	0.02	0.00	99.9	2.97	0.01	1.88	1.43	0.20	0.06	0.26	1.24	0.00	0.00	3.20	0.16	448.0
37.0	0.24	20.1	24.8	0.90	2.26	14.1	0.03	0.00	99.4	2.96	0.01	1.90	1.46	0.20	0.06	0.27	1.21	0.01	0.00	3.20	0.16	462.0
37.4	0.21	20.1	24.4	0.85	2.19	14.5	0.01	0.00	99.7	2.98	0.01	1.89	1.44	0.18	0.06	0.26	1.24	0.00	0.00	3.18	0.15	476.0
37.6	0.23	20.2	24.8	0.88	2.30	14.2	0.05	0.00	100.3	2.98	0.01	1.89	1.47	0.17	0.06	0.27	1.20	0.01	0.00	3.17	0.16	490.0
37.2	0.33	20.0	24.7	0.89	2.24	14.0	0.08	0.00	99.5	2.97	0.02	1.89	1.47	0.18	0.06	0.27	1.20	0.01	0.00	3.18	0.15	504.0
37.5	0.24	20.0	24.4	0.93	2.22	14.4	0.03	0.01	99.9	2.98	0.01	1.88	1.44	0.18	0.06	0.26	1.23	0.00	0.00	3.18	0.15	518.0
37.4	0.20	20.3	24.4	0.94	2.26	14.3	0.00	0.00	99.8	2.97	0.01	1.90	1.45	0.18	0.06	0.27	1.22	0.00	0.00	3.18	0.16	532.0
37.4	0.19	20.4	24.5	0.92	2.23	14.3	0.06	0.00	100.0	2.97	0.01	1.91	1.46	0.17	0.06	0.26	1.22	0.01	0.00	3.17	0.15	546.0

Таблица 3.6. Состав граната с осциллирующей зональностью по Mg (Образец Gak103). D - расстояние от центра граната в мкм

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Сумма	Mg#	D, мкм
37.0	0.16	20.1	24.7	0.89	2.56	13.7	0.00	0.00	99.2	2.97	0.01	1.90	1.46	0.20	0.06	0.31	1.18	0.00	0.00	3.20	0.17	560.0
37.4	0.19	20.2	24.7	0.92	2.19	14.3	0.03	0.01	100.0	2.98	0.01	1.89	1.46	0.19	0.06	0.26	1.22	0.00	0.00	3.19	0.15	574.0
37.3	0.16	20.3	24.8	0.89	2.16	14.0	0.02	0.00	99.6	2.97	0.01	1.91	1.49	0.17	0.06	0.26	1.20	0.00	0.00	3.17	0.15	588.0
37.0	0.11	20.5	24.4	0.97	2.40	14.3	0.07	0.01	99.7	2.95	0.01	1.92	1.43	0.20	0.07	0.28	1.22	0.01	0.00	3.20	0.17	602.0
37.3	0.11	20.6	22.1	0.94	2.31	16.0	0.05	0.01	99.4	2.96	0.01	1.93	1.30	0.16	0.06	0.27	1.36	0.01	0.00	3.16	0.17	616.0
37.2	0.13	20.8	21.9	0.86	2.24	16.2	0.04	0.01	99.4	2.95	0.01	1.94	1.30	0.16	0.06	0.27	1.38	0.01	0.00	3.16	0.17	630.0
37.4	0.13	20.6	21.8	0.91	2.25	16.2	0.06	0.00	99.4	2.97	0.01	1.93	1.29	0.15	0.06	0.27	1.38	0.01	0.00	3.15	0.17	644.0
37.5	0.15	20.6	21.9	0.88	2.24	16.1	0.00	0.01	99.4	2.98	0.01	1.93	1.31	0.14	0.06	0.26	1.37	0.00	0.00	3.14	0.17	658.0
37.6	0.16	20.7	21.4	0.97	2.25	16.6	0.01	0.00	99.8	2.97	0.01	1.93	1.27	0.15	0.06	0.26	1.40	0.00	0.00	3.15	0.17	672.0
37.7	0.18	20.8	20.5	1.03	2.26	16.9	0.07	0.00	99.5	2.98	0.01	1.93	1.24	0.12	0.07	0.27	1.43	0.01	0.00	3.12	0.18	686.0
37.5	0.16	20.8	20.6	1.02	2.33	17.2	0.05	0.02	99.6	2.96	0.01	1.93	1.20	0.16	0.07	0.27	1.45	0.01	0.00	3.16	0.19	700.0
37.9	0.16	21.0	19.6	1.36	2.56	17.1	0.03	0.00	99.7	2.98	0.01	1.94	1.17	0.11	0.09	0.30	1.44	0.00	0.00	3.11	0.20	714.0
37.7	0.11	20.8	19.7	1.34	2.63	17.2	0.00	0.00	99.6	2.97	0.01	1.93	1.15	0.15	0.09	0.31	1.45	0.00	0.00	3.15	0.21	728.0
37.8	0.14	20.9	19.7	1.27	2.19	17.3	0.00	0.01	99.3	2.98	0.01	1.94	1.19	0.11	0.09	0.26	1.46	0.00	0.00	3.11	0.18	742.0
37.8	0.13	20.9	19.5	1.20	2.34	17.5	0.03	0.01	99.4	2.98	0.01	1.94	1.17	0.12	0.08	0.27	1.48	0.00	0.00	3.12	0.19	756.0
37.9	0.11	21.0	19.6	1.26	2.29	17.6	0.02	0.00	99.7	2.97	0.01	1.94	1.17	0.12	0.08	0.27	1.48	0.00	0.00	3.12	0.19	770.0
37.6	0.11	20.9	19.6	1.23	2.08	17.8	0.05	0.00	99.3	2.97	0.01	1.94	1.17	0.13	0.08	0.24	1.50	0.01	0.00	3.13	0.17	784.0
37.9	0.11	20.9	20.2	0.98	2.42	16.8	0.00	0.01	99.4	2.98	0.01	1.94	1.23	0.10	0.07	0.28	1.42	0.00	0.00	3.10	0.19	798.0

3.2.3. Карбонатные минералы

Доломиты исследованных образцов характеризуются однородным составом и следующей формулой: $\text{Ca}_{1.01-1.06}\text{Mg}_{0.91-0.98}\text{Fe}_{0.01-0.05}(\text{CO}_3)_2$. Однако, в предыдущих работах отмечалось, что доломиты имеют неоднородный состав Ogasawara et al. (2000); Schertl et al. (2004); Korsakov et al. (2009). Кальциты с примесью магния наблюдаются как в кальцитовых, так и в доломитовых мраморах. Примесь магния в кальцитах может достигать 3.05 мас. % (Рис.3.19), а примесь Fe не превышает 0.85 мас. %. Кальциты гранат-клинопироксеновых пород характеризуются низким содержанием примесей (Mg, Mn, Fe), что может свидетельствовать том, что они изначально являлись арагонитами (Ogasawara et al., 2000; Korsakov et al., 2009, 2011b). Примеси Mg, Mn и Fe в арагонитах (Обр. Gak101) ниже предела обнаружения.

3.2.4. Акцессорные минералы

Составы акцессорных минералов известково-силикатных пород приведены в таблице 3.7. Содержание кремнезема во включениях фенгита в порфиробластах клинопироксена достигает 3.45 ф.е., в то время как Si в фенгитах полифазных включений достигает 3.40 ф.е. (Рис.3.19), что свидетельствует о высоких давлениях кристаллизации фенгита (Krogh Ravna and Terry, 2004). Титаниты характеризуются примесью Al_2O_3 (~ 5.8 мас. %) и примесью фтора до 3.07 мас. %. В некоторых образцах титаниты содержат ламели кварца, которые также являются признаком высоких давлений (Ogasawara et al., 2002). Содержание калия в роговой обманке достигает 0.25 мас. %. Высокое содержание Al_2O_3 в амфиболе может указывать на недосыщенность пород кремнеземом (Добрецов et al., 1974). Примесь альбитового компонента в калиевом полевом шпате достигает 0.3 мол. %. Содержание FeO в цоизите не превышает 2.03 мас. %. В состав алланита входит до 2.96 мас. % Nd_2O_3 , до 8.89 мас. % Ce_2O_3 и до 3.62 мас. % La_2O_3 .

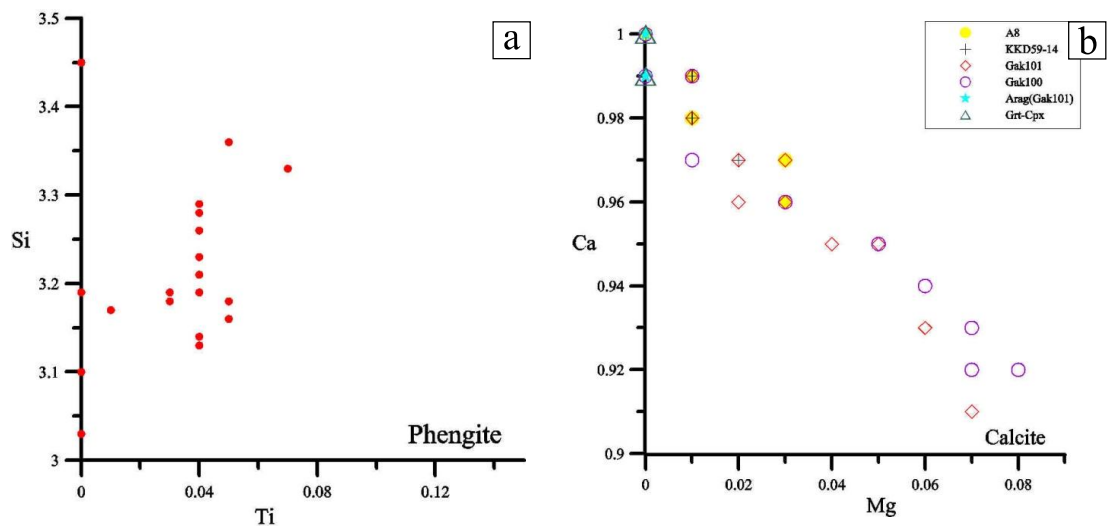


Рис. 3.19. а) Соотношение кремния и титана во включениях фенгита в карбонатно-силикатных породах. б) Соотношение кальция и магния в кальцитах из разных образцов карбонатно-силикатных пород.

Таблица 3.7. Химический состав минералов известково-силикатных пород Кокчетавского массива. Cal - кальцит, Ttn - титанит, Pl - плагиоклаз, Kfs - калиевый полевой шпат, Qtz - кварц, Zo - цоизит, Phe - фенгит, Hbl - роговая обманка, Chl - хлорит, Ms - мусковит, Kok - кокчетавит.

мас. %	Cal	Ttn	Pl	Kfs	Qtz	Zo	Phe	Pl	Hbl	Chl	Ms	Phe	Kfs/Kok
SiO ₂	0.00	31.6	68.0	66.0	99.1	39.1	52.5	55.8	35.3	27.8	49.4	52.1	64.6
TiO ₂	0.00	31.7	0.00	1.86	0.20	0.00	0.00	0.01	0.27	0.00	0.00	0.65	0.0
Al ₂ O ₃	0.00	5.8	19.6	19.0	0.19	31.7	26.4	27.8	19.1	18.6	35.1	26.3	18.2
FeO	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	2.03	0.98	0.08	25.2	34.1	0.7	1.33	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.84	0.00	0.00	0.00	0.30
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.52	0.00	2.92	8.9	0.00	4.06	0.00
CaO	55.3	29.1	0.41	0.10	0.00	24.6	0.90	10.5	11.6	0.74	0.00	1.01	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	11.7	0.00	0.00	0.00	0.00	5.5	0.00	0.00	0.70	0.24	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	11.9	0.00	0.00	11.6	0.14	0.25	0.63	9.5	10.8	16.2
F	0.00	2.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	55.3	100.6	99.7	99.2	99.5	97.5	94.8	99.9	95.5	90.7	95.3	96.5	99.3
Si	0.00	1.04	2.98	3.00	1.00	6.03	3.51	2.51	5.41	2.96	3.23	3.43	3.01
Ti	0.00	0.78	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00
Al	0.00	0.23	1.01	1.02	0.00	5.75	2.08	1.47	3.45	2.34	2.70	2.04	1.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.26	0.06	0.00	3.24	3.04	0.04	0.07	0.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.67	1.41	0.00	0.40	0.10
Ca	1.00	1.02	0.02	0.00	0.00	4.06	0.06	0.52	1.91	0.09	0.00	0.07	0.19
Na	0.00	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.00	0.00	0.09	0.03	0.03
K	0.00	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	0.99	0.01	0.05	0.09	0.79	0.91	0.96
F	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	1.00	3.31	5.01	4.78	1.00	16.10	6.95	4.99	14.86	9.92	6.85	6.99	4.99

Глава 4. Флюидные и расплавные включения в породообразующих минералах

Находки расплавных включений в ассоциации с алмазом в породах Эрцгебирге и Кокчетавского массива привлекли внимание ученых к природе флюида/расплава в ультравысокобарических породах (Hwang et al., 2001; Korsakov and Hermann, 2006). В связи с этим, основная часть исследований флюидных и твердофазных включений в минералах ультравысокобарических пород проводилась в алмазоносных породах, тогда как флюидные и твердофазные включения в неалмазоносных породах оставались малоизученными.

В породообразующих минералах изученных образцов наблюдаются флюидные и полифазные включения, а также мономинеральные сульфидные и карбонатные включения. Наибольший интерес для изучения минералообразующей среды представляют собой первичные включения, которые приурочены к ростовым зонам породообразующих минералов и имеют форму отрицательного кристалла. Нередко, включения зафиксированные в одной ростовой зоне порфировластов различаются по химическому и фазовому составу. Например, в центральных зонах порфировластов клинопироксена (образец Let1 и K98-4) наблюдаются как флюидные, так и твердофазные включения силикатного и карбонатного состава, а в образце K14-98 полифазные силикатные включения сосуществуют с сульфидными. Такое разнообразие включений свидетельствует о высокой степени гетерогенности минералообразующей среды Кокчетавских пород.

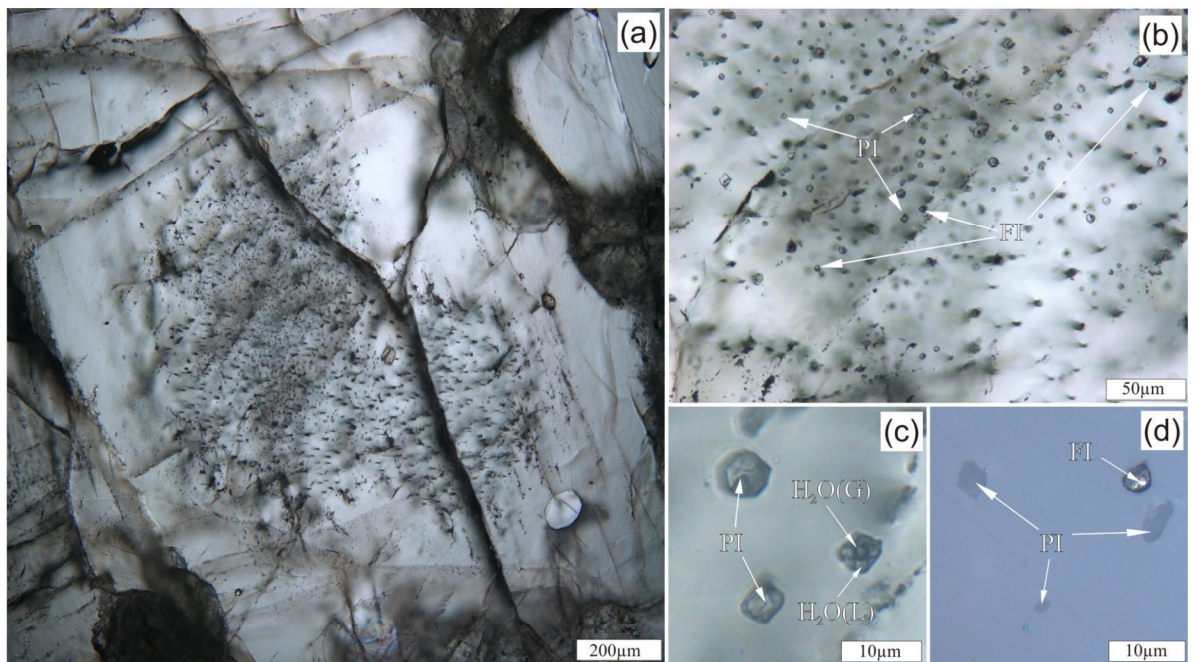


Рис. 4.1. Фотографии калийсодержащего порфиробласта клинопироксена. (а) Зональность клинопироксена, обусловленная распределением включений. (b) Сосуществование флюидных (FI) и полифазных (PI) включений в центральной зоне порфиробласта клинопироксена (c)-(d) Фазовый состав флюидных и полифазных включений (проходящий и отраженный свет, G-газ, L-жидкость).

4.1. Флюидные включения

В гранат-клинопироксеновых породах месторождения Кумды-Коль флюидные включения наблюдались в кальците, клинопироксене, титаните и гранате. Первичные флюидные включения образуют скопления с включениями силикатного и карбонатного состава, а также встречаются в качестве единичных крупных включений в центральных частях порфировобластов гранат и клинопироксена Рис.4.2. Как правило размер включений в скоплениях не превышает 10 мкм, тогда как единичные включения могут достигать 50 мкм.

Большая часть первичных флюидных включений газовой-жидкие, однако, также встречаются однофазные (жидкость) и трехфазные (газ+жидкость+твердая фаза). Твердая фаза флюидных включений не выходит за границы включений и, предположительно, является дочерней. В ходе криометрии флюидных включений фазовые переходы наблюдались в диапазоне температур от -24.5 до -47 °C, что фиксировалось по уменьшению газового пузыря практически вдвое. Далее, при повышении температуры, в интервале от -25 до -11 °C в некоторых включениях наблюдалось просветление.

Плавление во включениях происходит в температурном интервале от -0.5 до -5.7 °C, что свидетельствует о преимущественно водном составе флюида и низком содержании солей (от 0.88 до 8.81 мас.% в NaCl эквиваленте). Углекислота во включениях не была обнаружена методом криометрии. Отсутствие углекислоты, метана и азота во включениях подтверждают ИК и КР-спектроскопические исследования (Korsakov et al., 2011a). Термометрические исследования позволили установить, что гомогенизация газа и жидкости происходит в температурных интервалах от 190 до 225 °C и от 340 до 409 °C. Предполагается, что второй интервал характерен для частично декрипитированных включений. Первый интервал температур гомогенизации соответствует высокой плотности (0.83-0.85 г/см³).

КР-картирование позволило выявить в качестве твердых фаз флю-

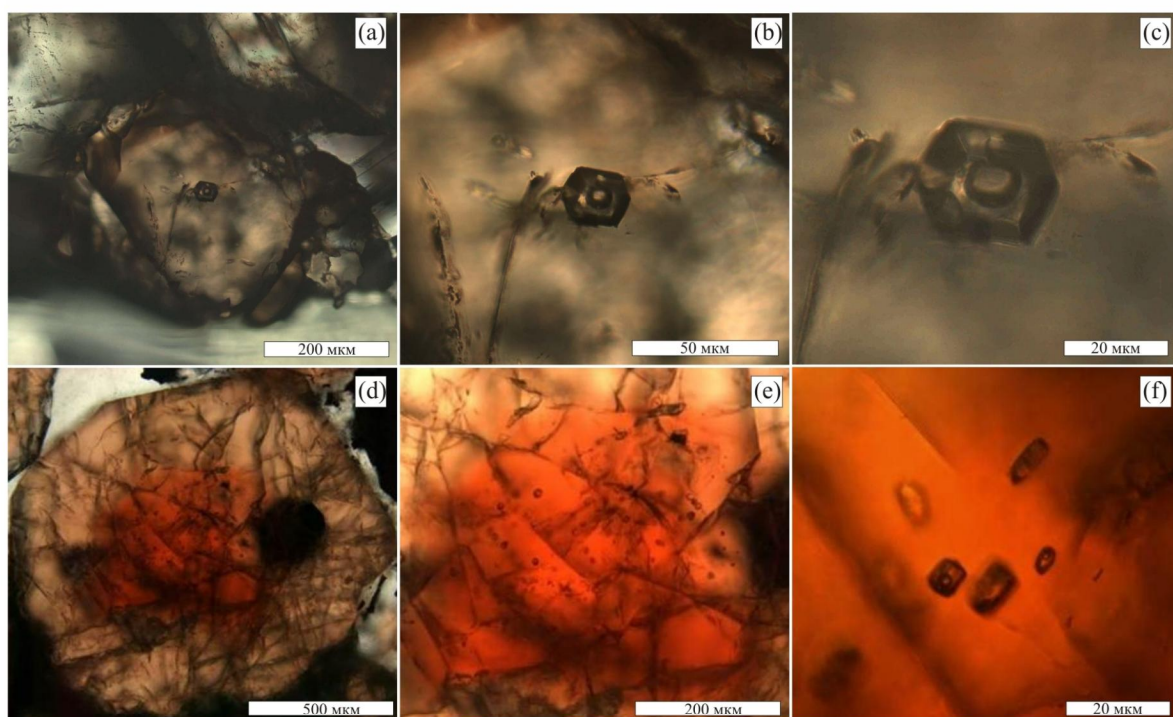


Рис. 4.2. (а - с) Единичное флюидное включение в гранате, которое является первичным. (d-e) Скопление первичных флюидных и полифазных включений в центральной зоне порфиробласта граната.

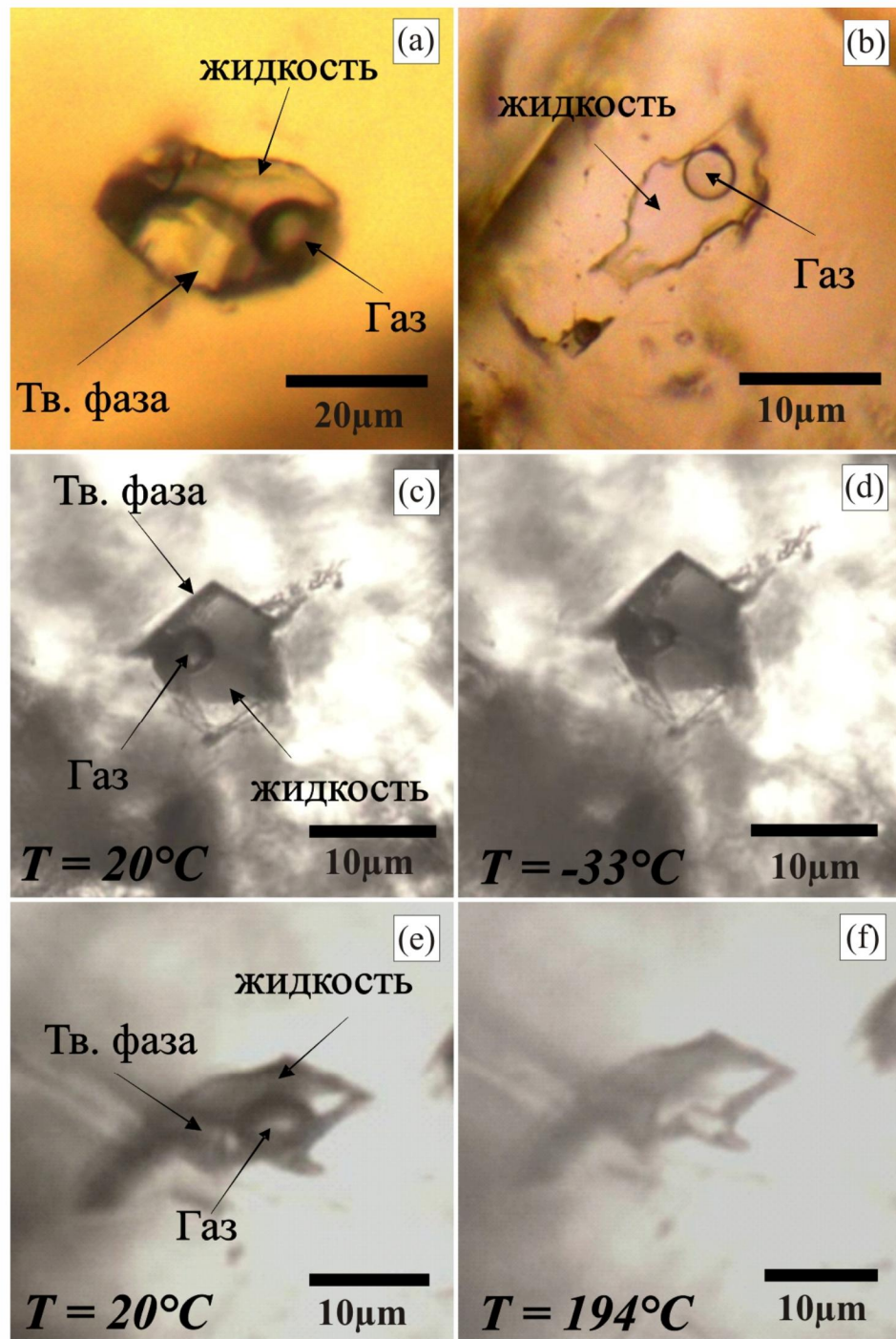


Рис. 4.3. Микрофотографии флюидных включений в гранате. (а) Первичное трехфазное флюидное включение (жидкость + газ + твердая фаза). (б) Вторичное флюидное включение (жидкость + газ). (с)-(д) Криометрия. При замерзании жидкой фазы объем газовой фазы сократился в два раза. (е)-(ф) Термометрия. Гомогенизация жидкой и газовой фазы.

идных включений кальцит и фенгит (Рис. 4.4), а также подтвердило отсутствие H_2CO_3 , N_2 и CH_4 в жидкой и газовой фазе.

Херманн с соавторами (Hermann et al., 2006) предполагал, что флюид сосуществующий с расплавом в условиях пика метаморфизма ($\sim 6\text{--}7$ ГПа, 1000°C) должен иметь высокую плотность, соответственно, наиболее вероятно, твердые фазы флюидных включений являются дочерними.

4.2. Полифазные силикатные включения

4.2.1. Минеральные ассоциации полифазных силикатных включений

Полифазные включения в гранате и клинопироксене исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и КР-спектроскопии. В качестве фаз полифазных включений в клинопироксене методом сканирующей электронной микроскопии были идентифицированы кальцит, кварц, KAlSi_3O_8 (калиевый полевой шпат/кокчетавит/калиевый кимрит), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит/кумдыколит), плагиоклаз, фенгит/мусковит, роговая обманка (Рис. 4.5). По данным предыдущих исследований методом КР-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии фазы полифазных включений KAlSi_3O_8 и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ преимущественно являются кокчетавитом и кумдыколитом, соответственно (Hwang et al., 2004, 2009). Для уточнения структурных полиморфов фаз полифазных включений в образце Let1 было выполнено конфокальное КР-картирование (Рис. 4.7). Интерпретация КР-спектров (Рис. 4.8) подтвердила присутствие среди минералов полифазных включений мусковита/фенгита (характерные линии при 266 см^{-1} , 707 см^{-1} и колебания в диапазоне $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о присутствии группы ОН в структуре минерала), кальцита (характерные линии при 280 см^{-1} , 710 см^{-1} и 1083 см^{-1}) и фазы KAlSi_3O_8 (характерные линии при 104 см^{-1} с плечом 114 см^{-1} , $385,9\text{ см}^{-1}$, 833 см^{-1} и в диапазоне $3562\text{--}3640\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о присутствии груп-

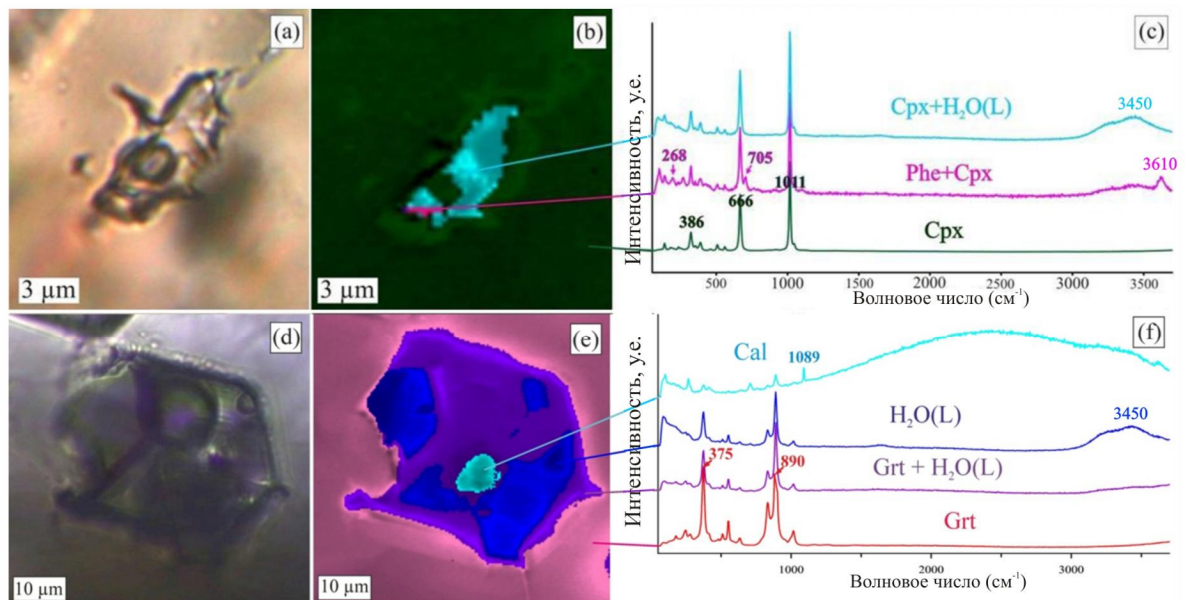


Рис. 4.4. КР-карты и представителные КР-спектры флюидных включений (a,d) Микрофотографии и (b,f) КР-карты первичных флюидных включений в клинопироксене и гранате, соответственно. (c,f) - КР-спектры, соответствующие КР-картам (b,f).

Таблица 4.1. Результаты криометрии и термометрии. Обозначения: г - газ, ж - жидкостью, тв. - твердая фаза, Ч. О. - частичная огранка, Ф.О.К. - форма отрицательного кристалла, О. - овальная форма, ед. - единичное, наблюдается в группе включений, перв. - первичной природы, Т(пл.) - температуры плавления льда и гидрогалита во включениях, Т (гом.) - температуры гомогенизации жидкости и газа во включениях, С - концентрации солей в NaCl эквиваленте, ρ - плотность включений. н.у.- не установлено.)

Образец	Фазы	Форма	Колич.	Генезис	Т(пл.)	С	Т(гом.)	ρ
K98-4a	г+ж+тв	Ч. О.	ед.	перв.?	-1.6	2.77	215.0	0.83
K98-4a	г+ж+тв?	Ч. О.	ед.	перв.?	-1.3	2.24	212.0	0.83
K98-4a	г+ж	Ч. О.	ед.	перв.?	н. у.	-	391.0	0.50
K98-4a	г+ж+тв	Ф.О.К.	ед.	перв.	-2.4	4.03	205.1	0.85
K98-4a	г+ж	О.	ед.	перв.?	-3.0	4.96	220.5	0.83
K98-4a	г+ж	Ф.О.К.	ед.	перв.	-2.2	3.71	193.2	0.85
K98-4a	г+ж	О.	ед.	перв.?	-5.2	8.14	205.4	0.85
K98-4a	г+ж+тв	Ф.О.К.	ед.	перв.	-2.9	4.65	212.2	0.84
K98-4a	г+ж+тв	Ч. О.	ед.	перв.	-2.9	4.65	222.6	0.83
K98-4a	г+ж	Ф.О.К.	гр.	перв.	н. у.	-	409.0	0.45
K98-4a	г+ж	Ф.О.К.	гр.	перв.	н. у.	-	409.0	0.45
K98-4a	г+ж	Ф.О.К.	ед.	перв.	-3	4.96	218.2	0.83
K98-4a	г+ж	Ф.О.К.	ед.	перв.	-1.5	2.57	218.0	0.83
K98-4a	г+ж+тв	Ф.О.К.	ед.	перв.	-1.7	2.90	220.2	0.83
K98-4a	г+ж+тв	Ф.О.К.	ед.	перв.	-2.3	3.87	214.5	0.83
Gak103	г+ж	Ф.О.К.	ед.	перв.?	-1.0	1.74	н. у.	-
Gak150	г+ж	Ч. О.	ед.	перв.	-2.1	3.55	213.2	0.84
Gak150	г+ж	О.	гр.	перв.?	-2.1	3.55	349.8	0.60
Gak150	г+ж	О.	гр.	перв.?	-2.2	3.71	194.6	0.85
Gak150	г+ж	О.	гр.	перв.?	-0.8	1.40	343.5	0.60
Gak150	г+ж	О.	гр.	перв.?	н. у.	-	384.6	0.50
Gak150	г+ж	О.	ед.	перв.	-2.1	3.55	н. у.	-
Gak150	г+ж	О.	ед.	перв.	-5.1	8.00	347.4	0.60
Gak150	г+ж	Н.	ед.	перв.	н. у.	-	356.0	0.60
Let1	г+ж	О.	ед.	перв.	-2.2	3.71	н. у.	-
Let1	г+ж	О.	ед.	перв.	-2.9	4.80	н. у.	-
Let1	г+ж	Ч. О.	ед.	перв.	-5.7	8.81	н. у.	-
Let1	г+ж	Ч. О.	ед.	перв.	-3.0	4.96	н. у.	-

пы ОН в структуре минерала). Отсутствие характерных линий при 283 см^{-1} и 514 см^{-1} для фазы $KAlSi_3O_8$ позволяет сделать вывод о том, что $KAlSi_3O_8$ не является калиевым полевым шпатом.

В КР-спектрах клинопироксена-хозяина, наблюдаются вариации положения и интенсивности характерных линий при 319 см^{-1} , $384\text{--}389\text{ см}^{-1}$, $663\text{--}666\text{ см}^{-1}$ и $1011\text{--}1013\text{ см}^{-1}$. Данные вариации могут объясняться локальными напряжениями структуры или, наиболее вероятно, изменениями состава клинопироксена (Wang et al., 2001; Fries and Steele, 2010; Korsakov et al., 2011a). Таким образом, по морфологическим особенностям выделений клинопироксен можно подразделить на три генерации (Рис. 4.6): 1) клинопироксен-хозяин 2) клинопироксен образовавшийся после декрипитации включения (высвободившееся вещество включения прореагировало с клинопироксеном-хозяином) 3) клинопироксен, измененный по трещинам. Подобные черты декрипитации были ранее описаны для флюидных включений гранат-клинопироксеновых пород в работах (Korsakov et al., 2011a; Корсаков et al., 2011). Следов миграции включений не было выявлено методом конфокального КР-картирования.

Гексагональная полиморфная модификация $KAlSi_3O_8$, кокчетавит, была впервые открыта Хвангом с соавторами (Hwang et al., 2004) в полифазных включениях в клинопироксене Кокчетавских пород. Теми же авторами было показано, что кокчетавит, в отличие от идентифицированной в полифазных включениях калийсодержащей фазы, не содержит воды в своей структуре (отсутствие характерных линий в диапазоне $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). По данным Канзаки с соавторами (Kanzaki et al., 2012) в КР-спектрах калиевого кимрита (и кокчетавита) присутствуют характерные линии при $114.0\text{ (}109.1\text{)}\text{ см}^{-1}$, $380.2\text{ (}390.0\text{)}\text{ см}^{-1}$, $832.5\text{ (}835.8\text{)}\text{ см}^{-1}$ и при 3541 см^{-1} с плечом при 3623 см^{-1} (отсутствуют для кокчетавита). Характерные линии в КР-спектре $KAlSi_3O_8$ при 385.9 см^{-1} , 833 см^{-1} и в диапазоне $3562\text{--}3640\text{ см}^{-1}$ соответствуют характерным линиям при 380.2 см^{-1} , 832.5 см^{-1} и при 3541 см^{-1} с плечом при 3623 см^{-1} , установленными для калиевого кимрита.

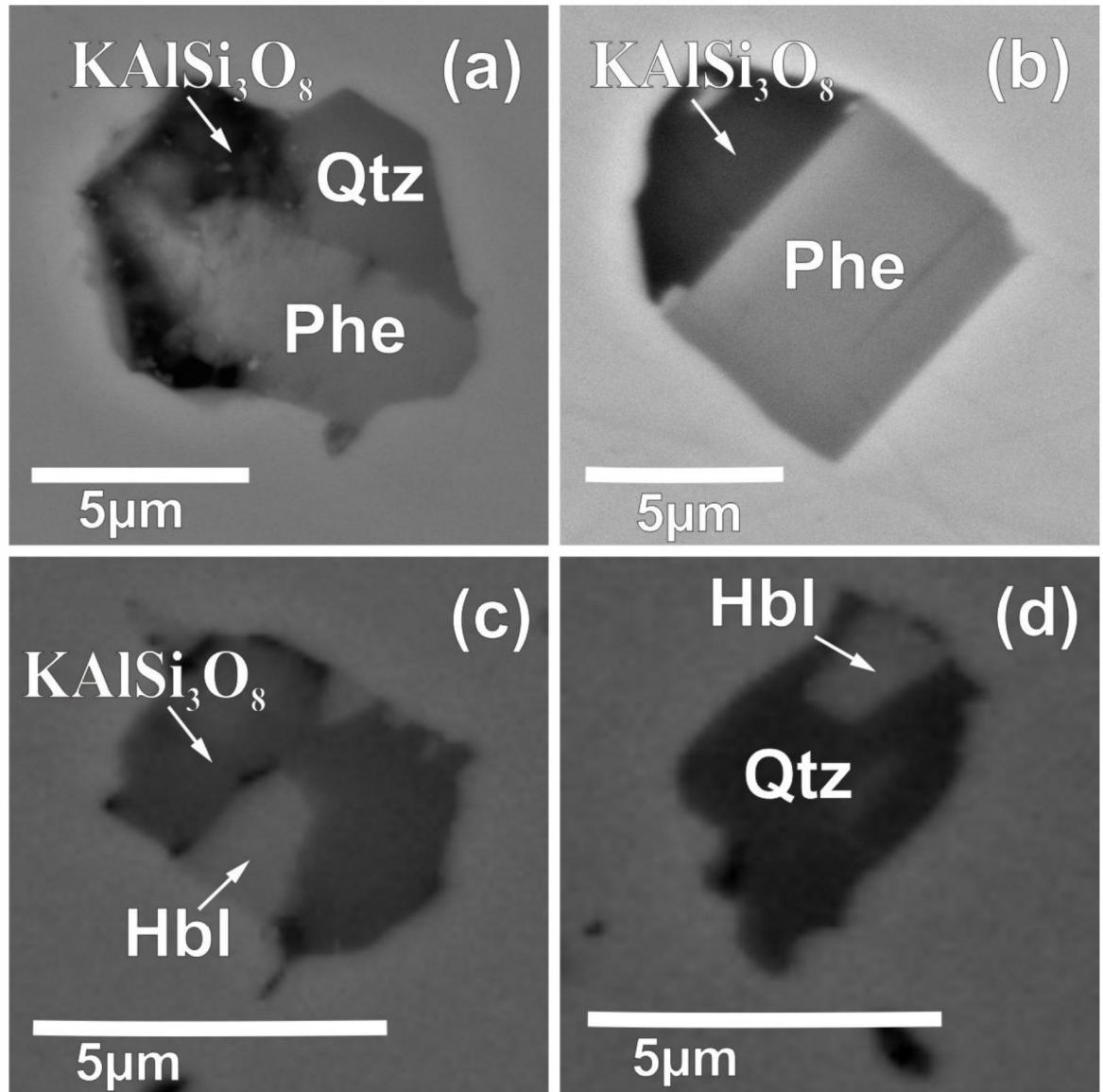


Рис. 4.5. Микрофотографии в обратно-рассеянных электронах полифазных включений в клинопироксене, сложенных роговой обманкой, калишпатом/кимритом/кокчетавитом, кварцем и фенгитом. Qtz - кварц, Phe - фенгит, Hbl - роговая обманка.

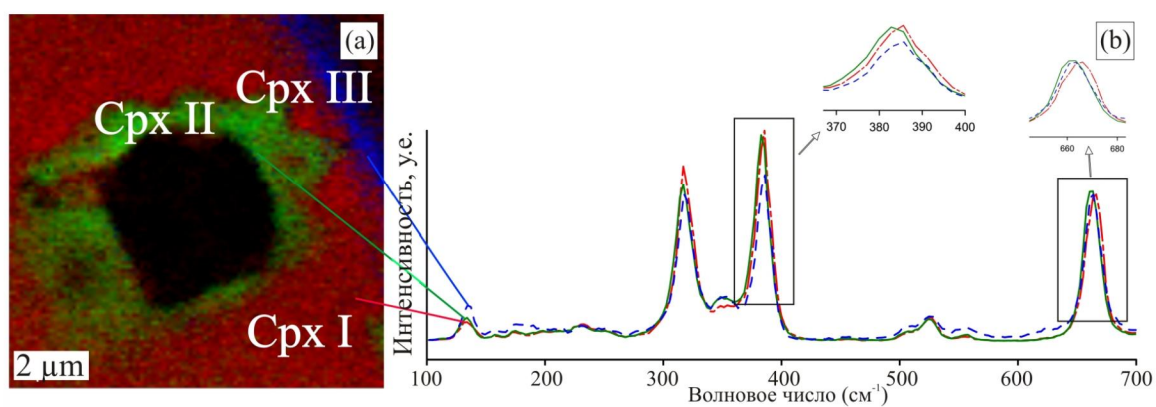


Рис. 4.6. (а)-КР-карта полифазного включения в порфиробласте клинопироксена (СрхI - клинопироксен-хозяин, СрхII - клинопироксен, измененный в результате декрипитации включения, СрхIII - клинопироксен, измененный по трещине). (b) - КР-спектры трех генераций клинопироксена.

Смещение характерных линий в КР-спектрах калиевого кимрита при 380.2 см^{-1} может происходить в следствии дегидратации при температурном воздействии или являться результатом повышенных давлений (Kanzaki et al., 2012), причиной смещения может также являться вхождение примеси натрия (Hwang et al., 2009). Характерные линии при 104.0 см^{-1} с плечом при 114.0 см^{-1} наиболее близки к характерными линиями при $114.0\text{ (}109.1\text{)}\text{ см}^{-1}$ для калиевого кимрита (кокчетавита), однако смещение характерных линий достигает 10 см^{-1} . Для объяснения этого смещения можно предложить несколько гипотез: первая - несовпадение ориентировки кристаллов (характерным линиям калиевого кимрита при 114.0 см^{-1} соответствуют не характерным линиям фазы $KAlSi_3O_8$ при 104.0 см^{-1} , а их плечу при 114.0 см^{-1}); вторая - влияние давления или дегидратации (которое на сегодняшний день является неизученным для характерных линий калиевого кимрита при 114.0 см^{-1}); третья - влияние примеси Na. Таким образом, наличие характерных линий при 385.9 см^{-1} , 833 см^{-1} и в диапазоне $3562\text{--}3640\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о том, что фаза $KAlSi_3O_8$ является калиевым кимритом.

КР-карты полифазных включений силикатного состава представлены на Рис. 4.7 и 4.8. В этих включениях были выявлены различные фазы (в скобках обозначена частота характерных КР-линий): калиевый кимрит ($383\text{--}387\text{ см}^{-1}$, $833\text{--}834\text{ см}^{-1}$ и 3575 см^{-1} и 3635 см^{-1}), лёллингит (198 см^{-1} и 250 см^{-1}), кокчетавит (110 см^{-1} , 393 см^{-1} и 837 см^{-1}), кальцит (280 см^{-1} , 713 см^{-1} и 1086 см^{-1}), α -кристобалит ($112\text{--}114\text{ см}^{-1}$, 230 см^{-1} и 414 см^{-1}) и фенгит ($265\text{--}268\text{ см}^{-1}$, $705\text{--}710\text{ см}^{-1}$ и ОН-колебания при 3610 см^{-1}). КР-спектры вышеперечисленных минералов приводятся в табл. 4.2. Положение этих минералов во включении показано цветом на КР-карте на рис. 4.7. ОН-колебания в КР-спектре калиевого кимрита различаются по частоте и форме характерных КР-линий (Рис. 4.8). Таким образом, ОН-колебания при 3575 см^{-1} и 3635 см^{-1} "фиолетового" спектра (Рис. 4.8 b и c) соответствуют структурной воде калиевого кимрита, тогда как форма и позиция

КР-полос при 3450 см^{-1} (на том же рисунке) характерны для жидкой воды (Dubessy et al., 2002). Изменения ОН-колебаний во включении выражается в зональности калиевого кимрита (Рис. 4.8a), которая возникает из-за разного вклада структурной и жидкой воды в КР-спектр. КР-спектр соответствующий синей области на рис. 4.8d на позволяет однозначно идентифицировать фазу как калиевый кимрит или кокчетавит.

4.2.2. Реконструкция составов расплавов

Изучению флюида/расплава в породах Кокчетавского массива были посвящены работы Хванга с соавторами (Hwang et al., 2005) и Корсакова и Херманна (Korsakov and Hermann, 2006). Хванг с соавторами оценил состав вещества, растворенного во флюидных включениях в алмазах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива. Корсаков и Херманн оценили состав расплава анализируя расфокусированным пучком сканирующего электронного микроскопа биотит-калишпатовые включения в гранатах и клинопироксенах карбонатных пород Кокчетавского массива. Оценки флюида/расплава, полученные в вышеупомянутых работах, приведены в таблице 4.3.

Содержание CO_2 и H_2O в минеральных фазах невозможно оценить методом сканирующей электронной микроскопии, в связи с этим недобор до общей суммы анализа до 100 принимался за сумму воды и углекислого газа. По данным КР-картирования (Рис. 4.7) кальцит занимает 1-5% площади всего полифазного включения (включения полностью состоящие из кальцита не рассматривались), соответственно доля CO_2 в таких включениях составляет от 0.44 до 2.2 мас. %.

Изучение более 500 первичных полифазных включений в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатных пород (Рис. 4.10) не выявили вариаций (закономерностей в изменении) в составе полифазных включений от центра к краю порфиробластов. Следовательно, составы расплавов не претерпевали значительных изменений по мере роста гранатов

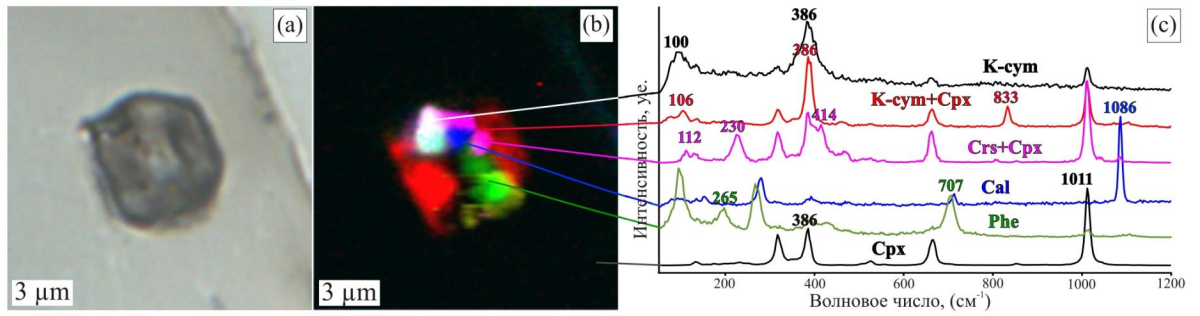


Рис. 4.7. (a)-(b)- Фотография в проходящем свете и КР-карта полифазного включения в порфиробласте клинопироксена, (c) - КР-спектры, соответствующие КР-карте (b).

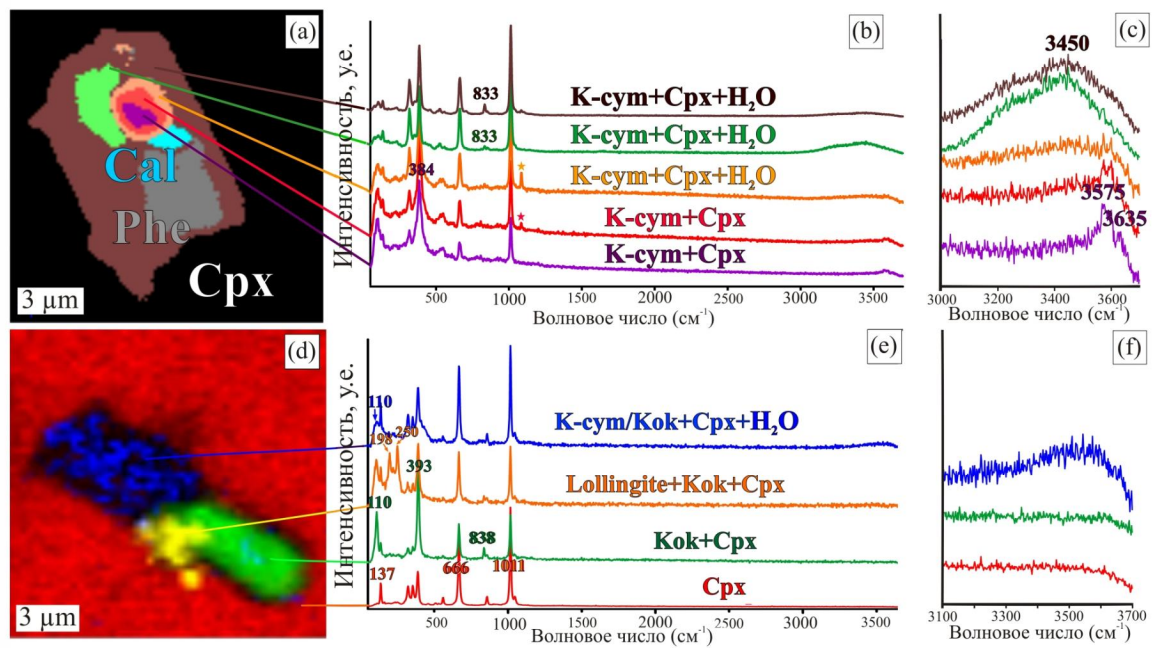


Рис. 4.8. КР-карты и представительные КР-спектры полифазных включений силикатного состава, демонстрирующие дегидратацию калиевого кимрита (a,d) - КР-карты двух полифазных силикатных включений в клинопироксене. (b) - КР-спектр калиевого кимрита (c) - КР-спектр калиевого кимрита в диапазоне частот от 3000 до 3700 cm^{-1} , отвечающего различному вкладу жидкой и структурной воды калиевого кимрита (e,f) - КР-спектры в диапазоне частот от 50 до 3700 cm^{-1} и от 3000 до 3700 cm^{-1} , соответствующие КР-карте (d). Звездочкой показана характерная линия для кальцита при 1086 cm^{-1} . Cpx - клинопироксен, Кок - кокчетавит, К-сум - калиевый кимрит, Lollingite - лёллингит.

Таблица 4.2. Частоты (см^{-1}), соответствующие КР-полосам в спектре кальцита, калиевого кимрита, кокчетавита, α -кристобалита, лёллингита и мусковита приводившиеся в предшествующих исследованиях (1 – Edwards et al. 2005, 2 – Kanzaki et al. 2012, 3 – Palmer et al. 1994, 4 – R060185 в базе данных RRUFF, <http://rruff.info/lollingite/display=default/R060185>, 5 – R040108 в базе данных RRUFF, <http://rruff.info/muscovite/display=default/R040108>).

Минерал	Состав	Характерные линии в КР- спектре (ν , см^{-1})	Ссылки
Кальцит	CaCO_3	156, 282, 1086	1
Калиевый кимрит	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	114, 380, 832.5, 3541 с плечом при 3623	2
Кокчетавит	KAlSi_3O_8	109, 390, 836	2
α -cristobalite	SiO_2	114, 230, 414	3
Лёллингит	FeAs_2	185, 193, 239, 266	4
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	262, 402, 702, 3626	5

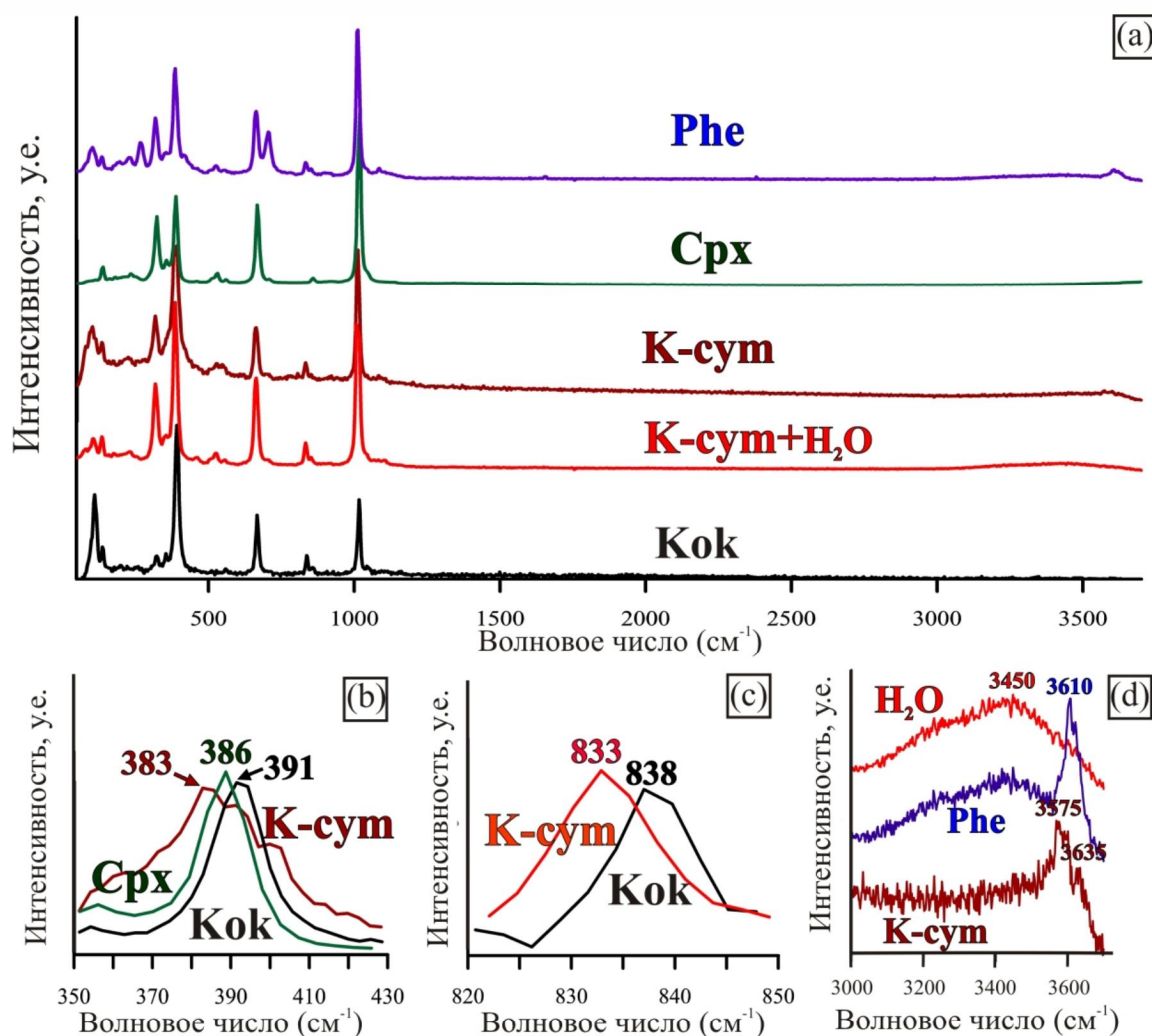


Рис. 4.9. Сравнение КР-спектров калиевого кимрита, кокчетавита, клинопироксена и фенгита. (а) КР-спектры калиевого кимрита, кокчетавита, клинопироксена и фенгита в диапазоне частот от 50 до 3700 cm^{-1} (б) - КР-спектры калиевого кимрита, кокчетавита и клинопироксена в диапазоне частот от 350 до 430 cm^{-1} (с) - КР-спектры калиевого кимрита и кокчетавита в диапазоне частот от 820 до 850 cm^{-1} , КР-спектры калиевого кимрита, жидкой воды и фенгита в диапазоне частот от 3000 до 3700 cm^{-1} .

Таблица 4.3. Оценки состава расплава в породах Кокчетавского массива: 1 и 2 - средние оценки состава расплава, полученные для образца К98-4 первым и вторым методом, соответственно, для неалмазоносных гранат-клинопироксеновых пород, КН - средние оценки состава расплава для алмазоносных карбонатных пород (Korsakov and Hermann, 2006), Н - средние оценки сухого вещества флюида для алмазоносных карбонатных пород (Hwang et al., 2005). σ_1 и σ_2 - стандартные отклонения для составов полифазных включений, рассчитанных первым и вторым методом соответственно.

	1	σ_1	2	σ_2	КН	Н
SiO ₂	56.8	7.12	54.7	9.15	56.4	13
TiO ₂	0.15	0.25	0.51	1.79	1.33	0
Cr ₂ O ₃	0	-	0.01	-	0.02	0
Al ₂ O ₃	15.3	5.98	14.0	5.72	17.3	1
FeO	2.10	2.00	2.88	2.11	2.15	1
MnO	0.01	0.06	0.01	0.03	0.04	0
MgO	5.5	5.55	6.9	4.01	5.4	5
CaO	8.1	6.30	9.9	9.53	1.42	18
Na ₂ O	0.83	2.44	0.24	0.15	0.25	3
K ₂ O	9.2	4.57	7.5	3.47	14.4	54
S	-	-	-	-	-	1
Cl	-	-	-	-	-	5
H ₂ O+CO ₂	2.11	2.90	0.00	3.33	1.27	-
Сумма	100.0	-	100.0	-	100.0	101.0

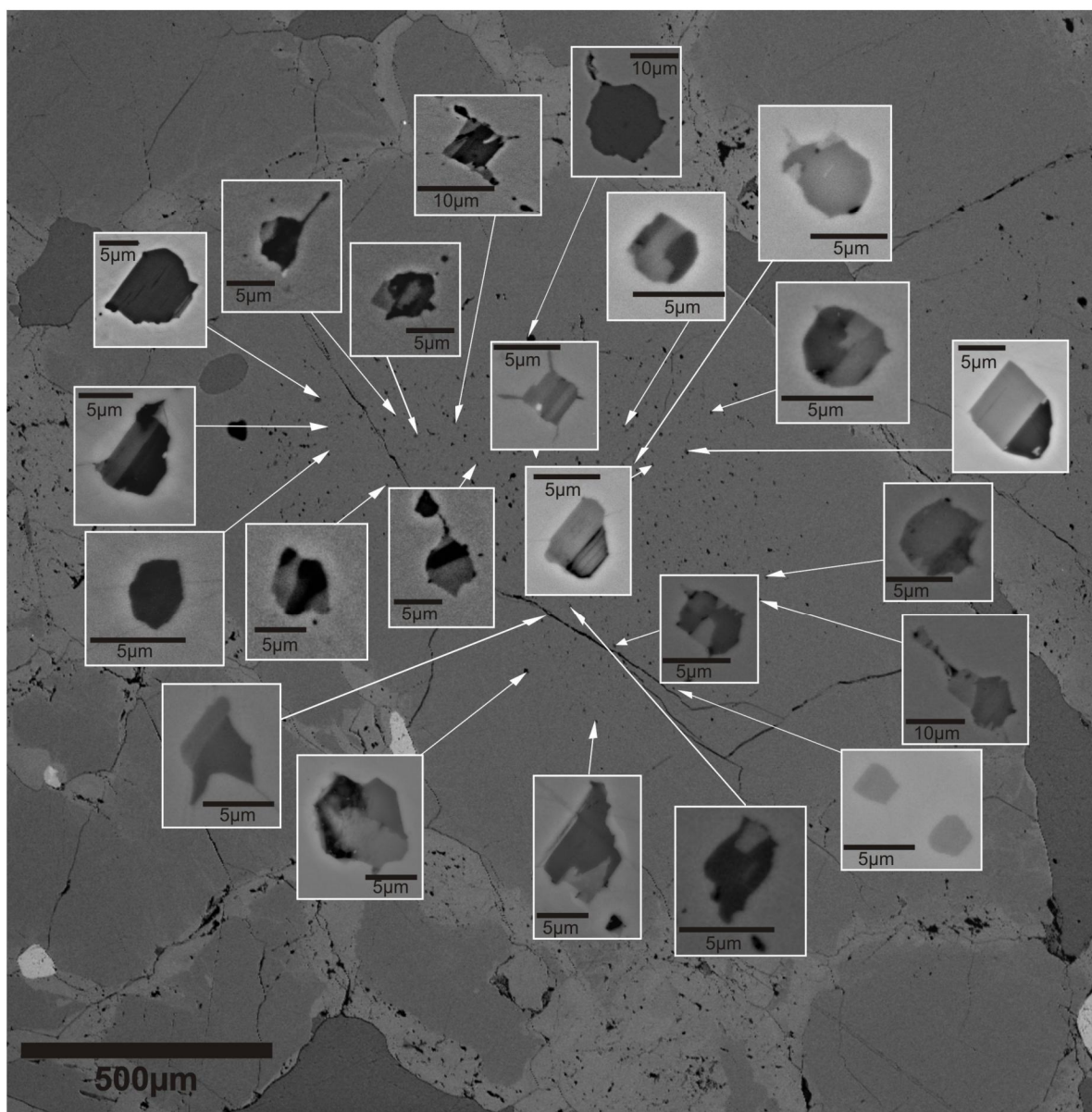


Рис. 4.10. Распределение полифазных включений в порфиробласте клинопироксена (Образец K98-4).

и клинопироксенов. Однако, составы расплава, реконструированные для разных образцов гранат-клинопироксеновых пород, различаются между собой, в особенности по содержанию K_2O и CaO (Табл.4.4. Более того, наблюдается корреляция содержания калия в расплаве с содержанием калия во включениях К-Срх в гранате, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2005). В образцах, в которых силикатные полифазные включения сосуществуют с карбонатными, состав силикатного расплава характеризуется высокой составляющей CaO (9-11 мас.%), тогда как в образцах, в которых карбонатные включения отсутствуют, количество CaO в силикатном расплаве не превышает 4 мас.%.

В работах (Korsakov and Hermann, 2006; Перчук и др., 2009) предполагалось, что полифазные включения силикатного состава в породообразующих минералах карбонатно-силикатных породах являются включениями раскристаллизованного расплава. Однако, экспериментов по гомогенизации этих включений не проводилось и вопрос о присутствии ксеногенных фаз в данных включениях является дискуссионным. Для опытов по гомогенизации полифазных включений был использован образец гранат-клинопироксеновой породы Let1. Полифазные включения силикатного состава наблюдаются в центральных зонах порфиробластов клинопироксена образца Let1.

Термометрический эксперимент по плавлению и гомогенизации вещества расплавных включений производился в несколько этапов: 1) Нагрев включений до 800 °С. Выдержка в течение 1 часа. 2) Нагрев включений до 900 °С. Выдержка в течение 1 часа. 3) Нагрев включений до 1000 °С. Выдержка в течение 1 часа. 4) Нагрев включений до 1100 °С. Выдержка в течение 1 часа. По достижении отметки 1100 °С температура снижалась до комнатной со скоростью ~ 100 °С/мин и происходило "закаливание" вещества включений. После эксперимента удалось зафиксировать присутствие газовой фазы и гомогенизацию всех твердых фаз включений

Таблица 4.4. Составы расплавов, реконструированные на основе изучения полифазных включений в породообразующих минералах в данной работе, а также составы калийсодержащих клинопироксенов в соответствующих образцах. σ - стандартное отклонение (n - количество проанализированных включений).

Валовый состав полифазных включений									
	Gak103	σ (n=31)	Let1	σ (n=65)	K98-4	σ (n=94)	Gak150	σ (n=75)	A8 σ (n=60)
SiO ₂	64.1	18.5	65.0	15.9	58.3	7.10	61.6	21.5	18.1 17.20
TiO ₂	0.57	1.25	0.00	0.00	0.15	0.28	0.98	0.56	0.01 0.06
Al ₂ O ₃	16.8	6.9	8.1	4.70	15.7	5.9	14.2	5.5	0.72 2.05
FeO	6.6	10.0	4.40	3.94	0.01	2.24	9.0	12.8	1.03 1.32
MnO	0.15	0.26	0.12	0.24	2.14	0.06	0.25	0.15	0.05 0.13
MgO	1.20	2.32	3.75	4.40	5.6	5.9	4.00	4.46	7.5 7.4
CaO	3.64	4.23	11.5	13.7	6.5	6.4	1.61	2.05	40.6 14.3
Na ₂ O	1.98	2.34	0.40	0.4	0.85	2.67	0.24	0.11	0.02 0.09
K ₂ O	4.05	4.56	5.4	4.29	9.5	4.53	11.5	5.9	0.14 0.38
Сумма	98.5		98.8		98.8		97.2		68.1

Состав клинопироксенов-включений				
	Gak103	Let 1	K98-4	A8
SiO ₂	52.3	53.0	54.3	55.6
TiO ₂	0.16	0.03	0.00	0.00
Al ₂ O ₂	3.08	0.59	0.91	1.45
FeO	12.4	9.6	4.70	15.0
MnO	0.10	0.38	0.26	0.40
MgO	10.0	12.3	15.0	7.8
CaO	20.7	24.2	24.4	21.3
Na ₂ O	1.60	0.08	0.00	0.00
K ₂ O	0.02	0.28	0.84	1.19
Сумма	100.4	100.5	100.4	99.1 100.3

визуально-оптическим методом. Отметим, что в ходе эксперимента этого не удавалось сделать из-за свечения образца в результате нагревания. На Рис. 4.11 приведена фотография включения после гомогенизации с соответствующим КР-спектром. КР-спектр включения после эксперимента соответствует КР-спектру клинопироксена. Характерных линий калиевого кимрита, кокчетавита, фенгита, кальцита, кристобалита и лёллингита в нем не наблюдается. В КР-спектре газовой фазы включения были зафиксированы характерные линии при 1286 см^{-1} и 1388 см^{-1} , что соответствует CO_2 (Garrabos et al., 1980; Van den Kerkhof and Olsen, 1990). Усредненные анализы включений после эксперимента приведены в Табл.4.5.

Таким образом, гомогенизация всех твердых фаз при температуре, соответствующей пику метаморфизма кокчетавских пород свидетельствует о том, что твердые фазы включения являются дочерними и представляют собой продукты раскристаллизации расплава. Наиболее вероятно присутствие CO_2 в газовой фазе может объясняться разложением CaCO_3 в результате прокаливании. Однако, в наших экспериментах не учитывалась поправка на давление, поэтому данные температуры не отвечают реальным температурам гомогенизации. Следует так же отметить, что проведенная серия экспериментов была направлена исключительно на оценку возможности гомогенизации этих включений. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят определить реальную температуру гомогенизации.

4.3. Карбонатные включения

Включения карбонатного состава фиксировались в образцах гранат-клинопироксеновых пород с высокой составляющей карбонатных минералов (10-20 об.% - Let1, K98-4) и в мраморе (A8). В образцах гранат-клинопироксеновых пород карбонатные включения имеют форму "отрицательного кристалла" и сосуществуют с флюидными включениями и полифазными включениями силикатного состава в центральных зонах порфиробластов клинопироксена. Принадлежность карбонатных включений к

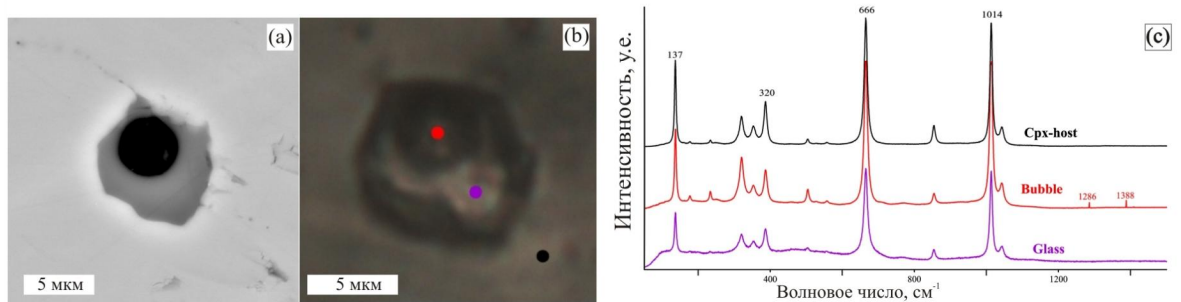


Рис. 4.11. Микрофотография «расплавного» включения после гомогенизации и соответствующие КР-спектры твердой фазы включения (Glass), газовой фазы включения (Bubble) и клинопироксена-хозяина (Cpx-host).

Таблица 4.5. Усредненные составы расплавных включений в клинопироксене до и после эксперимента (Образец Let1).

	Исходные	Гомогенизированные
SiO ₂	65.0	65.5
Al ₂ O ₃	8.1	10.9
FeO	4.4	3.14
MnO	0.12	0.00
MgO	3.75	2.14
CaO	11.5	6.6
Na ₂ O	0.4	1.36
K ₂ O	5.4	5.7
Cl	-	0.48
Сумма	98.8	95.9

ростовым зонам свидетельствует о том, что включения являются первичными. Стоит отметить, что в порфировобластах клинопироксена образцов Let1 и K98-4 на 100 силикатных включений приходится всего лишь 1-2 включения карбонатного состава. В образце Let1 карбонатные включения представлены кальцитом и сосуществуют в одной ростовой зоне клинопироксена с полифазными включениями среди фаз которых был идентифицирован калиевый кимрит - высокобарическая полиморфная модификация $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис.4.12).

В образце мрамора А8 многофазные включения с карбонатами наблюдаются в зонах залеченных трещин в калиевом клинопироксене - включении в гранате. В зонах залеченных трещин не наблюдается изменения состава и, в частности, снижения содержания K_2O , что свидетельствует об ультравысокобарической природе трещин с вторичными полифазными включениями. Форма этих включений стремится к "отрицательному" кристаллу минерала хозяина (Рис. 4.13). Кальцит, лёллингит, α -кристобалит и калиевый полевой шпат были идентифицированы в качестве фаз вторичных полифазных включений. Преобладающим минералом большинства включений является кальцит, однако единичные включения сложены калиевым полевым шпатом и кристобалитом. Валовый состав вторичных включений в клинопироксене является преимущественно карбонатитовым и приведен в Табл. 4.4. Однако, в отличие от состава первичных карбонатных включений (Табл. 1.1; Korsakov and Hermann, 2006), он имеет значительную силикатную составляющую.

4.4. Сульфидные включения

Ранее, сульфиды карбонатно-силикатных пород и вмещающих их гнейсов рассматривались как результат наложенных вторичных процессов (Лаврова и др., 1999). Однако, в работе (Hwang et al., 2003) были описаны гнейсы, в которых флюидные включения находятся в одной ассоциации с алмазом и содержат халькопирит в качестве дочернего минерала. Более

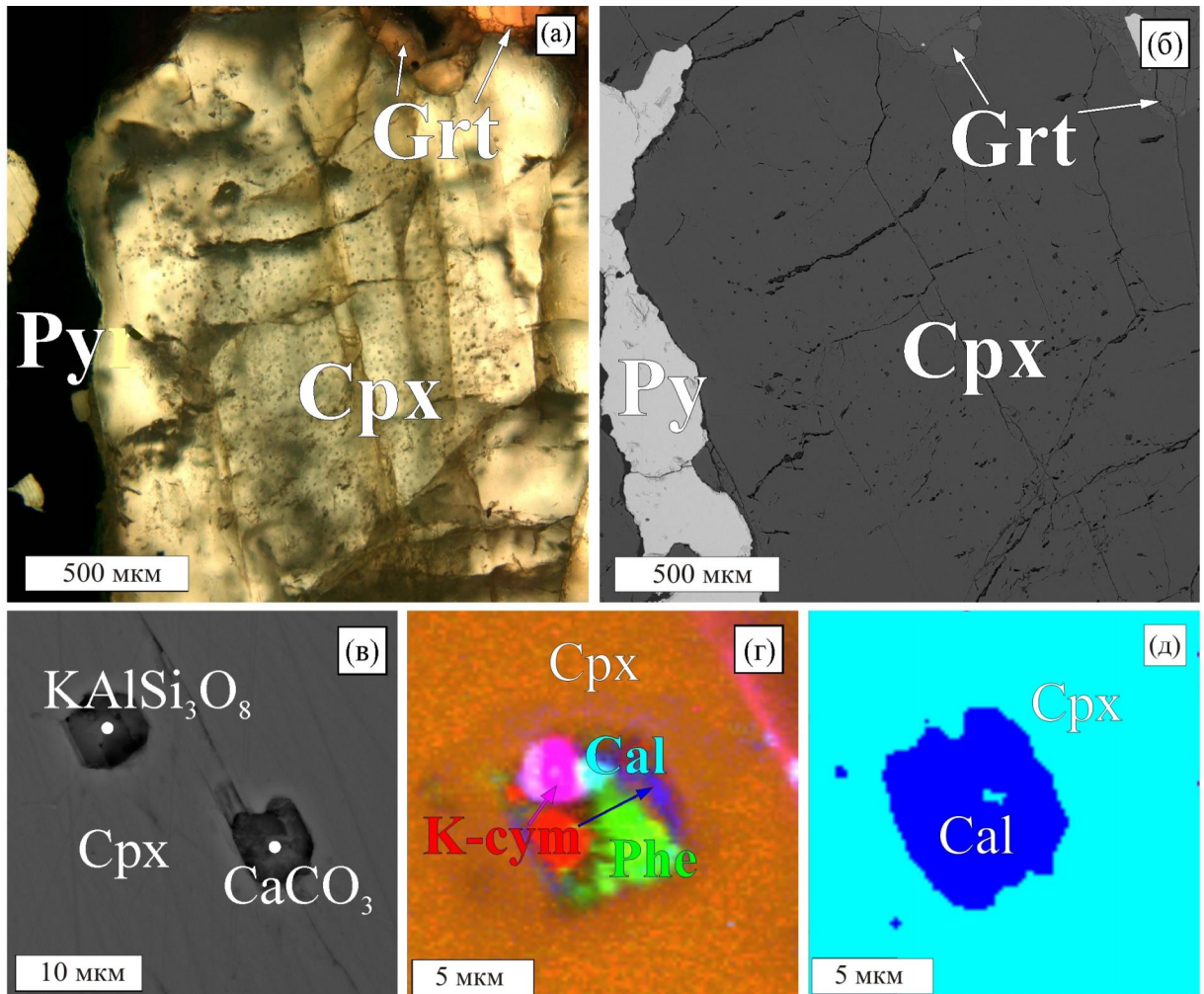


Рис. 4.12. Фотография карбонатных и силикатных включений сосуществующих в одной ростовой зоне порфиробласта калиевого клинопироксена (Образец Let1). Порфиробласт клинопироксена а) - в проходящем свете, б) - в обратно-рассеянных электронах. в) Сосуществующие в одной зоне роста клинопироксена включения силикатного и карбонатитового расплава. г), д) КР-карты включений силикатного и карбонатитового расплава, соответственно. Grt - гранат, Cpx - клинопироксен, К-сум - калиевый кимрит, Py - пирит, Phe - фенгит.

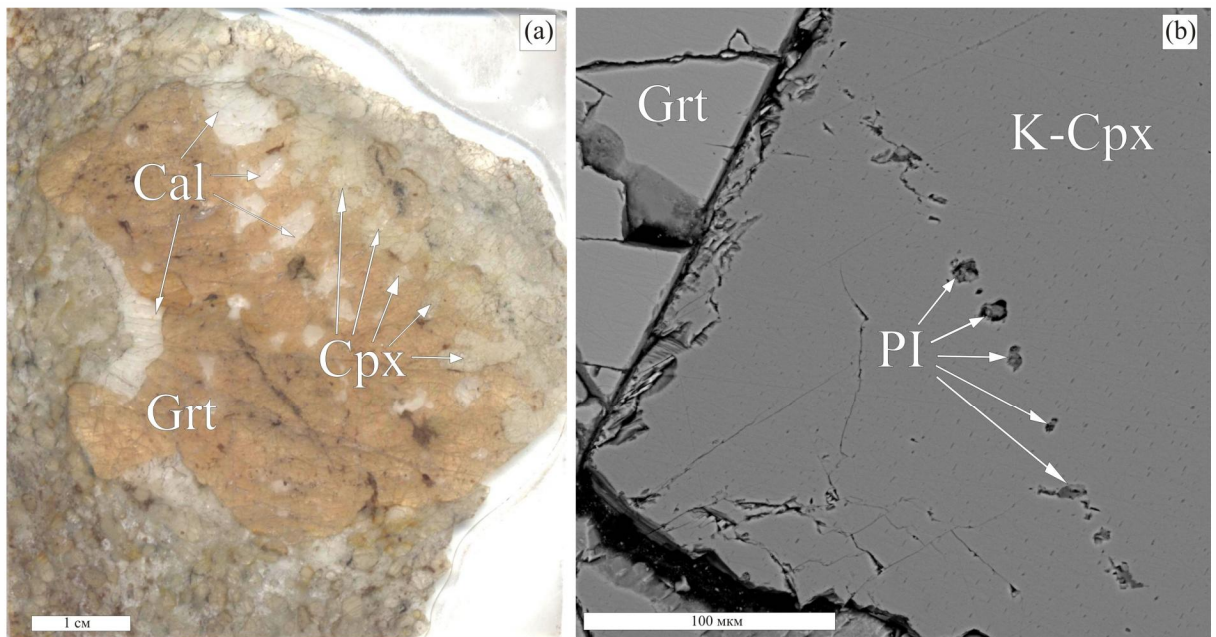


Рис. 4.13. (а) - Фотография полированной пластинки образца А8 (b) - Фотография в обратно-рассеянных электронах вторичных полифазных включений в клинопироксене. Эти включения трассируют залеченные трещины (Образец А8). PI - полифазные включения, К-Срх - калиевый клинопироксен, Grt -гранат, Cal - кальцит.

того, Шертлом с соавторами отмечалось, что богатые сульфидами породы, как правило, лишены алмазов (Schertl et al., 2004), что свидетельствует о возможном влиянии сульфидов на кристаллизацию алмазов. Корсаков и др. (2006) и Херманн с соавторами (Hermann et al., 2006) предполагали существование сульфидного расплава в карбонатно-силикатных породах, а также в клиноцоизитовых гнейсах. Данное утверждение основывалось на находках сульфидных включений со следами декрипитации в гранатах и реакционных структурах. Однако РТ-параметры существования сульфидов и их агрегатное состояние в породах Кокчетавского массива до сих пор являются дискуссионными.

Включения сульфидов в породообразующих минералах (гранат, клинопироксен, сфен) присутствуют во всех образцах. Количество и размер этих включений варьирует в широких пределах.

В образцах мраморов (G0 и Gak100) наблюдаются крупные включения (до 300 мкм в диаметре) сульфидов в порфиробластах граната (Рис. 4.14). Включения, содержащие сульфиды, сложены пиритом, пирротинном, халькопиритом, кальцитом и доломитом. Вокруг включений наблюдаются следы декрипитации в виде «сульфидных капель». Часты находки сульфидов, окруженных каймой из шпинель-клинопироксенового симплектита (Рис. 4.15).

Включения сульфидов встречаются в породообразующих минералах всех зон образца KKD-59-14. Наиболее интересны включения сульфидов гранат-клинопироксеновой зоны, которые сосуществуют с полифазными силикатными включениями в центральных частях порфиробластов клинопироксена с ламелями (Рис. 4.16). Как правило, включения сульфидного и силикатного состава характеризуются формой отрицательного кристалла минерала хозяина и размер их не превышает 10 мкм. Сульфидные включения представлены пирротинном и сфалеритом. В центральных зонах калиевого пироксена с включениями сульфидов ламели не нарушены, что указывает на первичную природу этих включений (Рис. 4.16). В образцах

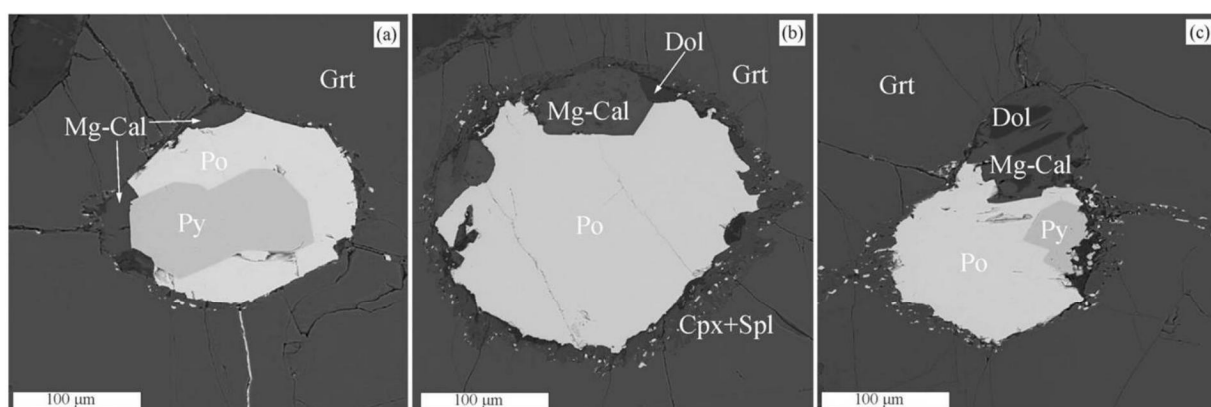


Рис. 4.14. Фотографии в обратно-рассеянных электронах сульфидсодержащих включений в порфиробластах граната карбонатно-силикатной породы (Образец Gak100). Dol - доломит, Cpx+Spl - клинопироксен-шпинелевый симплектит, Grt - гранат, Po - пирротин, Py - пирит.

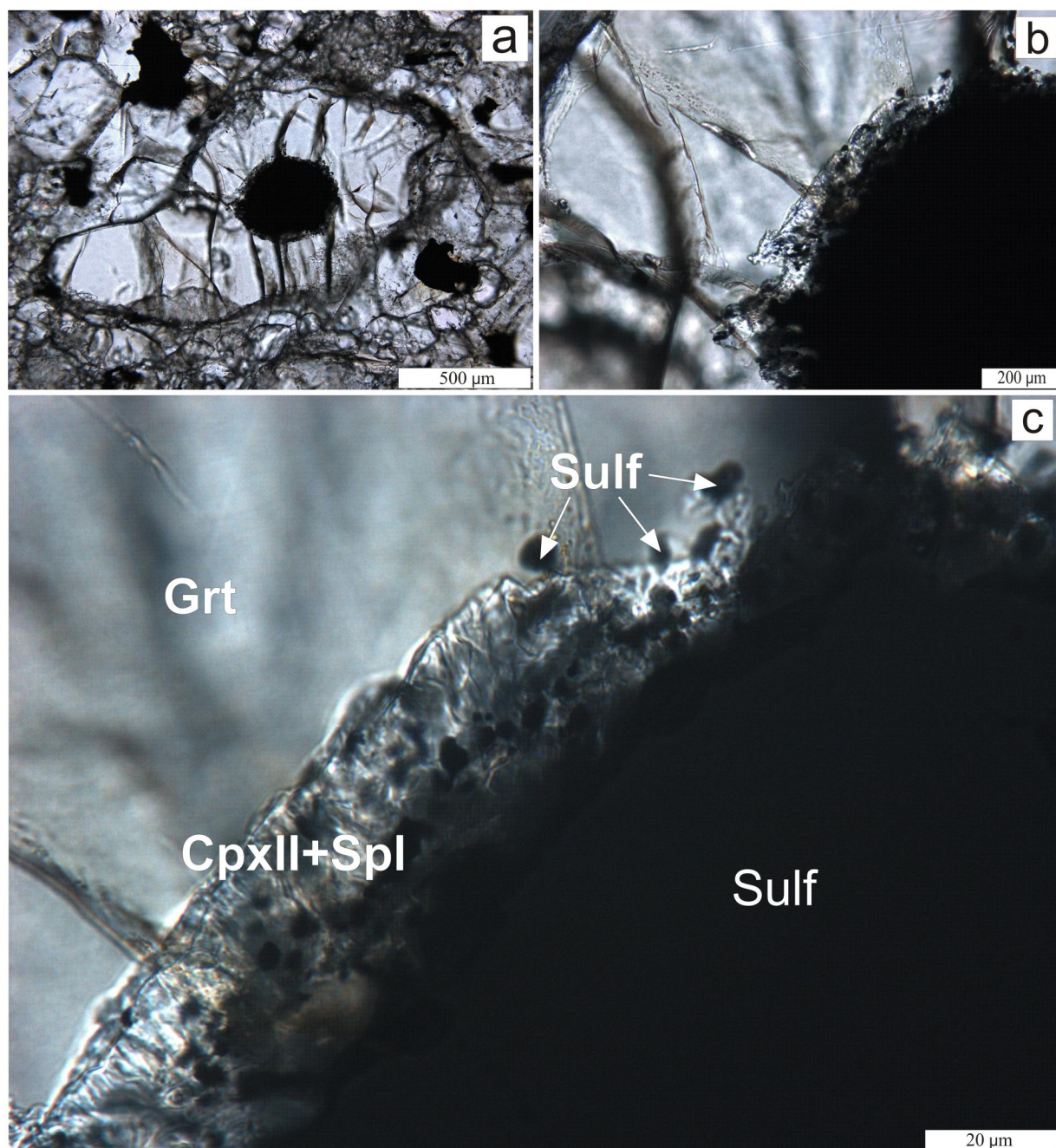


Рис. 4.15. Фотографии включений сульфидов в гранате (a,b,c), окруженных шпинель-клинопироксеновым симплектитом (b,c). CpxII+Spl - клинопироксен-шпинелевый симплектит, Grt - гранат, Sulf - сульфиды.

K98-4, Gak151 и A8 был идентифицирован арсенопирит в качестве минерала матрикса и полифазных включений.

Содержание Co в пирротинах изученных образцов достигает 0.41 мас. %, а содержание Ni не превышает 0.17 мас. %. Арсенопириты могут содержать до 0.92 мас. % Co и до 0.21 мас. % Se. Примесь Co в халькопиритах не превышает 0.16 мас. % (Табл. 4.6). Состав сульфидного расплава, реконструированный на основе химических анализов включений сульфидов, характеризуется следующими значениями: Fe=53.5%, Zn=8.1%, S=38.5% для образца KKD-59-14 и Fe=57.4%, Co=0.26%, S=42.4% для образца Gak100.

Реконструкция состава сульфидного расплава

Состав сульфидного расплава, реконструированный на основе химических анализов включений сульфидов, характеризуется следующими значениями: Fe=53.5%, Zn=8.1%, S=38.5% для образца KKD-59-14 и Fe=57.4%, Co=0.26%, S=42.4% для образца Gak100.

В работах (Перчук и др., 1996; Sumino et al., 2011) предполагалось, что карбонатно-силикатные породы Кокчетавского массива претерпели мантийный метасоматоз. Однако исследования изотопии азота и углерода подтвердили, что алмазы пород Кокчетавского массива имеют коровое происхождение (De Corte et al., 1998; Cartigny et al., 2001; Imamura et al., 2013; Shirey et al., 2013). Для выявления источника сульфидных расплавов в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива, концентрации редких сидерофильных и халькофильных элементов (Zn, As, Se, Mo, Ag, Au, Sn, Sb, Te, Pb, платиноиды Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) были определены в сульфидах методом LA-ICP-MS. Согласно полученным данным, концентрации элементов группы платины, а также Au, Sn, Sb и Te редко превышают предел обнаружения (Табл. 4.7). Различий в редкоэлементном составе сульфидов-включений и сульфидов из матрикса не было выявлено. Этот факт, наряду с низкими концентрациями платиноидов, свидетельствует в пользу корового происхождения сульфидов карбонатно-силикатных пород

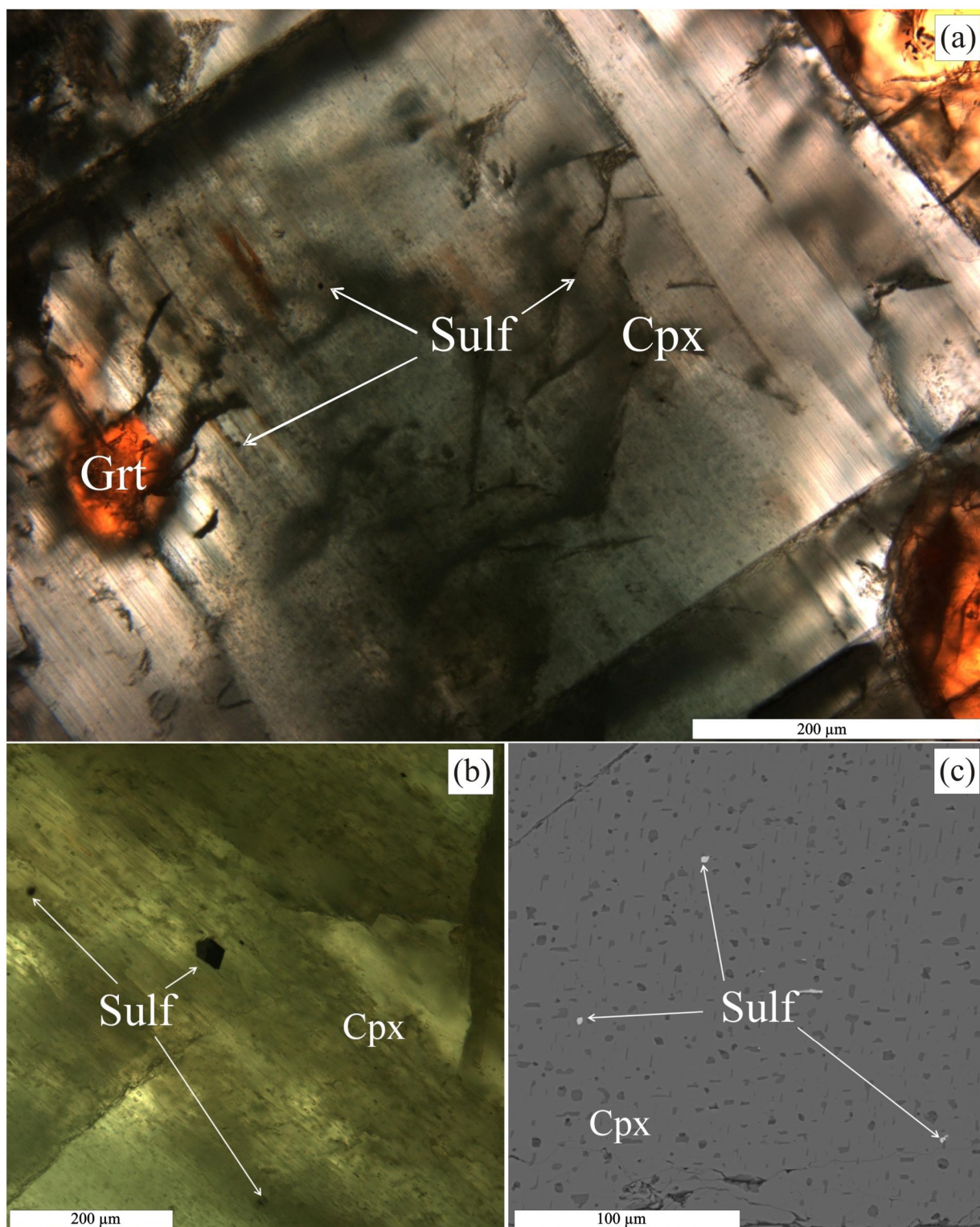


Рис. 4.16. Фотографии включений сульфидов в порфиробласте калиевого клинопироксена с ламелями КПШ в проходящем свете (а, b) и обратно-рассеянных электронах (с). Включения сульфидов сосуществуют с полифазными включениями силикатного состава. Срх - клинопироксен, Grt - гранат, Sulf - сульфиды.

Таблица 4.6. Химический состав сульфидов карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива. Po - пирротин, AsPy - арсенопирит, Cpy - халькопирит, Sphal - сфалерит, Py - пирит.

	Po	Po	AsPy	Cpy	Cpy	Sphal	Po	Py
S	40.1	40.2	19.7	34.7	34.9	32.8	39.8	53.06
Fe	59.5	59.6	33.3	30.6	30.3	8.4	59.0	46.06
Co	0.28	0.41	0.92	0.10	0.11	0.05	0.32	0.00
Ni	0.10	0.14	0.06	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	34.6	34.6	0.01	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	58.6	0.00	0.00
Pb	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.02	0.03	46.4	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
Se	0.00	0.00	0.21	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00
Сумма	100.1	100.4	100.6	100.1	100.0	99.9	99.3	99.12

Кокчетавского массива (Teylor and McLennan, 1995).

Таблица 4.7. Концентрации редких сидерофильных и халькофильных элементов (в г/т) в сульфидах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива, I – анализы сульфидов во включениях, M – анализы интерстиционных сульфидов.

Элементы	Gak151(I)	Gak151(M)	Gak150(M)	Gak100(I)	Gak100(M)	KKD-59-14 (I)	KKD-59-14 (M)
Zn	590.34	821.65	10.87	15738	46447	75.04	24593
As	0.872	0.573	1.69	45108	0.211	78.16	0.27
Se	1.02	3.49	68.82	45809	20333	24.37	31199
Mo	<0.144	5.67	<0.57	<0.038	35.66	31.22	<0.163
Ag	1.048	0.996	0.68	0.14	17533	19207	0.412
Au	<0.037	<0.0202	<0.26	0.0213	0.051	<0.139	<0.085
Sn	6.74	0.048	2.3	<0.027	<0.044	<0.155	<0.090
Sb	<0.049	0.073	<0.152	0.0124	<0.0221	0.331	<0.031
Te	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Pb	0.836	2.9	0.95	0.234	25324	58.1	11689
Os	<0.0303	<0.00	<0.103	0.0012	0.0023	<0.00	0.075
Ir	<0.116	<0.047	<0.28	<0.030	<0.047	<0.149	<0.101
Ru	<0.053	<0.033	<0.23	0.0142	<0.021	0.183	<0.07
Rh	<0.0163	0.0064	<0.064	<0.00318	<0.0061	0.035	<0.0100
Pt	<0.041	<0.030	<0.195	<0.0115	<0.026	<0.076	<0.067
Pd	<0.047	<0.045	<0.202	<0.0146	<0.0140	<0.079	<0.079

Глава 5. Реконструкция условий формирования карбонатно-силикатных пород

5.1. Реконструкция РТ-трендов эволюции карбонатно-силикатных пород

Известно, что примесь K_2O в клинопироксене является показателем высоких давлений (Erlank and Kushiro, 1970). Наряду с алмазом и коэситом калийсодержащий клинопироксен (далее К-Срх) является индикатором сверхвысоких давлений, а также, главным номинально безводным минералом, вмещающим калий на мантийных глубинах (Safonov et al., 2011). Калийсодержащий клинопироксен (К-Срх) впервые был найден в качестве включения в алмазе и как породообразующий минерал в мантийных ксенолитах кимберлитовых трубок (Соболев и др., 1970, 1972). Позднее, обогащенные K_2O клинопироксены были идентифицированы в алмазоносных коровых карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива (Sobolev and Shatsky, 1990), а затем в неалмазоносных разновидностях (Перчук и др., 1996; Перчук и Япаскурт, 1998).

Несмотря на большое количество исследований, вопрос происхождения калиевого пироксена (содержание K_2O до 3.61%) в обедненных калием породах ($K_2O \leq 1.5$ мас. %) остается дискуссионным (Perchuk et al., 2002; Bindi et al., 2003; Шацкий и др., 2006).

Согласно исследованиям Перчука с соавторами Perchuk et al. (2002), К-Срх является ликвидусной фазой, кристаллизовавшейся из обедненного калием мантийного силикатного расплава сосуществующего с богатой калием хлоридно-карбонатной ($KCl-K_2CO_3$) жидкости в условиях алмазной субфации метаморфизма и давлениях свыше 4 ГПа. Ламели калиевого полевого шпата в порфиробластах интерпретируются как результат перетек-

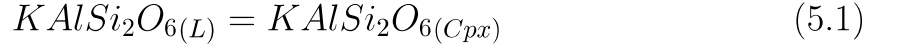
тической реакции калиевого пироксена К-Срх и расплава при понижении давления (Perchuk et al., 2002).

Альтернативная модель предполагает, что в результате субдукции континентальной коры происходила дегидратация и плавление протолитов гранат-биотитовых гнейсов и сланцев, что повлекло за собой образование высокоплотного флюида/расплава, обогащенного калием. В результате реакции ультракалиевого флюида/расплава с карбонатными породами образовались карбонатно-силикатные породы, содержащие высококалиевый пироксен (Korsakov et al., 2004; Korsakov and Hermann, 2006; Шацкий и др., 2006). Присутствие примеси калия (до 1.2 %) во включениях пироксена в гранате позволило интерпретировать ламели калиевого полевого шпата как результат распада калийсодержащего клинопироксена при эксгумации пород Кокчетавского массива (Ogasawara et al., 2002; Zhu, 2003; Korsakov et al., 2004; Korsakov and Hermann, 2006).

Несмотря на различия в механизмах образования калийсодержащего клинопироксена обе модели полагают, что его формирование происходило на пике метаморфизма (950-1000 °С и 4-6 ГПа) или на начальных стадиях ретроградного этапа метаморфизма, о чем свидетельствует регрессивная зональность по К (содержание K_2O убывает от центра к краю) (Перчук и Япаскерт, 1998; Perchuk et al., 2002; Korsakov et al., 2004). Прогрессивная стадия РТ-пути метаморфизма была реконструирована лишь для коэсит-содержащих слюдистых сланцев Кулетского блока Кокчетавского массива (Parkinson, 2000), тогда как прогрессивная часть РТ-пути для алмазоносных пород Кокчетавского массива до сих пор не была установлена. Данные о порфиробластах клинопироксена с прогрессивной зональностью по K_2O были впервые получены в работе (Shatsky and Sobolev, 2003). В настоящей работе приводятся сведения о включениях клинопироксена с прогрессивной зональностью по содержанию K_2O (содержание K_2O в центре зерна 0.24, в краевой части зерна 0.64).

Несмотря на большое количество исследований, посвященных приме-

си калия в клинопироксене (Рябчиков и Ганеев, 1990; Luth, 1992; Harlow, 1997) на сегодняшний день только Сафоновым с соавторами (Сафонов и др., 2005) был предложен барометр основанный на равновесии (5.1):



Барометр представляет собой следующее уравнение:

$$P = \frac{\Delta H_{(1)} + RT \ln \left(\frac{X_K^L}{X_K^{M2} X_{Al}^{M2} (X_{Si}^T)^2 - W_{KCa} X_{Ca}^{M2} (1 - X_K^{M2})} \right)}{1000 \times [\Delta V_{(1)} + W_{AlSi} (X_{Al}^L)^2 X_{Si}^L]} \quad (5.2)$$

где P - давление, T - температура, $\Delta H_{(1)}$, $\Delta S_{(1)}$, $\Delta V_{(1)}$ - энтальпийный, энтропийный и объемный эффекты реакции, W_{KCa} - параметр взаимодействия Ca и K в позиции M2, W_{AlSi} - параметр Маргулеса, описывает зависимость X_{KJd}^{KCpx} от состава расплава (X_{KJd}^{KCpx} - содержание калиевого жадеита в клинопироксене).

$$\Delta H_{(1)} = -48747/64 (\pm 5018) \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S_{(1)} \sim 0 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta V_{(1)} = 0.3259 \text{ Дж/бар},$$

$$W_{KCa} = 53806/45(4882) \text{ Дж/моль},$$

$$W_{AlSi} = 19.416 (\pm 1/76) \text{ Дж/моль/бар}.$$

X_K^{M2} , X_{Ca}^{M2} , X_{Al}^{M1} , X_{Si}^T - являются мольными долями атомов (K, Ca, Al и Si) в соответствующих структурных позициях (M2, M1 и T) и вычисляются из химического состава клинопироксена по формулам:

$$X_K^{M2} = K / (Ca + Mn + Fe + Na + K) \quad (5.3)$$

$$X_{Ca}^{M2} = Ca / (Ca + Mn + Fe + Na + K) \quad (5.4)$$

$$X_{Al}^{M1} = Al / (Al + Mg + Ti) \quad (5.5)$$

$$X_{Si}^T = Si / 2 \quad (5.6)$$

X_K^L , X_{Al}^L , X_{Si}^L - являются активностями K, Al, Si в расплаве рассчитываются из состава расплава по формуле:

$$X_i^L = \frac{i}{Si + Ti + Al + Cr + Fe + Mn + Mg + Ca + Na + K} \quad (5.7)$$

Состав расплава для неалмазонасных гранат-клинопироксеновых пород реконструировался на основе изучения полифазных включений в центральных частях порфировластов клинопироксена (Табл. 4.3). Так же для расчетов были использованы составы расплава/флюида, полученные в работах (Korsakov and Hermann, 2006; Hwang et al., 2006) которые приводятся в табл. 4.3. Подставив известные термодинамические величины $\Delta H_{(1)}$, $\Delta S_{(1)}$, $\Delta V_{(1)}$, W_{AlSi} , W_{KCa} и рассчитанные значения X_K^{M2} , X_{Ca}^{M2} , X_{Al}^{M1} , X_{Si}^T , X_K^L , X_{Al}^L , X_{Si}^L в выражение барометра (5.2), получаем уравнение с неизвестными Р и Т. Термометр, предложенный Равной (Ravna, 2000), основан на Fe-Mg равновесии и представляет собой следующее уравнение:

$$T = \frac{1939 + 3270X_{Ca^{grt}} - 1396(X_{Ca^{grt}})^2 + 3319X_{Mg^{grt}} - 3535(X_{Mg^{grt}})^2}{\ln K_D + 1.223} - 273 \quad (5.8)$$

где $X_{Ca^{grt}}$, $X_{Mn^{grt}}$, $X_{Mg^{grt}}$ - мольные доли Ca, Mn, Mg в структурной позиции А, K_D - коэффициент распределения реакции, рассчитываются из химических составов граната и клинопироксена по формулам:

$$X_{Ca^{grt}} = \frac{Ca}{(Fe^{2+} + Mn + Ca + Mg)} \quad (5.9)$$

$$X_{Mn^{grt}} = \frac{Mn}{(Fe^{2+} + Mn + Ca + Mg)} \quad (5.10)$$

$$X_{Mg^{grt}} = \frac{Mg}{(Fe^{2+} + Mn + Ca + Mg)} \quad (5.11)$$

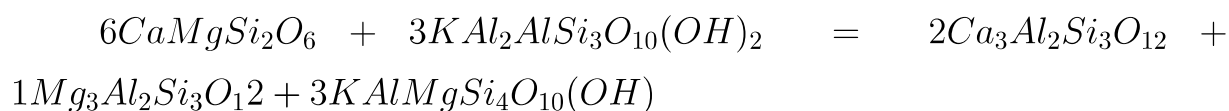
$$K_D = \frac{\frac{Fe^{2+}}{Mg} \frac{Grt}{Cpx}}{\frac{Fe^{2+}}{Mg} \frac{Grt}{Cpx}} \quad (5.12)$$

Подставив в выражение (5.8) вычисленные $X_{Ca^{grt}}$, $X_{Mn^{grt}}$, $X_{Mg^{grt}}$ и K_D получаем уравнение с двумя неизвестными (Р и Т). Таким образом, сочетая барометр (5.2) с термометром (5.8) мы получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными (Р и Т). Моделирование РТ-параметров с помощью полученной системы уравнений имеет погрешность $\pm 30-50$ °С (погрешность термометра) и $\pm 0,908$ ГПа (погрешность барометра).

Оценки РТ-параметров с использованием оценок состава расплава 1 (Табл. 4.3) для зоны I (прогрессивной) включений находятся в диапазоне

$T = 974-1064$ °C, $P = 5.5-7.3$ ГПа, для зоны II (регрессивной) $T = 1064-962$ °C, $P = 7.3-4.7$ ГПа, что хорошо согласуется с оценками условий метаморфизма для алмазоносных пород Кокчетавского массива (Massonne, 2003; Ogasawara et al., 2002). Оценки РТ-параметров полученные с использованием оценок состава расплава 2 (Табл. 4.3) для зоны I включений находятся в диапазоне $T = 917-997$ °C, $P = 4.2-7.2$ ГПа, для зоны II $T = 997-800$ °C, $P = 7.2-4.2$ ГПа (Наблюдается несоответствие: максимальному значению по давлению соответствует минимальное значение по температуре, см. табл. 5.1). При моделировании с привлечением данных о составе расплава, полученных Корсаковым и Херманном (Korsakov and Hermann, 2006), были получены следующие оценки РТ-параметров ($T = 934-1012$ °C, $P = 4.6-6.1$ ГПа для зоны I, $P = 6.1-3.9$ ГПа $T = 1012-925$ °C для зоны II) близкие к оценкам, приведенным теми же авторами ($P = 4.5-6.0$ ГПа, $T = 1000$ °C) (Korsakov and Hermann, 2006). Завышенные оценки давлений получились с использованием данных Хванга с соавторами (Hwang et al., 2006) о составе ("сухого остатка") вещества, растворенного во флюиде ($T = 970-1074$ °C, $P = 5.3-7.8$ ГПа для зоны I, $T = 1074-925$ °C, $P = 7.8-4.3$ ГПа для зоны II). Составы клинопироксена-включения, сосуществующего граната и рассчитанные по ним РТ-параметры приведены в табл. 5.1. Независимо от состава расплава графики температур и давлений, построенные для зон клинопироксена с прогрессивной зональностью, также показывают прогрессивную зональность (Рис. 5.1).

Находка гранат-фенгитового сростка в качестве включения в порфиробласте клинопироксена позволила оценить давления с помощью реакции-барометра (Krogh Ravna and Terry, 2004):



Давления, оцененные с помощью барометра (Krogh Ravna and Terry, 2004) для температурного интервала от 800 °C до 1100 °C попадают в диапазон от 4.8 до 5.6 ГПа. Эти данные хорошо соотносятся с РТ-параметрами

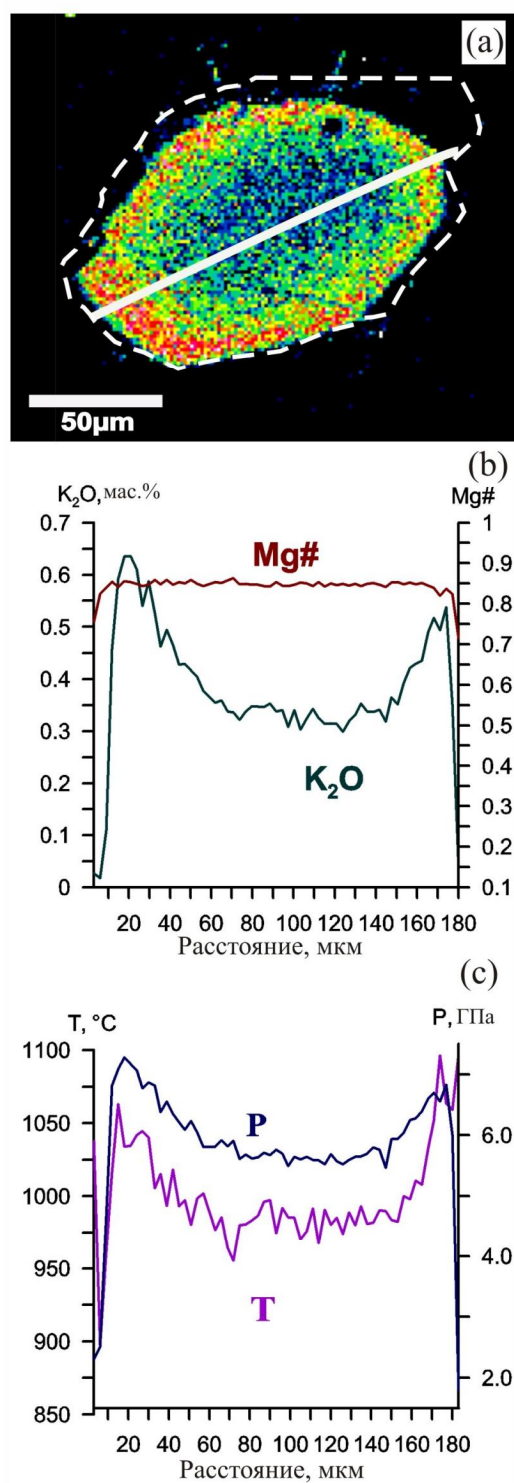


Рис. 5.1. Включение калийсодержащего клинопироксена с прогрессивной зональностью. а) Карта по распределению К во включении клинопироксена. б) Распределение K_2O , изменение магнезиальности во включении калийсодержащего клинопироксена. с) расчетные значения температур (фиолетовая линия) и давлений (синяя линия).

Таблица 5.1. Моделирование РТ-параметров с привлечением термометра (Ravna, 2000) и барометра (Сафонов и др., 2005). 1-12 - составы клинопироксена из профиля по включению на рис. 5.1, 13 - состав сосуществующего граната(1), Р(1); Т(2), Р(2); Т(КН), Р(КН); Т(Н), Р(Н) - температуры и давления, рассчитанные с привлечением оценок состава расплава 1; 2; КН (Korsakov and Hermann, 2006); Н (Hwang et al., 2005), которые приведены в табл. 4.3.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	54.3	53.9	54.2	54.2	54.5	54.1	54.0	53.9	53.7	53.9	54.2	53.4	39.2
TiO ₂	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.36
Al ₂ O ₃	0.86	1.13	1.05	0.93	0.76	0.61	0.60	0.56	0.63	0.72	1.07	1.20	20.4
FeO	5.2	5.1	5.0	5.0	4.93	5.0	5.0	4.87	5.1	4.90	5.1	6.4	7.0
MnO	0.14	0.13	0.13	0.14	0.12	0.15	0.15	0.14	0.11	0.13	0.15	0.25	0.89
MgO	15.1	14.9	15.0	14.9	15.3	15.0	15.3	15.2	14.9	15.2	14.7	14.5	1.20
CaO	24.9	24.3	24.3	24.3	24.4	24.4	24.4	24.2	24.5	24.1	23.9	23.7	29.9
Na ₂ O	0.09	0.12	0.13	0.08	0.05	0.07	0.07	0.12	0.09	0.10	0.13	0.26	0.00
K ₂ O	0.11	0.64	0.64	0.59	0.47	0.38	0.34	0.30	0.34	0.42	0.54	0.35	0.01
Сумма	100.7	100.2	100.5	100.1	100.5	99.7	99.8	99.2	99.4	99.5	99.8	100.1	99.1
Т(1), С	962	1034	1035	1040	1018	1002	975	974	990	998	1064	1059	
Р(1), ГПа	4.7	7.3	7.2	6.9	6.4	5.8	5.8	5.5	5.8	6.3	6.8	6.0	
Т(2), С	826	800	972	977	957	942	918	917	932	939	997	992	
Р(2), ГПа	4.2	7.2	5.8	5.5	5.0	4.5	4.5	4.2	4.4	4.9	5.4	4.6	
Т(КН), С	925	984	985	992	973	959	934	934	949	954	1014	1012	
Р(КН), ГПа	3.9	6.1	6.1	5.8	5.3	4.9	4.8	4.6	4.8	5.3	5.7	5.0	
Т(Н), С	925	1058	1056	1053	1022	995	970	964	984	1002	1074	1050	
Р(Н), ГПа	4.3	7.8	7.7	7.2	6.4	5.7	5.7	5.3	5.6	6.3	7.0	5.8	

(4.3 до 5.2 ГПа), рассчитанными для составов того же порфиробласта клинопироксена с включением граната с использованием термометра (Ravna, 2000) и барометра (Сафонов и др., 2005). Оценки приведены в табл. 5.2.

5.2. Анализ моделей образования калиевого клинопироксена

Полученные данные позволяют предложить две альтернативных модели образования калиевого клинопироксена. Первая модель предполагает, что клинопироксен с прогрессивной зональностью по калию формировался, в период роста давлений и температуры (начальные условия этого этапа оцениваются в $P = 5.5$ ГПа, $T = 870$ °C). На пике метаморфических условий ($T = 950-1100$ °C, $P = 7.6$ ГПа) достигалось максимальное содержание калия, после чего, на стадии ретроградного метаморфизма происходило образование клинопироксена с регрессивной зональностью по калию. Согласно второй модели включения клинопироксена с различными типами зональности по калию формировались в условиях переменной активности калия в породообразующем флюиде/расплаве на пике метаморфических условий ($T = 950-1000$ °C, $P > 5.0$ ГПа).

5.2.1. Кристаллизация калиевого клинопироксена из расплава с переменной активностью калия на пике метаморфических событий

Данная модель предполагает вариации активности калия в расплаве во время кристаллизации клинопироксена на пике метаморфизма сверхвысоких давлений. Соответственно, прогрессивная зональность в клинопироксене образовалась в результате роста активности калия в расплаве, а ретроградная зональность в результате снижения активности калия в расплаве. Рост активности калия в расплаве может объясняться реакцией между карбонатами и насыщенным водой гранитным расплавом, появившемся в результате плавления гнейсов (Korsakov and Hermann, 2006), либо фракционной кристаллизацией граната и клинопироксена из расплава.

Таблица 5.2. Химические составы порфировобласта клинопироксена, сосуществующего с ним фенгита и граната (Обр. K98-4). P(RT,T=800) и P(RT,T=1100) - давления посчитанные с применением барометра (Krogh Ravna and Terry, 2004) для температур 800 °C и 1100 °C, соответственно. T(S+R) и P(S+R) - температуры и давления оцененные с привлечением термометра (Ravna, 2000) и барометра (Сафонов и др., 2005).

	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Grt	Phe
SiO ₂	53.5	53.6	53.5	53.6	53.9	38.6	48.2
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.93
Al ₂ O ₃	1.00	0.85	0.83	0.79	0.79	19.7	28.6
FeO	4.27	4.13	4.27	4.19	4.26	7.4	1.38
MnO	0.00	0.15	0.21	0.00	0.00	0.81	0.00
MgO	15.3	15.6	15.6	15.5	15.4	2.02	3.45
CaO	25.1	25.0	25.1	25.1	25.2	29.7	0.18
Na ₂ O	0.23	0.19	0.23	0.18	0.23	0.00	0.00
K ₂ O	0.13	0.20	0.20	0.14	0.14	0.00	10.6
Сумма	99.5	99.6	99.9	99.5	99.9	99.1	93.3
Si	1.98	1.98	1.97	1.98	1.98	2.99	3.51
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
Al	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	1.79	2.08
Fe ²⁺	0.11	0.10	0.09	0.11	0.11	0.26	0.05
Fe ³⁺	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.22	0.00
Mn	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00
Mg	0.85	0.86	0.85	0.85	0.85	0.23	0.25
Ca	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	2.46	0.06
Na	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.99
Сумма	3.99	3.99	3.98	3.99	3.99	8.06	6.94
P(S+R)	4.6	5.1	5.2	4.5	4.3		
T(S+R)	1053	1044	1010	1038	1052		
P(RT,T=800)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		
P(RT,T=1100)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6		

Однако, отсутствие закономерного изменения состава полифазных включений от центра кристалла клинопироксена к периферии свидетельствует об относительно постоянной активности калия в расплаве. Так, модель образования калиевого клинопироксена из расплава с переменной активностью калия на пике метаморфических событий является менее вероятной.

5.2.2. Кристаллизация калиевого клинопироксена на прогрессивной стадии метаморфизма

Кристаллизация клинопироксена на прогрессивной стадии метаморфизма (в условиях роста температур и давлений) является альтернативной моделью, объясняющей образование К-Срх с прогрессивной зональностью по K_2O . В соответствии с этой моделью, рост клинопироксена происходил в несколько стадий, как показано на Рис. 5.2.

Во время прогрессивной стадии метаморфизма (этап 1) происходила кристаллизация клинопироксена с прогрессивной зональностью по калию (параметры начала прогрессивной стадии $P = 5.5$ ГПа, $T = 870$ °С). На пике метаморфизма сверхвысоких давлений ($T = 950-1000$ °С, $P \sim 7.6$ ГПа) достигалась наибольшая концентрация K_2O в пироксене. Последующее снижение давлений и температур (этап 2) привело к формированию пироксена с регрессивной зональностью по содержанию K_2O . Во время последующих стадий ретроградного метаморфизма происходил распад калиевого клинопироксена с образованием ламелей $KAlSi_3O_8$ (этап 3), формирование внешней низкомагнезиальной безкалиевой каймы пироксенов (этап 4) и образование низкотемпературных ассоциаций (Hermann et al., 2001). При этом, ранние этапы эксгумации пород Кокчетавского массива (от 1100 °С и 6-7 ГПа до 800 °С и 1 ГПа) характеризовался высокими скоростями эксгумации (6-15 см/г) и протекал от 0.5 до 2 млн. лет, что послужило причиной закалки высокobarических ассоциаций (Dobretsov and Shatsky, 2004; Sobolev et al., 2011; Добрецов и др., 2015; Соболев и др., 2015). Последующие этапы эксгумации (от 800 °С и 1 ГПа до 300 °С и 0.3 ГПа) происходили медлен-

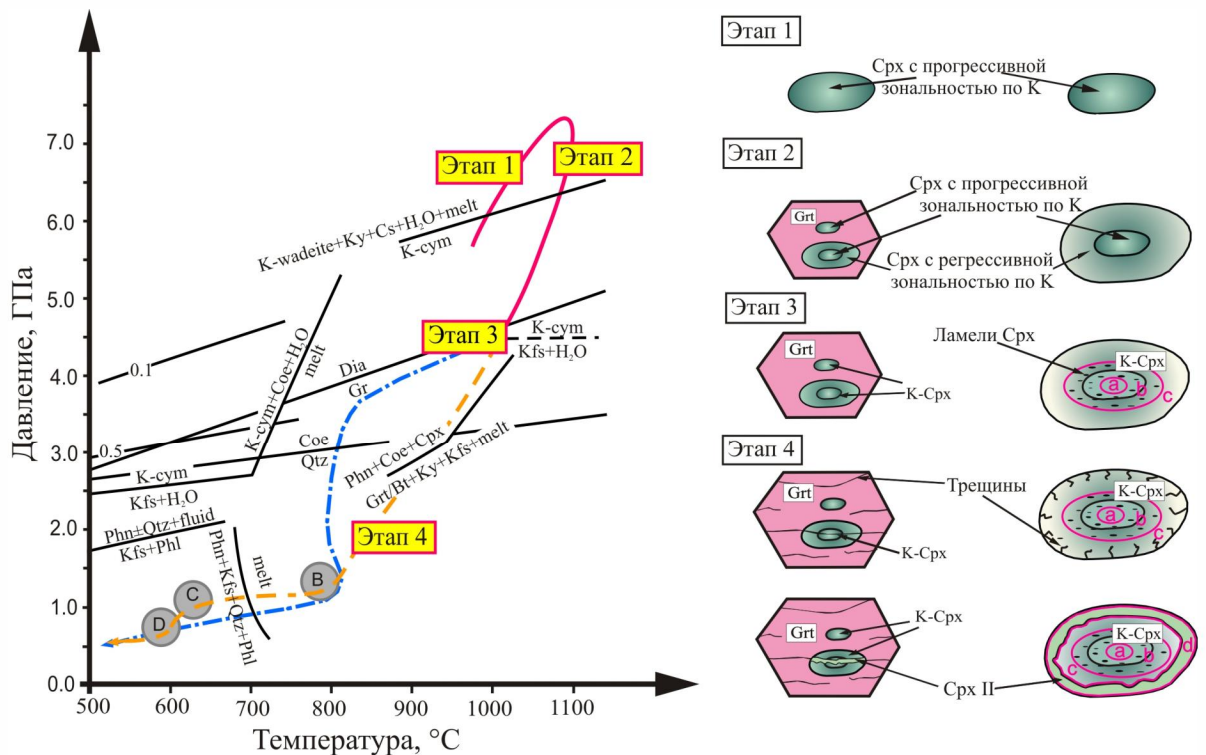


Рис. 5.2. Модель формирования различных генераций клинопироксена и РТ-эволюция карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива. Сплошная красная линия - РТ-тренд метаморфизма карбонатно-силикатных пород, реконструированный по данным изучения калийсодержащих клинопироксенов. Прерывистая желтая линия - регрессивная ветвь метаморфизма и этапы В, С, D по данным (Hermann et al., 2001). Синяя штрихпунктирная линия - ветвь регрессивного метаморфизма по данным (Dobretsov and Shatsky, 2004). Переход графит/алмаз - (Chatterjee, 1991) и кварц/коэсит - (Bohlen and Boettcher, 1982), переход коэсит/стишовит (Liu et al., 1996), $K\text{-cym} = Kfs + H_2O$ - (Davies and Harlow, 2002), $Kfs + Phl = Ph \pm Qz + H_2O$ - (Massonne, 1992), остальные линии заимствованы из работы (Hwang et al., 2004). Kfs - калиевый полевой шпат, Phl - флогопит, Ph - фенгит, m - расплав, St - стишовит, Coe - коэсит, Qz - кварц, Grt - гранат, K-cym - калиевый кимрит, H_2O - жидкая вода.

но, с многочисленными остановками и сопровождались метаморфизмом в амфиболитовой и зеленосланцевой фации (Соболев и др., 2015).

Итак, результаты исследования включений клинопироксена с прогрессивной зональностью по калию в гранатах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива позволяют сформулировать первое защищаемое положение:

В клинопироксенах из карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива зафиксирована прогрессивная зональность по содержанию K_2O . Кристаллизация клинопироксена с содержанием K_2O , изменяющимся от 0.3 мас.% в центре до 0.64 мас.% в краевой части ядер, началась при $T = 960\text{ }^{\circ}C$ и $P = 5.5\text{ ГПа}$ и продолжалось до $T = 1100\text{ }^{\circ}C$ и $P \sim 7.3\text{ ГПа}$. Формирование этого клинопироксена произошло на заключительном этапе прогрессивной стадии метаморфизма карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива.

5.3. Обзор экспериментальных данных, характеризующих состав и поля стабильности высокобарических фаз в условиях близких к пику метаморфизма

5.3.1. Стабильность майджоритового граната

Корсаков и Херманн (Korsakov and Hermann, 2006), а также Шацкий и др. (2006) оценивают условия пика метаморфизма Кумды-Кольского блока в $T = 1000\text{ }^{\circ}C$, $P = 4\text{--}6\text{ ГПа}$. В то же время, существует большое количество работ с более высокими оценками (Okamoto et al., 2000; Zhu and Ogasawara, 2002; Massonne, 2003; Dobrzhinetskaya et al., 2006; Mikhno and Korsakov, 2013). Находки ламелей коэсита в сфене указывают на то, что давление превышало 6 ГПа (Ogasawara et al., 2002), что хорошо согласуется с полученными нами оценками (6-7 ГПа и 1000 $^{\circ}C$). Зу и Огасавара (Zhu and Ogasawara, 2002) предполагали давления порядка 7.85 ГПа, однако их оценки оказались завышенными (Hermann, 2003). В работе (Shatsky

et al., 2005) отмечалось, что давления пика метаморфизма в Кокчетавских породах не должны были превышать 5 ГПа. Данное предположение было основано на экспериментальных исследованиях, в ходе которых гранат с майджоритовым компонентом в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива был получен при 5.7 ГПа и 1420 °С (Рис. 5.3).

Майджоритовый компонент в гранате наблюдался в экспериментах, проводившихся в диапазоне температур от 900 до 2350 °С и давлений от 5.6 до 26 ГПа. Несмотря на то, что предполагаемые условия пика метаморфизма пород Кокчетавского массива находятся в указанном диапазоне температур и давлений, майджоритовый гранат не был достоверно идентифицирован в этих породах. В работе (Zhu and Ogasawara, 2002) приводились данные о находках граната с майджоритовым миналом (3.02-3.04 ф.е. кремния) в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива. Однако, избыток кремния в гранате не превышал предела обнаружения рентгеноспектрального анализа, поэтому присутствие майджоритового минала в гранатах карбонатно-силикатных пород до сих пор является дискуссионным (Hermann, 2003). В последнее время появляется все больше экспериментов в ходе которых наблюдается гранат с майджоритовым компонентом при РТ-параметрах, приближающихся к пику метаморфизма Кокчетавских пород. Например, в работе (Enggist et al., 2012) удалось синтезировать гранат с содержанием кремния 3.13 ф.е. при 6 ГПа и 1250 °С. В работе (Баталева и др., 2015) майджоритовый гранат (3.10 ф.е. кремния) был получен в богатой железом системе при 1150 °С и $P = 6.3$ ГПа. Соответственно, отсутствие майджоритового минала в гранате может объясняться несколькими причинами: 1) Давления пика метаморфизма не достигали 5.7 ГПа (Shatsky et al., 2005); 2) Температуры пика метаморфизма были недостаточно высоки. Образование майджоритового минала при температурах порядка 1000-1100 °С происходит при давлении > 8 ГПа (Рис. 5.3); 3) Особенности состава системы, а именно, обедненность карбонатно-силикатных пород Na и SiO₂.

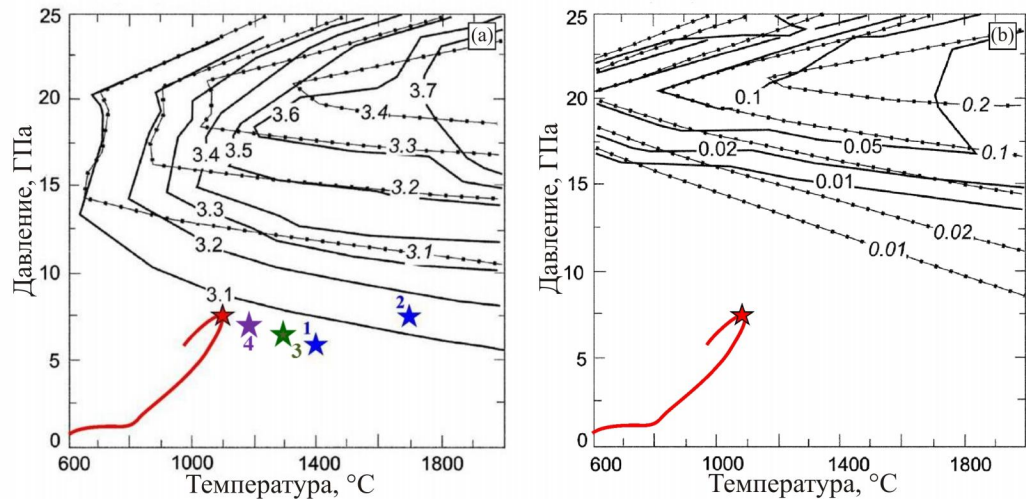


Рис. 5.3. Сопоставление РТ-параметров образования карбонатно-силикатных пород с данными о майджоритовых гранатах в различных системах. Красной линией обозначен РТ-путь для блока Кумды-Коль (Mikhno and Korsakov, 2013), нанесенный на диаграммы с изоплетами для а) Si и б) Na в майджоритовых гранатах характерных для перидотитовых (сплошная линия) и эклогитовых (пунктирная линия) парагенезисов (Collerson et al., 2010). Звездочки синего цвета 1 и 2 соответствуют РТ-параметрам экспериментов (Shatsky et al., 2005), звездочка зеленого цвета - РТ-параметрам экспериментов (Enggist et al., 2012), звездочка фиолетового цвета - РТ-параметрам экспериментов (Баталева и др., 2015).

5.3.2. Формирование и стабильность калиевого кимрита

Несмотря на то, что калиевый кимрит стабилен в условиях метаморфизма сверхвысоких давлений, он никогда прежде не был выявлен в природных образцах. Согласно имеющимся на сегодняшний день экспериментальным данным, калиевый кимрит стабилен от 2.5 ГПа при 400 °C до 9 ГПа и 1200 °C (Massonne, 1991; Fasshauer et al., 1997; Thompson et al., 1998; Harlow and Davies, 2004). Реконструированный РТ-путь карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (Hermann et al., 2001; Dobretsov and Shatsky, 2004; Shatsky et al., 1995; Korsakov and Hermann, 2006; Mikhno and Korsakov, 2013) перекрывается полем стабильности калиевого кимрита в области высоких температур, т.е. от 800 °C до 1100 °C. Следовательно, кристаллизация данной фазы происходит при давлениях, превышающих 4.5 ГПа. Харлоу и Дэвисом (Harlow and Davies, 2004) было показано, что калиевый кимрит может существовать в данной РТ-области только если количество воды в системе приблизительно эквимолярно количеству KAlSi_3O_8 . Таким образом, калиевый кимрит мог кристаллизоваться из захваченного расплава, в котором H_2O эквимолярно KAlSi_3O_8 . Согласно исследованиям (Mosenfelder et al., 2005), высокие скорости эксгумации и отсутствие воды в системе необходимо для сохранения индикаторов УНР-метаморфизма. Однако, находки калиевого кимрита в качестве дочерней фазы полифазных силикатных включений сосуществующих с флюидными включениями свидетельствуют о высокой активности воды до или на пике метаморфизма. Таким образом, сохранение калиевого кимрита в водонасыщенных условиях требует еще более высоких скоростей эксгумации.

5.3.3. Генезис кокчетавита из полифазных включений в порфиروбластиах клинопироксена карбонатно-силикатных пород

Томсоном с соавторами (Thompson et al., 1998) была диагностирована гексагональная модификация KAlSi_3O_8 как продукт дегидратации калиевого кимрита при 300 °C и атмосферном давлении. Хвангом с со-

авторами (Hwang et al., 2004) была впервые идентифицирована гексагональная модификация KAlSi_3O_8 в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива, которой было присвоено название "кокчетавит". Этими авторами было предложено три модели формирования кокчетавита: (1) формирование кокчетавита в результате распада богатых калием минералов во время декомпрессии, (2) неравновесная кристаллизация кокчетавита во время эксгумации, (3) дегидратация предшествующего калиевого кимрита. Изменение клинопироксена-хозяина вокруг полифазных включений (Рис. 4.6) противоречит модели формирования включений в результате распада калийсодержащего клинопироксена на этапе декомпрессии. Более того, несмотря на детальные экспериментальные исследования система $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ (Seki and Kennedy, 1964; Fasshauer et al., 1997; Thompson et al., 1998; Massonne, 1995; Davies and Harlow, 2002; Harlow and Davies, 2004; Kanzaki et al., 2012), а также поля стабильности кокчетавита до сих пор не было найдено подтверждения возможности метастабильной кристаллизации кокчетавита/калиевого кимрита. Это может объясняться тем, что плотность кокчетавита на 4% меньше, чем плотность санидина (Hwang et al., 2004; Ferguson et al., 1991), что делает сомнительной метастабильную кристаллизацию кокчетавита при высоких давлениях, в поле стабильности санидина. С другой стороны, модель формирования калиевого кимрита путем дегидратации калиевого кимрита может подтверждаться совместным нахождением калиевого кимрита и кокчетавита в качестве дочерних фаз полифазных включений, а также экспериментами по закалке калиевого кимрита (Thompson et al., 1998; Kanzaki et al., 2012). Однако, параметры перехода калиевый кимрит $\rightarrow$ кокчетавит не ясны и требуют дальнейших экспериментальных исследований.

Приведенные выше факты позволяют сформулировать второе защищаемое положение:

В составе продуктов раскристаллизации расплавных включений в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатной породы Кокче-

тавского массива был обнаружен калиевый кимрит ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в одной ассоциации с кокчетавитом (KAlSi_3O_8). Сосуществование калиевого кимрита и кокчетавита в полифазных включениях указывает на то, что формирование кокчетавита во включениях происходило путем дегидратации калиевого кимрита при $P < 4.5$ ГПа.

5.3.4. Образование ламелей кокчетавита в клинопироксене

Несмотря на большое количество исследований, посвященных продуктам реакции распада клинопироксена в известково-силикатных породах (Перчук и др., 1996; Ogasawara et al., 2002; Zhu, 2003; Dobrzhinetskaya et al., 2009), РТ-параметры выпадения ламелей на сегодняшний день остаются неизвестными. Хвангом с соавторами (Hwang et al., 2013) идентифицирован не только калиевый полевой шпат, но и кокчетавит в качестве фаз ламелей в клинопироксене и предлагал две модели образования ламелей: (1) реакция распада калийсодержащего клинопироксена и (2) кристаллизация из расплавов, просачивающихся в минералы карбонатно-силикатных пород во время эксгумации. Если предположить, что кристаллизация кокчетавита происходила путем дегидратации калиевого кимрита, то сосуществование ламелей калиевого полевого шпата и кокчетавита свидетельствует о том, что РТ-параметры формирования ламелей находятся как в поле устойчивости калиевого кимрита, так и в поле устойчивости калиевого полевого шпата.

Линия реакции $\text{Fsp} + \text{H}_2\text{O} = \text{K-сум}$, предложенная в работе (Davies and Harlow, 2002) разделяет поля стабильности калиевого полевого шпата и калиевого кимрита в области температур от 950 до 1100 °С. Точка пересечения этой линии с РТ-путем для Кокчетавских пород Кумды-Кольского блока имеет координаты 4.5 ГПа по оси давлений и 1000 °С по оси температур (Рис.5.2). Соответственно, наиболее вероятно, распад клинопироксена и формирование ламелей начинался при давлениях выше 4.5 ГПа в поле стабильности калиевого кимрита и продолжался при давлениях ниже 4.5

ГПа в поле стабильности калиевого полевого шпата.

5.4. Реконструкция агрегатного состояния минералообразующих сред на пике метаморфизма пород Кокчетавского массива

На сегодняшний день существует большое количество несогласующихся между собой данных о составах расплавов/флюидов, существовавших на высокобарическом этапе в породах Кокчетавского массива (Korsakov and Hermann, 2006; Hwang et al., 2005, 2006; Frezzotti and Ferrando, 2007; Mikhno and Korsakov, 2013; Dobrzhinetskaya, 2012; Zheng, 2012; Hermann et al., 2013), что свидетельствует не столько о высокой гетерогенности минералообразующей среды в метаморфических породах при сверхвысоких давлениях (Табл.4.4), сколько о недостаточности экспериментальных данных по фазовым состояниям систем различного состава.

В работе (Korsakov and Hermann, 2006) было показано, что полифазные включения силикатного состава, а также сосуществующие с ними включения карбонатного состава в карбонатно-силикатных породах являются включениями раскристаллизованного расплава. В работе (Шацкий и др., 2006) полифазные включения карбонатных минералов также интерпретировались как раскристаллизованный расплав. Экспериментальные исследования Перчука с соавторами (2009) подтвердили предположение Корсакова и Херманна (Korsakov and Hermann, 2006), а также продемонстрировали, что минералы полифазных включений не стабильны в условиях пика метаморфизма Кокчетавских пород и полифазные включения являются расплавными.

Находки включений силикатного и карбонатного состава, а также флюидных включений в одной ростовой зоне клинопироксена указывают на то, что в условиях, близких к пику метаморфизма, в карбонатно-силикатных средах существовали флюид, силикатный и карбонатитовый расплавы (Рис. 4.13, Табл. 4.4). Сосуществование несмешивающихся флюи-

да и силикатного расплава в карбонатно-силикатной системе указывают на то, что даже РТ-параметры пика метаморфизма были ниже второй критической точки для карбонатно-силикатной системы. Присутствие лёллингита в минеральной ассоциации полифазных включений силикатного расплава может объясняться наличием в минералообразующей среде некоторой сульфидно-арсенидной составляющей.

Составы силикатных расплавов, реконструированные для разных образцов карбонатно-силикатных пород, сильно варьируют по содержанию калия и кальция (Табл.4.4). При этом не отмечается корреляции между содержанием калия и кальция в этих расплавах. Различия в концентрациях калия объясняются несколькими этапами плавления метапелитов, сегрегации и миграции расплава в карбонатные прослои (Stepanov et al., 2014). Первые выплавки могли быть обогащены К и способствовать формированию карбонатно-силикатных пород с К-Срх. Вариации в содержании кальция в составе силикатного расплава и наличие/отсутствие включений карбонатитового расплава объясняются различным вкладом карбонатной составляющей и гранитного расплава в процесс формирования разных типов карбонатно-силикатных пород. Сосуществование включений силикатного расплава, содержащих калиевый кимрит, с включениями карбонатитового расплава свидетельствуют о том, что карбонатитовый и силикатный расплав имеют поле несмешиваемости в области давлений порядка 4.5-7 ГПа и температур 950-1100 °С (Рис.5.4). Согласно нашим оценкам, в карбонатитовом расплаве может быть растворено порядка 18% SiO_2 , а содержание CaCO_3 в сосуществующем силикатном расплаве может достигать 4,5 об.%, однако вопрос о полной смешиваемости карбонатитового и силикатного расплавов в этих породах остается открытым.

Согласно экспериментальным данным, плавление в системе CaCO_3 - MgCO_3 в диапазоне давлений 3-6 ГПа возможно при температурах не ниже 1250 °С (Irving and Wyllie, 1975; Buob et al., 2006), тогда как температура пика метаморфизма для Кокчетавского массива не превышала 1100 °С.

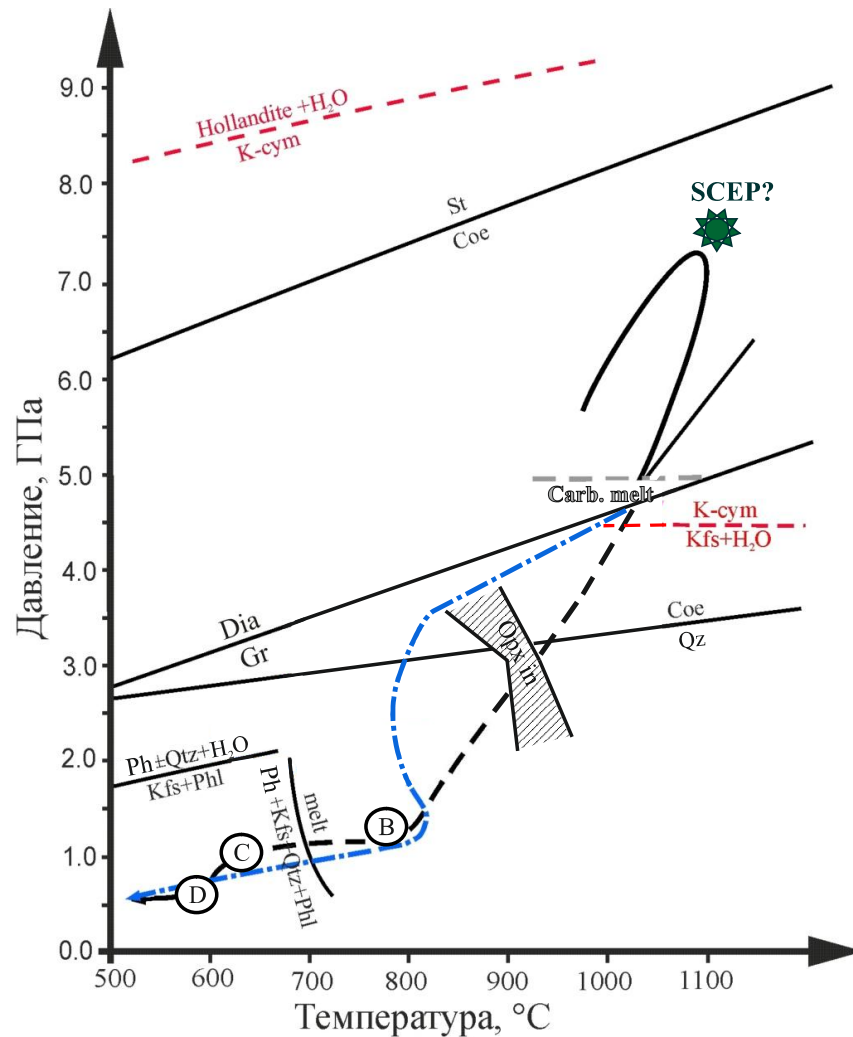


Рис. 5.4. РТ-тренд для Кумды-Кольского блока: сплошная черная линия - РТ-тренд метаморфизма карбонатно-силикатных пород, реконструированный по данным изучения калийсодержащих клинопироксенов, прерывистая черная линия - по данным (Hermann et al., 2001), синяя штрихпунктирная линия - по данным (Dobretsov and Shatsky, 2004), серая пунктирная линия - линия появления карбонатитового расплава. Зеленой звездочкой обозначено возможное положение второй критической точки для карбонатно-силикатной системы (Mikhno and Korsakov, 2013). Переход графит/алмаз - (Chatterjee, 1991) и кварц/коэсит - (Bohlen and Boettcher, 1982), переход коэсит/стишовит (Liu et al., 1996), линия разложения калиевого кимрита $K\text{-cym} = H_2O + \text{Hollandite}$ - (Yong et al., 2006), $K\text{-cym} = Kfs + H_2O$ - (Davies and Harlow, 2002), $Ph + Kfs + Qtz + Phl = \text{melt}$ - (Chatterjee, 1991), $Kfs + Phl = Ph \pm Qtz + H_2O$ - (Massonne, 1992), поле стабильности ортопироксена - (Hermann and Green, 2001). стадии метаморфизма В, С, D - (Hermann et al., 2001). Kfs - калиевый полевой шпат, Phl - флогопит, Ph - фенгит, m - расплав, St - стишовит, Coe - коэсит, Qtz - кварц, Grt - гранат, K-cym - калиевый кимрит, H_2O - жидкая вода, carb. melt - карбонатитовый расплав.

В работе (Korsakov and Hermann, 2006) предполагалось, что образование карбонатитового расплава происходит в результате реакции водонасыщенного гранитного расплава с карбонатными прослоями (доломит + водонасыщенный гранитный расплав = гранат + клинопироксен + карбонатитовый расплав $\pm$ алмаз $\pm$ остаточный силикатный расплав). Однако, согласно полученным в настоящей работе данным, включения карбонатного состава сосуществуют с включениями силикатного состава и флюидными включениями. Соответственно, плавление карбонатов, наиболее вероятно, было вызвано наличием в системе свободной флюидной фазы, что подтверждается недавними экспериментальными исследованиями (Thomsen and Schmidt, 2008; Poli, 2012). Также, плавление карбонатов могло быть вызвано миграцией калия из гранитного расплава в карбонаты с последующим понижением температур солидуса карбонатных пород (Cooper et al., 1975; Litasov et al., 2013).

Состав расплава, реконструированный по вторичным включениям в трещине, является карбонатитовым (содержание SiO_2 достигает 18 мас.%). Однако, для кристаллизации калиевого клинопироксена в зоне залеченной трещины необходимо наличие высококалиевого силикатного расплава. В связи с этим мы предполагаем, что калиевый клинопироксен кристаллизовался в присутствии карбонатитового и силикатного расплава.

Вместе с тем, практически невозможно получить корректную оценку степени плавления карбонатов, также как и масштабов миграции карбонатных расплавов по причине того, что количественные соотношения карбонатных и силикатных включений могут не отражать соотношения карбонатитового и силикатного расплавов. Более того, часть карбонатов, находящихся в интерстициях между гранатом и клинопироксеном, могла кристаллизоваться из карбонатитового расплава, тогда как другая часть оставалась твердой фазой в равновесии с расплавом.

Находки сульфидов в доломитсодержащей зоне образца G0 и в образце Gak100, окруженные каймой из клинопироксен-шпинелевого симплекти-

та, свидетельствуют о том, что сульфиды существовали в условиях гранулитовой фации при давлениях выше 1.8 ГПа и температурах порядка 900 °С (Соболев и др., 2006).

Более высокие РТ-параметры образования предполагаются для включений сульфидов, сосуществующих с полифазными включениями силикатного состава в центральных частях порфиробластов клинопироксена с ламелями (обр. КKD-59-14). Полифазные силикатные включения интерпретируются как включения силикатного расплава (Korsakov and Hermann, 2006). Согласно экспериментальным работам в условиях высоких температур и давлений ($T \geq 1100$ °С, $P \sim 7$ ГПа) сульфиды не растворяются в силикатном расплаве и присутствуют в системе в виде сульфидного расплава (Pal'yanov et al., 2007; Shushkanova and Litvin, 2008). Порфиробласты калиевого пироксена с ламелями кристаллизовались в условиях близких к пику метаморфизма (1000-1100 °С и 6-7 ГПа). Следовательно, сульфиды, захваченные калиевым клинопироксеном, должны были присутствовать в системе в виде сульфидного расплава (Рис. 5.5). Сосуществование включений сульфидов и полифазных силикатных включений в одной ростовой зоне калиевого клинопироксена свидетельствует о том, что несмешивающиеся сульфидный и силикатный расплавы сосуществовали в условиях близких к пику метаморфизма (6-7 ГПа, 1000-1100 °С). Полученные данные подтверждаются результатами экспериментов (Pal'yanov et al., 2007; Shushkanova and Litvin, 2008).

Приведенные выше факты позволяют сформулировать третье защищаемое положение:

Находки включений пирротина, пирита и халькопирита в центральных зонах порфиробластов граната и калийсодержащего клинопироксена с ненарушенными ламелями калиевого полевого шпата указывают на то, что сульфидные минералы являются равноправными членами высокobarических ассоциаций в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива в условиях близких к пику метаморфизма.

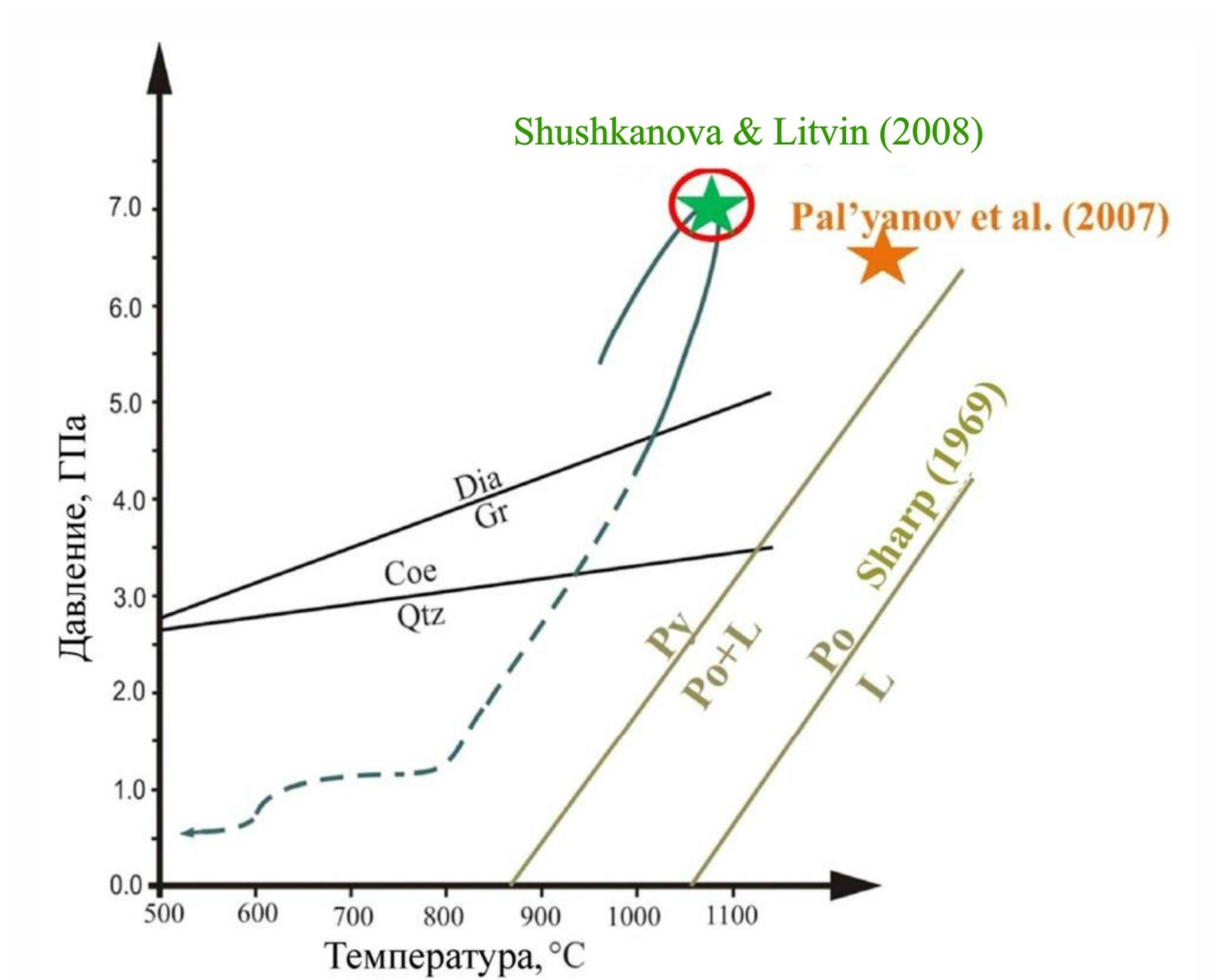


Рис. 5.5. Сопоставление P-T-пути карбонатно-силикатных пород и экспериментальных данных по плавлению сульфидов. Синей линией обозначен P-T-тренд метаморфизма карбонатно-силикатных пород (Mikhno and Korsakov, 2013). Переход графит/алмаз - (Chatterjee, 1991) и кварц/коэсит - (Bohlen and Boettcher, 1982). Звездочками обозначены параметры экспериментов (Pal'yanov et al., 2007; Shushkanova and Litvin, 2008). Py - пирит, Po - пирротин, L - сульфидный расплав, Coe - коэсит, Qtz - кварц, Gr - графит, Dia - алмаз.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

1) Находки калиевого клинопироксена с прогрессивной зональностью позволили реконструировать заключительную стадию прогрессивного этапа метаморфизма, а также исключить гипотезу мантийного образования карбонатно-силикатных пород. Пик метаморфизма для них оценивается в $T = 1000-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \sim 6-7\text{ ГПа}$.

2) Сосуществование флюидных, полифазных силикатных и карбонатных включений в одной ростовой зоне порфиробластов граната и клинопироксена свидетельствует о том, что кристаллизация этих минералов происходила в присутствии силикатного и карбонатитового расплавов и преимущественно водного флюида.

3) Находки реликтов калиевого кимрита ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в породах сверхвысоких давлений свидетельствует об очень высоких скоростях эксгумации.

4) Присутствие К-кимрита с кокчетавитом в качестве дочерних фаз расплавных включений, наряду с экспериментальными данными по прокаливанию К-кимрита, свидетельствует о том, что кокчетавит образуется путем дегидратации К-кимрита.

5) Находки сульфидных включений совместно с полифазными силикатными включениями в центральной зоне порфиробласта калийсодержащего клинопироксена указывают на то, что сульфиды присутствовали в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива в условиях близких к пику метаморфизма. Наличие признаков декрипитации сульфидных включений, наряду с экспериментальными данными, свидетельствует о существовании несмешивающихся сульфидного и силикатного расплавов в

условиях близких к пику метаморфизма (6-7 ГПа, 1000-1100 °С).

Литература

- Роль Fe^0 -содержащих пород в образовании Fe^{3+} -карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при мантийных Р-Т параметрах / Ю. В. Баталева, Ю. Н. Пальянов, А. Г. Сокол и др. // *Геология и геофизика*. — 2015. — № 1-2. — С. 188–203.
- Структурное положение, состав и геодинамическая природа алмазонасных метаморфических пород Кокчетавской субдукционно-коллизийной зоны Центрально-Азиатского складчатого комплекса (Северный Казахстан) / М. М. Буслов, Л. Н. Добрецов, Г. М. Вовна, В. И. Киселев // *Геология и геофизика*. — 2015. — Т. 56, № 1-2. — С. 89–109.
- Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов / Л. Н. Добрецов, И. Ю. Кулаков, К. Д. Литасов, Е. В. Кукарина // *Геология и геофизика*. — 2015. — Т. 56, № 1-2. — С. 21–55.
- Добрецов Н. Л. Эволюция структур Урала, Казахстана, Тянь-Шаня и алтае-Саянской области в Урало-монгольском Складчатом Поясе (Палеоазиатский океан) // *Геология и Геофизика*. — 2003. — Т. 44. — С. 5–26.
- Венд-раннеордовикская геодинамическая эволюция и модель эксгумации пород сверхвысоких и высоких давлений Кокчетавской субдукционно-коллизийной зоны / Н. Л. Добрецов, М. М. Буслов, Ф. И. Жимулев и др. // *Геология и геофизика*. — 2006. — Т. 47, № 4. — С. 428–444.
- Фации метаморфизма. Т.4. Фации метаморфизма высоких давлений / Н. Л. Добрецов, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, В. В. Хлестов. — Москва: Недра, 1974.
- Добрецов Н. Л., Тениссен К., Смирнова Л. В. Структура и геодинамическая эволюция алмазосодержащих метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) // *Геология и геофизика*. — 1998. — Т. 39. — С. 1645–1666.
- Коренная и россыпная алмазонасность Северного Казахстана. / Т. Е. Екимова, Л. А. Лаврова, Е. Д. Надеждина, М. А. Петрова. — ЦНГИРИ, 1992. — С. 186.
- Корсаков А. В. Особенности минералообразования при метаморфизме сверхвысоких давлений. / Диссертация на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук. Корсаков Андрей Викторович. Новосибирск. — 2011. — С. 367.
- Флюидные включения в породообразующих минералах метаморфических пород сверхвысоких давлений (Кокчетавский массив, Северный Казахстан) / А. В. Корсаков, А. В. Головин, Т. Дининг, Я. Топорски // *Доклады Академии Наук*. — 2011. — Р. в печати.
- Реакционные структуры в клиноцоизитовых гнейсах / А. В. Корсаков, К. Тениссен, О. А. Козьменко, Ю. И. Овчинников // *Геология и геофизика*. — 2006. — Т. 47, № 4. — С. 499–512.
- Турмалин, как $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронометр на примере метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) / А. В. Корсаков, А. В. Травин, Д. С. Юдин, Х. Р. Маршал // *Доклады Академии Наук*. — 2009. — Т. 424, № 4. — С. 531–533.
- Минералы-спутники алмаза в метаморфических породах. / Л. Д. Лаврова, В. А. Печников, М. А. Петрова, Т. Е. Екимова // *Доклады Академии Наук*. — 1995. — Т. 343, № 2. — С. 220–224.
- Геология Барчинской алмазонасной площади / Л. Д. Лаврова, В. А. Печников, М. А. Петрова, А. А. Заячковский // *Отечественная геология*. — 1996. — № 12. — С. 20–27.
- Новый генетический тип алмазных месторождений / Л. Д. Лаврова, В. А. Печников, А. М. Плешаков и др. — Москва: Научный мир, 1999. — С. 228.
- Летников Ф. А. Образование алмазов в глубинных тектонических зонах // *Доклады Академии Наук СССР*. — 1983. — Т. 271, № 2. — С. 433–435.

- Михно А. О., Корсаков А. В. Прогрессивная зональность по K_2O в клинопироксене ультравысокобарических гранат-клинопироксеновых пород месторождения Кумды-Коль (Кокчетавский массив, Северный Казахстан // *Доклады Академии Наук*. — 2011. — Т. 447, № 5. — С. 552–556.
- Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам кокчетавского массива / А. Л. Перчук, В. В. Давыдова, М. Бурхард и др. // *Геология и геофизика*. — 2009. — Т. 50, № 12. — С. 1487–1505.
- Перчук А. Л., Япаскурт В. О., Подлесский С. К. Условия формирования и динамика подъема эклогитов Кокчетавского массива (район горы Сулу-Тюбе) // *Геохимия*. — 1998. — Т. 10. — С. 979–988.
- Реликты калиевых пироксенов из безалмазных гранат-пироксеновых пород Кокчетавского массива / Л. Л. Перчук, Н. В. Соболев, В. С. Шацкий, В. О. Япаскурт // *Доклады Академии Наук*. — 1996. — Т. 348, № 6. — С. 790–795.
- Перчук Л. Л., Япаскурт В. О. Глубинные ультракалиевые жидкости // *Геология и геофизика*. — 1998. — Т. 39, № 12. — С. 1756–1765.
- Печников В. А., Бобров В. А., Поджуйко Ю. А. Изотопный состав алмаза и сопутствующего графита из метаморфических пород Северного Казахстана // *Геохимия*. — 1993. — № 1. — С. 150–154.
- Ревертато В. В., Селятицкий А. Ю. Оливин-гранатовые, оливин-шпинелевые и ортопироксеновые метаморфические породы Кокчетавского массива, Северный Казахстан. // *Петрология*. — 2005. — Т. 13, № 6. — С. 564–591.
- Розен О. М. Стратиграфия и радиогеохронология Кокчетавского массива. // Стратиграфия докембрия Казахстана и Тянь-Шаня. — М. МГУ изд. — 1971. — С. 75–84.
- Розен О. М., Богоявленская И. А. Геологическая карта и объяснительная записка к листу N-40 XXVIII. — М. Госгеолтехиздат, 1962. — С. 45.
- Рябчиков И. Д., Ганеев И. И. Изоморфное вхождение калия в моноклинные пироксены при высоких давлениях // *Геохимия*. — 1990. — Т. 1. — С. 3–12.
- Сафонов О. Г., Перчук Л. Л., Литвин Ю. А. Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // *Геология и геофизика*. — 2005. — Т. 46, № 12. — С. 1318–1334.
- Ситникова Е. С., Шацкий В. С. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов в метаморфических породах Кокчетавского массива по результатам ИК-Фурье спектроскопии // *Геология и геофизика*. — 2009. — Т. 50, № 10. — С. 1095–1103.
- Соболев В. С., Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // *Доклады Академии Наук СССР*. — 1972. — Т. 207. — С. 164–167.
- Ассоциация оливин - гранат - хромдиопсид из якутского алмаза / Н. В. Соболев, З. В. Бартошинский, Э. С. Ефимова и др. // *Доклады Академии Наук СССР*. — 1970. — Т. 192, № 6. — С. 1349–1352.
- Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода. / Н. В. Соболев, Н. Л. Добрецов, Э. Отани и др. // *Геология и геофизика*. — 2015. — Т. 56, № 1-2. — С. 5–20.
- Соболев Н. В., Шертл Г., Нойзер Р. Д. Особенности состава и парагенезиса гранатов ультравысокобарических известково-силикатных метаморфических пород Кокчетавского массива // *Геология и геофизика*. — 2006. — Т. 47, № 4. — С. 521–531.
- Возраст метаморфизма алмазоносных пород: U-Pb SHRIMP изотопное датирование цирконов Кокчетавского массива / Д. Херманн, Д. Рубатто, А. В. Корсаков, В. С. Шацкий // *Геология и геофизика*. — 2006. — Т. 47, № 4. — С. 513–520.
- Шацкий В. С., Рагозин А. Л., Соболев Н. В. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // *Геология и геофизика*. — 2006. — Т. 47, № 1. — С. 105–118.
- Becker H., Altherr R. Evidence from ultra-high-pressure marbles for recycling of sediments into the mantle // *Nature*. — 1992. — Vol. 358. — Pp. 745–748.

- Ultrapotassic clinopyroxene from the Kumdy-Kol microdiamond mine, Kokchetav Complex, Kazakhstan: Occurrence, composition and crystal-chemical characterization / L. Bindi, O. Safonov, V. O. Yapaskurt et al. // *American Mineralogist*. — 2003. — Vol. 88. — Pp. 464–468.
- Bohlen S. R., Boettcher A. L. The quartz-coesite transformation: A pressure determination and the effects of other components // *Journal of Geophysical Research*. — 1982. — Vol. 87. — Pp. 7073–7078.
- Experiments on CaCO_3 - MgCO_3 solid solutions at high pressure and temperature / A. Buob, R. W. Luth, M. W. Schmidt, P. Ulmer // *American Mineralogist*. — 2006. — Vol. 91. — Pp. 435–440.
- The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study / P. Cartigny, K. De Corte, V. S. Shatsky et al. // *Chemical Geology*. — 2001. — Vol. 176, no. 1-4. — Pp. 265–281.
- Chatterjee N. D. Applied Mineralogical Thermodynamics. — Berlin: SpringerVerlag, 1991.
- Chopin C., Sobolev N. V. Principal mineralogical indicators of ultra high pressure in crustal rocks // Ultrahigh pressure metamorphism / Ed. by R. G. Coleman, X. Wang. — Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- Zircon response to diamond pressure metamorphism in the Kokchetav massif, USSR / J. Claoue-Long, N. Sobolev, V. Shatsky, A. Sobolev // *Geology*. — 1991. — Pp. 710–713.
- Majoritic garnet: A new approach to pressure estimation of shock events in meteorites and the encapsulation of sub-lithospheric inclusions in diamond / K. D. Collerson, Q. Williams, B. S. Kamber et al. // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. — 2010. — Vol. 74, no. 20. — Pp. 5939–5957.
- Cooper A. F., Gittins J., Tuttle O. F. The system Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Ca_2CO_3 at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis // *American Journal of Science*. — 1975. — Vol. 275. — Pp. 534–560.
- Davies R., Harlow G. E. The high pressure stability of K-cymrite and phases in the system Or- H_2O // *EOS. Transactions of the American Geophysical Union*. — 2002. — Vol. 83, no. 47. — Pp. V72B–1308.
- Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan / K. De Corte, P. Cartigny, V. Shatsky et al. // *Geochimica and Spectrochimica Acta*. — 1998. — Vol. 62, no. 23-24. — Pp. 3765–3773.
- Dobretsov N. L., Shatsky V. S. Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // *Lithos*. — 2004. — Vol. 78, no. 3. — Pp. 307–318.
- Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav complex, northern Kazakhstan — the geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt / N. L. Dobretsov, N. V. Sobolev, V. S. Shatsky et al. // *Island Arc*. — 1995. — Vol. 4. — Pp. 267–279.
- Dobrzhinetskaya L. F. Microdiamonds - Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review // *Gondwana Research*. — 2012. — Vol. 21, no. 1. — Pp. 207–223.
- Geology and structure of diamond-bearing rocks of the Kokchetav massif (Kazakhstan) / L. F. Dobrzhinetskaya, T. V. Braun, G. G. Sheshkel, Y. A. Podkuiko // *Tectonophysics*. — 1994. — Vol. 233, no. 3-4. — Pp. 293–313.
- Silica precipitates in omphacite from eclogite at Alpe Arami, Switzerland: evidence of deep subduction / L. F. Dobrzhinetskaya, R. Schwienehage, H. Massonne, H. W. Green // *Journal of Metamorphic Geology*. — 2002. — Vol. 20. — Pp. 481–492.
- Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Green H. W. Direct observation and analysis of a trapped COH fluid growth medium in metamorphic diamond // *Terra Nova*. — 2005. — Vol. 17. — Pp. 472–477.
- Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Green H. W. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2006. — Vol. 243. — Pp. 85–93.
- Phlogopite and quartz lamellae in diamond-bearing diopside from marbles of the Kokchetav massif, Kazakhstan: exsolution or replacement reaction? / L. F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, D. Rhede et al. // *Journal of Metamorphic Geology*. — 2009. — Vol. 27. — Pp. 607–620.

- Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid Inclusions / J. Dubessy, T. Lhomme, M. Boiron, F. Rull // *Journal of Applied Spectroscopy*. — 2002. — Vol. 56, no. 1. — Pp. 99–106.
- FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals / H. Edwards, S. Villar, J. Jehlicka, T. Munshi // *Spectrochimica Acta Part A*. — 2005. — Vol. 61. — Pp. 2273–2280.
- Enggist A., Chu L. L., Luth R. W. Phase relations of phlogopite with magnesite from 4 to 8 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 2012. — Vol. 163, no. 3. — Pp. 467–481.
- Erlank A. J., Kushiro I. Potassium contents of synthetic pyroxenes at high temperatures and pressures // *Annu. Rept. Dir. Geophys.* — 1970. — Pp. 233–236.
- Fasshauer D. W., Chatterjee N. D., Marler B. Synthesis, structure, thermodynamic properties, and stability relations of K-cymrite, $K[AlSi_3O_8] \cdot H_2O$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 1997. — Vol. 24. — Pp. 455–462.
- Ferguson R. B., Ball N. A., Cerny P. Structure refinement of an adularian end-member high sanidine from the Buck Claim pegmatite, Bernic Lake, Manitoba // *Canadian Mineralogist*. — 1991. — Vol. 29. — Pp. 543–552.
- Frezzotti M., Ferrando S. Multiphase solid inclusions in ultrahigh-pressure metamorphic rocks: a petrographic approach // *Periodico di Mineralogia*. — 2007. — Vol. 76. — Pp. 113–125.
- Fries M., Steele A. Raman Spectroscopy and Confocal Raman Imaging in Mineralogy and Petrography // *Confocal Raman Imaging* / Ed. by T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski. — Berlin: Springer-Verlag, 2010. — Vol. 158. — Pp. 111–136.
- Rayleigh and Raman scattering near the critical point of carbon dioxide. / Y. Garrabos, R. Tufeu, B. Le Neindre et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 72. — Pp. 4637–51.
- Hacker B. R., Abers G. A., Peacock S. M. Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H_2O contents // *Journal of Geophysical Research*. — 2003. — Vol. 108. — P. 2029–2054.
- Harlow G. E. K in clinoproxene at high pressure and temperature: An experimental study // *American Mineralogist*. — 1997. — Vol. 82. — Pp. 259–267.
- Harlow G. E., Davies R. Status report on stability of K-rich phases at upper-mantle conditions. // *Lithos*. — 2004. — Vol. 77. — Pp. 647–653.
- Hermann J. Carbon recycled into deep Earth: Evidence from dolomite dissociation in subduction-zone rocks: Comment and Reply // *Geology*. — 2003. — Pp. e4–e5.
- Hermann J., Green D. H. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2001. — Vol. 188. — Pp. 149–186.
- Multiple zircon inclusion growth during fast exhumation of diamondiferous, deeply subducted continental crust (Kokchetav massif, Kazakhstan) / J. Hermann, D. Rubatto, A. Korsakov, V. S. Shatsky // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. — 2001. — Vol. 141. — Pp. 66–82.
- Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones / J. Hermann, C. Spandler, A. Hack, A. V. Korsakov // *Lithos*. — 2006. — Vol. 92. — Pp. 399–417.
- Hermann J., Zheng Y., Rubatto D. Continental crust at mantle depths: deep fluids in subducted continental crust // *Elements*. — 2013. — Vol. 9. — Pp. 281–287.
- Metal-sulfur-COH-silicate fluid mediated diamond nucleation in Kokchetav ultrahigh-pressure gneiss / S. Hwang, P. Shen, T. Yui, H. Chu // *European Journal of Mineralogy*. — 2003. — Vol. 15. — Pp. 503–511.
- Genesis of microdiamonds from melt and associated multiphase inclusions in garnet of ultrahigh-pressure gneiss from Erzgebirge, Germany / S.-L. Hwang, H.-T. Chu, T.-F. Yui, C.-C. Lin // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2001. — Vol. 188. — Pp. 9–15.
- Nanometer-size P/K-rich silica glass (former melt) inclusions in microdiamond from the gneisses of Kokchetav and Erzgebirge massifs: Diversified characteristics of the formation media of metamorphic microdiamond in UHP rocks due to host-rock buffering / S.-L. Hwang, H.-T. Chu, T.-F. Yui et al. // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2006. — Vol. 243. — Pp. 94–106.

- Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan / S.-L. Hwang, P. Shen, H.-T. Chu et al. // *European Journal of Mineralogy*. — 2009. — Vol. 21. — Pp. 1325–1334.
- Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond / S.-L. Hwang, P. Shen, H.-T. Chu et al. // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2005. — Vol. 231. — Pp. 295–306.
- Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from Kokchetav ultrahigh-pressure terrane / S.-L. Hwang, P. Shen, H.-T. Chu et al. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 2004. — Vol. 148. — Pp. 380–389.
- Oriented kokchetavite rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks / S.-L. Hwang, T.-F. Yui, H.-T. Chu et al. // *Journal of Asian Earth Science*. — 2013. — Vol. 63. — Pp. 56–69.
- Carbon isotope heterogeneity in metamorphic diamond from the Kokchetav UHP dolomite marble, northern Kazakhstan / K. Imamura, Y. Ogasawara, H. Yurimoto, M. Kusakabe // *International Geology Review*. — 2013. — Vol. 55, no. 4. — Pp. 453–467.
- Irving J. A., Wyllie P. J. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join CaCO_3 – MgCO_3 to 36 kb // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1975. — Vol. 39. — Pp. 35–53.
- Geology of the Kokchetav UHP-HP metamorphic belt, Northern Kazakhstan / Y. Kaneko, S. Maruyama, M. Terabayashi et al. // *Island Arc*. — 2000. — Vol. 9, no. 3. — Pp. 264–283.
- Raman and NMR spectroscopic characterization of high-pressure K-cymrite ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and its anhydrous form (kokchetavite) / M. Kanzaki, X. Xue, J. Amalberti, Q. Zhang // *Journal of Mineralogical and Petrological Science*. — 2012. — Vol. 107. — Pp. 114–119.
- Katayama I., Maruyama S. Inclusion study in zircon from ultrahigh pressure metamorphic rocks in the Kokchetav massif: an excellent tracer of metamorphic history // *Journal of the Geological Society of London Special Publication*. — 2009. — Vol. 166. — Pp. 783–796.
- Ion micro-probe U-Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan / I. Katayama, S. Maruyama, C. D. Parkinson et al. // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2001. — Vol. 188, no. 1-2. — Pp. 185–198.
- Katayama I., Ohta M., Ogasawara Y. Mineral inclusions in zircon from diamond-bearing marble in the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // *European Journal of Mineralogy*. — 2002. — Vol. 14. — Pp. 1103–1108.
- Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogitic and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan. / I. Katayama, C. D. Parkinson, K. Okamoto et al. // *American Mineralogist*. — 2000. — Vol. 85. — Pp. 1368–1374.
- Aragonite-Calcite-Dolomite Relationships in UHPM polycrystalline carbonate inclusions from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan / A. V. Korsakov, K. De Gussem, V. P. Zhukov et al. // *European Journal of Mineralogy*. — 2009. — Vol. 21. — Pp. 1301–1311.
- Raman imaging of fluid inclusions in garnet from UHPM rocks (Kokchetav massif, Northern Kazakhstan) / A. V. Korsakov, T. Dieing, A. V. Golovin, J. Toporski // *Spectrochimica Acta Part A*. — 2011. — Vol. 80. — Pp. 85–95.
- Korsakov A. V., Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // *Earth Planetary Science Letters*. — 2006. — Vol. 241. — Pp. 104–118.
- Garnet-biotite-clinozoisite gneiss: a new type of diamondiferous metamorphic rock from the Kokchetav Massif / A. V. Korsakov, V. S. Shatsky, N. V. Sobolev, A. A. Zayachkovsky // *European Journal of Mineralogy*. — 2002. — Vol. 14, no. 5. — Pp. 915–928.
- Korsakov A. V., Theunissen K., Smirnova L. V. Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultrahigh-pressure metamorphic conditions // *Terra Nova*. — 2004. — Vol. 16. — Pp. 146–151.
- First findings of monocrystalline aragonite inclusions in garnet from diamond-grade UHPM rocks (Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan) / A. V. Korsakov, P. Vandenabeele, M. Perraki, L. Moens // *Spectrochimica Acta Part A*. — 2011. — Vol. 80. — Pp. 21–26.

- Krogh Ravna E. J., Terry M. P. Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and schists an evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz // *Journal of Metamorphic Geology*. — 2004. — Vol. 22. — Pp. 579–592.
- High pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks / J. Liou, R. Y. Zhang, W. G. Ernst et al. // *Reviews in Mineralogy*. — 1998. — Vol. 37. — Pp. 33–96.
- Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle / K. D. Litasov, A. Shatskiy, E. Ohtani, G. M. Yaxley // *Geology*. — 2013. — Vol. 41, no. 1. — Pp. 79–82.
- Calorimetric study of the coesite-stishovite transformation and calculation of the phase boundary / J. Liu, L. Topor, J. Zhang et al. // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 1996. — Vol. 23. — Pp. 11–16.
- Luth R. W. Potassium in clinopyroxene at high pressure: experimental constraints. // *EOS. Transactions of the American Geophysical Union*. — 1992. — Vol. 73. — P. 608.
- Maruyama S., Parkinson C. D. Overview of the geology, petrology and tectonic framework of the high-pressure-ultrahigh-pressure metamorphic belt of the Kokchetav Massif, Kazakhstan // *Island Arc*. — 2000. — Vol. 9, no. 3. — Pp. 439–455.
- Massonne H. A comparison of the evolution of diamondiferous quartz-rich rocks from the Saxonian Erzgebirge and the Kokchetav Massif: are so-called diamondiferous gneisses magmatic rocks? // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2003. — Vol. 216. — Pp. 347–264.
- Massonne H. Phase relations of siliceous marbles at ultrahigh pressure based on thermodynamic calculations: examples from the Kokchetav Massif, Kazakhstan and the Sulu terrane, China. // *Geological Journal*. — 2011. — Vol. 46. — P. 114–125.
- Massonne H.-J. High-pressure, low temperature metamorphism of pelitic and other lithologies based on experiments in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: Ph.D.thesis / Ruhr-Universität Bochum. — Bochum, Germany, 1991.
- Massonne H.-J. Evidence for low-temperature ultrapotassic siliceous fluids in subduction zone environments from experiments in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (KMASH) // *Lithos*. — 1992. — Vol. 28. — Pp. 421–434.
- Massonne H.-J. Experimental and petrogenetic study of UHPM. // *Ultrahigh Pressure Metamorphism* / Ed. by R. Coleman, X. Wang. — New York: Cambridge University Press, 1995. — Pp. 33–95.
- Mikhno A. O., Korsakov A. V. K_2O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system // *Gondwana Research*. — 2013. — Vol. 23. — Pp. 920–930.
- Factors in the preservation of coesite: The importance of fluid infiltration / J. L. Mosenfelder, H.-P. Schertl, J. R. Smyth, J. G. Liou // *American Mineralogist*. — 2005. — Vol. 90. — Pp. 779–789.
- Nichols G. T., Wyllie P. J., Stern C. R. Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. // *Nature*. — 1994. — Vol. 371. — Pp. 785–788.
- Ogasawara Y., Fukasawa K., Maruyama S. Coesite exsolution from supersilic titanite in UHP marble from Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *American Mineralogist*. — 2002. — Vol. 87. — Pp. 454–461.
- Diamond-bearing and diamond-free metacarbonate rocks from Kumdy-Kol in the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan / Y. Ogasawara, M. Ohta, K. Fukasawa et al. // *Island Arc*. — 2000. — Vol. 9. — Pp. 400–416.
- Okamoto K., Liou J. G., Ogasawara Y. Petrology of the diamond-grade eclogite in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *Island Arc*. — 2000. — Vol. 9. — Pp. 379–399.
- Thermobaric structure of the Kokchetav ultrahigh-pressure–high-pressure massif deduced from a north-south transect in the Kulet and Saldat-Kol regions, northern Kazakhstan. / T. Ota, M. Terabayashi, C. D. Parkinson, H. Masago // *Island Arc*. — 2000. — Vol. 9. — P. 328–357.
- Palmer D. C., Hemley R. J., Previtt C. T. Raman Spectroscopic Study of High-Pressure Phase Transitions in Cristobalite // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 1994. — Vol. 21. — Pp. 481–488.
- The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation / Y. N. Pal'yanov, V. S. Shatsky, N. V. Sobolev, A. G. Sokol // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 2007. — Vol. 104, no. 22. — Pp. 9122–9127.

- Parkinson C. D. Coesite inclusions and prograde compositional zonation of garnet in whiteschist of the HP-UHPM Kokchetav massif, Kazakhstan: a record of progressive UHP metamorphism. // *Lithos*. — 2000. — Vol. 52. — P. 215–233.
- Parkinson C. D., Katayama I. Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy // *Geology*. — 1999. — Vol. 27. — P. 979–982.
- Pechnikov V. A., Kaminsky F. V. Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *European Journal of Mineralogy*. — 2008. — Vol. 20. — Pp. 395–413.
- Pechnikov V. A., Kamonsky F. V. Structural and microstructural regularities of the distribution of diamond in metamorphic rocks of the Kundy-Kol and Barchi-Kol deposits, Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. // *Canadian Mineralogist*. — 2011. — Vol. 49. — Pp. 673–690.
- Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review / L. L. Perchuk, O. G. Safonov, V. O. Yapaskurt, J. J. Barton // *Lithos*. — 2002. — Vol. 60. — Pp. 89–111.
- Poli S. Carbonatites out of subducted altered oceanic crust. New experimental evidences for low-temperature carbonatitic melts in COH-bearing gabbros at 3.8–4.2 GPa // *European Mineralogical Conference*. — 2012. — P. 492.
- Ravna E. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} - Mg geothermometer: an updated calibration // *Journal of Metamorphic Geology*. — 2000. — Vol. 18. — Pp. 211–219.
- Safonov O. G., Bindi L., Vinograd V. L. Potassium-bearing clinopyroxene: a review of experimental, crystal chemical and thermodynamic data with petrological applications. // *Mineralogical Magazine*. — 2011. — Vol. 75, no. 4. — P. 2467–2484.
- UHP-metamorphic rocks from Dora Maira/Western Alps and Kokchetav/Kazakhstan: new insights using cathodoluminescence petrography / H. Schertl, R. D. Neuser, N. V. Sobolev, V. S. Shatsky // *European Journal of Mineralogy*. — 2004. — Vol. 16, no. 1. — Pp. 49–57.
- Schertl H.-P., Sobolev N. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: "Type locality" of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2013. — Vol. 63. — Pp. 5–38.
- Seki Y., Kennedy C. The breakdown of potassium feldspar at high KAlSi_3O_8 at high temperature and high pressure. // *American Mineralogist*. — 1964. — Vol. 49. — Pp. 1688–1706.
- Diamond formation in UHP Metamorphic rocks: Natural and Experimental Evidence / V. Shatsky, Y. N. Palyanov, A. G. Sokol et al. // *UHPM Workshop "Fluid/Slab/Mantle Interactions and Ultrahigh-Pressure Minerals"*. — 2001. — Pp. 6–10.
- Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) / V. S. Shatsky, E. Jagoutz, N. V. Sobolev et al. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 1999. — Vol. 137. — Pp. 185–205.
- Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Natural and experimental evidence / V. S. Shatsky, Y. N. Palyanov, A. G. Sokol et al. // *International Geology Review*. — 2005. — Vol. 47, no. 10. — Pp. 999–1010.
- Shatsky V. S., Sobolev N. V. The Kokchetav massif of Kazakhstan // *Ultrahigh Pressure Metamorphism* / Ed. by D. A. Carswell, R. Compagnoni. — European Mineralogical Union, 2003.
- Shatsky V. S., Sobolev N. V., Vavilov M. A. Diamond-bearing metamorphic rocks from Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // *Ultrahigh Pressure Metamorphism* / Ed. by R. Coleman, X. Wang. — Cambridge University Press, 1995. — Pp. 427–455.
- Diamonds and the Geology of Mantle Carbon / S. B. Shirey, P. Cartigny, D. J. Frost et al. // *Carbon in Earth* / Ed. by R. M. Hazen, A. P. Jones, J. A. Baross. — Chantilly: Mineralogical Society of America, 2013. — Vol. 75. — Pp. 355–421.
- Shushkanova A. V., Litvin Y. A. Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO_3 -pyrope-pyrrhotite at 7.0 GPa: The role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis // *The Canadian Mineralogist*. — 2008. — Vol. 46. — Pp. 991–1005.
- Smith D. C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics // *Nature*. — 1984. — Vol. 310. — P. 641–644.

- Relict unusually low iron pyrope-grossular garnets in UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan / N. V. Sobolev, H. Schertl, R. D. Neuser, V. S. Shatsky // *International Geology Review*. — 2007. — Vol. 49. — Pp. 717–731.
- Oxygen isotope variations of garnets and clinopyroxenes in a layered diamondiferous calcsilicate rock from Kokchetav Massif, Kazakhstan: a window into the geochemical nature of deeply subducted UHPM rocks / N. V. Sobolev, H. Schertl, J. W. Valley et al. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 2011. — Vol. 162, no. 5. — Pp. 1079–1092.
- Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*. — 1990. — Vol. 343. — Pp. 742–746.
- US-Russian Civilian Research and Development Fund Project: An origin of microdiamonds in metamorphic rocks of the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan / N. V. Sobolev, V. S. Shatsky, J. G. Liou et al. // *Episodes*. — 2003. — Vol. 26, no. 4. — Pp. 290–294.
- Geochemistry of ultrahigh-pressure anatexis: fractionation of elements in the Kokchetav gneisses during melting at diamond-facies conditions / A. S. Stepanov, J. Hermann, A. V. Korsakov, D. Rubatto. — 2014. — Vol. 167. — Pp. 1002:1–25.
- Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical C–O–H fluids included in garnet, Erzgebirge / B. Stockhert, J. Duyster, C. Trepmann, H. Massonne // *Germany Geology*. — 2001. — Vol. 29. — Pp. 391–394.
- Sumino H., Dobrzhinetskaya L. F. Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. — 2010. — Vol. 74, no. 12. — Pp. A1005–A1005.
- Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan / H. Sumino, L. F. Dobrzhinetskaya, R. Burgess, H. Kagi // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2011. — Vol. 307, no. 3–4. — P. 439–449.
- Taylor S. R., McLennan S. M. The geochemical evolution of the continental crust. // *Reviews of Geophysics*. — 1995. — Vol. 33, no. 2. — Pp. 241–265.
- The diamond-bearing Kokchetav UHP massif in Northern Kazakhstan: exhumation structure / K. Theunissen, N. L. Dobretsov, V. S. Shatsky et al. // *Terra Nova*. — 2000. — Vol. 12, no. 4. — Pp. 181–187.
- The breakdown of potassium feldspar at high water pressures / P. Thompson, I. Parsons, C. M. Graham, B. Jackson // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. — 1998. — Vol. 130. — Pp. 176–186.
- Thomsen T. B., Schmidt M. W. Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2008. — Vol. 267. — Pp. 17–31.
- Tsai C. T., Liou J. G. Eclogite-facies relics and inferred ultrahigh-pressure metamorphism in the North Dabie Complex, central-eastern China // *American Mineralogist*. — 2000.
- Van den Kerkhof A. M., Olsen S. N. A natural example of superdense CO inclusions: microthermometry and Raman 2 analysis. // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. — 1990. — Vol. 54. — P. 895–901.
- Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy / A. Wang, L. Jolliff, L. A. Haskin et al. // *American Mineralogist*. — 2001. — Vol. 86. — Pp. 790–806.
- Wang W., Takahashi E. Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: implication for behavior of potassium in the mantle. // *American Mineralogist*. — 1999. — Vol. 84. — Pp. 357–361.
- Heat capacity and phase equilibria of hollandite polymorph of KAlSi_3O_8 / W. Yong, E. Dachs, A. C. Witz, E. J. Essene // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2006. — Vol. 33. — Pp. 167–177.
- Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet. / R. Y. Zhang, S. M. Zhai, Y. W. Fei, J. G. Liou // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2003. — Vol. 216. — P. 591–601.
- Zheng Y. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. // *Chemical Geology*. — 2012. — Vol. 328. — Pp. 5–48.

Zhu Y. Comments on Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review by L.L. Perchuk, O.G. Safonov, V.O. Yapaskurt, and J.M. Barton Jr. [Lithos 60 (2002) 89111]: K-feldspar in metamorphic clinopyroxene, from exsolution to potassium replacement. // *Lithos*. — 2003. — Vol. 68. — P. 115–119.

Zhu Y. F., Ogasawara Y. Carbon recycled into deep Earth: Evidence from dolomite dissociation in subduction-zone rocks // *Geology*. — 2002. — Vol. 30, no. 10. — Pp. 947–950.