ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

РЕЗВУХИНА Ольга Владимировна

МИНЕРАЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ (КОКЧЕТАВСКИЙ МАССИВ)

25.00.05 - «минералогия, кристаллография»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

> Научный руководитель доктор геол.-мин. наук Корсаков Андрей Викторович

НОВОСИБИРСК – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ				
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОД СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ				
1.1. Метаморфизм сверхвысоких давлений: минеральные индикаторы и проблемы реконструкции прогрессивной части РТ-тренда эволюции пород				
1.2. Моделирование процессов минералообразования и частичного плавления в метапелитовых системах: обзор экспериментальных данных				
1.3. Эволюция углеродсодержащего вещества в зонах субдукции: генезис графита и алмаза				
1.4. Факторы сохранности реликтов высокобарических фаз при эксгумации пород 18				
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ				
2.1. Подготовка материалов				
2.2. Аналитические методы				
ГЛАВА 3. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА				
ГЛАВА 4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ				
4.1. Минералого-петрографическая характеристика				
4.2. Химический состав породообразующих и акцессорных минералов74				
ГЛАВА 5. РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ96				
5.1. Модели образования породообразующих и акцессорных минералов				
5.2. Оценки РТ-условий отдельных этапов метаморфизма103				
5.3. Оценки скорости эксгумации пород105				
ЗАКЛЮЧЕНИЕ111				
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ114				
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ115				
ПРИЛОЖЕНИЕ А				

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Континентальная кора является основным концентратором K, Th, U, и ее субдукция может приводить к рециклированию этих элементов в мантию Земли (Maruyama et al., 2013; Safonova et al., 2015). Считается, что образование алмаза (индекс-минерала сверхвысоких давлений) в глубокосубдуцированных коровых породах (Hwang et al., 2005, 2006) и породах верхней мантии (Navon et al., 1988; Schrauder and Navon, 1994) связано с просачиванием ультракалиевых флюидов/расплавов. В качестве источника данных флюидов/расплавов обычно рассматривается континентальная кора. Экспериментальные исследования (Hermann et al., 2006; Schmidt and Poli, 2014; Shatskiy et al., 2019 и ссылки в этих работах) поведения материала континентальной коры в ходе субдукции позволили выявить следующую последовательность его трансформации с ростом температуры и давления: (1) дегидратация водосодержащих минералов и образование флюидной фазы; (2) отделение флюидной фазы и метасоматическое преобразование и/или плавление вышележащих пород верхней мантии; (3) появление силикатного расплава *in situ* и образование ассоциации Grt+Ky+Cpx+Phe+Coe+Melt, стабильной в условиях пика метаморфизма при 4-5 ГПа и 950-1000°С. Данная ассоциация была обнаружена в породах Кокчетавского массива (Sobolev and Shatsky, 1990) и массива Эрцгебирге (Massonne, 1999). Использование метапелитовой системы K(N)CM(F)ASH в качестве базовой обусловлено тем, что такая система позволяет охарактеризовать взаимоотношения основных минералов сверхвысокого давления (UHP) практически всего спектра пород, характерных для континентальной коры (Hermann, 2002b). Однако регрессивные преобразования часто практически полностью уничтожают первичные высокобарические парагенезисы, что особенно часто наблюдается в метаосадочных породах (Stepanov et al., 2016b).

Несмотря на многолетние исследования высокобарических пород Кокчетавского массива, большинство наиболее интересных и значимых результатов были получены для карбонатно-силикатных пород (Sobolev and Shatsky, 1990; Sobolev et al., 2007; Mikhno et al., 2013, Hwang et al., 2004; Shatsky et al., 2005), эклогитов (Katayama et al., 2000a; Okamoto et al., 2000; Hwang et al., 2009), кальцитовых (Ogasawara et al., 2002) и доломитовых (Shatsky et al., 2005) мраморов. Однако, несмотря на общирную экспериментальную базу, накопленную за последние годы (см. обзор Schmidt and Poli, 2014), метапелиты, метаморфизованные в условиях алмазной субфации, остаются одним из наименее изученных типов пород (Шацкий и др., 2015). Отчасти это связано с тем, что

данный тип пород очень редок для месторождения Кумды-Коль. Однако для участка Барчинский, и в особенности его юго-западного продолжения, кианитсодержащие породы (метапелиты) доминируют среди других типов высокобарических пород (Корсаков и др., 1998; Лаврова и др., 1999; Korsakov et al., 2002; Шацкий и др., 2015). Наиболее Барчинского глубинными разновидностями метапелитов участка являются алмазсодержащие кианитовые гнейсы. В рамках диссертационной работы проведено минералого-петрографическое исследование алмазоносных детальное кианитовых гнейсов участка Барчинский (Кокчетавский массив). Данные породы могут быть адекватно смоделированы в системах K₂O-(Na₂O)-CaO-MgO-(FeO)-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Massonne and Szpurka, 1997; Hermann and Green, 2001; Hermann, 2002b; Shatskiy et al., 2019), что позволяет применить к алмазоносным кианитовым гнейсам полученные ранее результаты экспериментальных работ, а также оценить степень завершенности метаморфических реакций на разных этапах преобразования этих уникальных пород.

Объект исследований – алмазоносные кианитовые гнейсы участка Барчинский (Кокчетавский массив)

Цель работы – выявление минералого-петрографических особенностей и условий образования алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский

Задачи:

- Минералого-петрографическая характеристика алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.
- 2. Выявление особенностей химического состава породообразующих и акцессорных минералов исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов.
- Реконструкция метаморфической истории алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Фактический материал и личный вклад автора

Основой для проведения исследования стала коллекция алмазоносных кианитовых гнейсов, собранная автором в рамках полевых работ в течение пяти сезонов на участке Барчинский (Кокчетавский массив) (2014–2018 гг.), а также коллекция алмазоносных кианитовых гнейсов, предоставленная научным руководителем д.г.-м.н. Корсаковым А.В. Пробоподготовка, лабораторные и аналитические исследования алмазоносных кианитовых гнейсов проводились лично автором с 2014 по 2021 г. Пробоподготовка включала в себя изготовление плоскополированных пластинок (30 шт.), дробление образцов (6 шт.), извлечение зерен циркона (1550 шт.) и рутила (2350 шт.) и изготовление «шашек» из эпоксидной смолы (4 шт.) с зернами циркона и рутила. Большая часть

аналитических работ проводилась в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и выполнена автором самостоятельно. В ходе И аналитических исследований получено обработано более 3500 анализов породообразующих и акцессорных минералов, полученных методами электроннозондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. Автором получено и расшифровано более 1000 спектров комбинационного рассеяния (КР-спектров) минералов и компонентов флюидных включений. Методом катодолюминесценции было исследовано внутреннее строение 1550 зерен циркона и 150 зерен кианита. Катодолюминесценция циркона и определение микроструктур в двух порфиробластах кианита методом дифракции отраженных электронов в ходе обработки карт Кикучи и обратных полюсных фигур были выполнены в ходе командировки автора в ЦКП "Геоаналитик" (ИГГ УрО РАН) в сотрудничестве с к.г.-м.н. Замятиным Д.А. Датирование около 2000 зерен рутила U-Pb ID-TIMS методом и определение редкоэлементного состава 18 зерен рутила методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) проводились в Институте геологии и геохронологии докембрия и Ярославском Филиале ФТИАН РАН, соответственно, в сотрудничестве с д.г.-м.н. Скубловым С.Г.

Научная новизна

На сегодняшний день имеется ограниченное количество данных о процессах минералообразования в природных алмазоносных метапелитах (например, Massonne, 1999, 2003; Kotková et al., 2011; Шацкий и др., 2015). Детальное исследование алмазоносных кианитовых гнейсов в рамках диссертационной работы позволило получить следующие принципиально новые данные:

- Методами катодолюминесценции, дифракции отраженных электронов и Рамановской спектроскопии впервые определены особенности внутреннего строения порфиробластов кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский. Реконструирована стадийность кристаллизации порфиробластов кианита.
- Изучение включений в акцессорных минералах-контейнерах цирконе и рутиле впервые позволило реконструировать прогрессивную часть РТ-тренда эволюции Кокчетавских алмазоносных пород метапелитового состава. Показано, что рутил, наряду с цирконом, является надежным минералом-контейнером, способным сохранять реликтовые ассоциации, образованные на прогрессивном этапе метаморфизма.

- Методами минеральной термобарометрии для алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский впервые были получены независимые оценки РТ-параметров отдельных эпизодов прогрессивного этапа метаморфизма (<1 ГПа и <600°C; 3.8 ГПа и 890°C), пика метаморфизма (5 ГПа и 900±30°C) и регрессивного этапа метаморфизма (600–720°C и 1–2.2 ГПа).
- Впервые методом ID-TIMS произведено U-Pb датирование рутила (519±1.6 млн. лет) из алмазоносных кианитовых гнейсов Кокчетавского массива, а также оценены скорости остывания (27–47±10°С/млн. лет) и эксгумации (1.3–1.5 см/год) исследуемых пород.

Практическая значимость работы

Результаты данного диссертационного исследования могут быть использованы для реконструкции условий образования алмазоносных метапелитов, а также геодинамического моделирования процесса эксгумации пород сверхвысоких давлений в зонах субдукции. Расширен ряд породообразующих и акцессорных минералов, которые могут быть использованы для реконструкции различных этапов, запечатленных в породах со сложной термально-метаморфической историей. Впервые показано, что кианит и рутил в породах алмазной субфации метаморфизма являются надежными «контейнером», способными сохранять твердофазные включения, захваченные на прогрессивном этапе, пике метаморфизма и регрессивном этапе. Вместе с тем, U-Pb датирование зерен рутила и сопоставление этих данных с U-Pb возрастами пика метаморфизма, полученными по циркону и монациту, указывают на то, что возраст, полученный по рутилу, фиксирует этап остывания пород до 460–640°С на глубине ~30 км. Следовательно, рутил не может быть использован для датирования высокобарических этапов и пика метаморфизма, но, несмотря на эти ограничения, последующие термальные события (такие как становление Зерендинского гранитного батолита и другие) в пределах Кокчетавского массива не нарушили изотопной системы этого минерала.

Основные защищаемые положения

 Спектроскопическое (КЛ и КР) исследование порфиробластов кианита из высокоглиноземистых гнейсов участка Барчинский (Кокчетавский массив) выявило присутствие в них крупных гомогенных ядер и нескольких (до 7) внешних ростовых зон, что свидетельствует о сложной ростовой истории этого минерала. Подавляющее большинство включений коэсита и алмаза было обнаружено в кианите, тогда как в гранате и цирконе (признанных минералах-«контейнерах») они редки. Эти находки позволяют рассматривать кианит как надежный «контейнер», сохраняющий реликтовые высокобарические ассоциации.

- 2. Минимальные РТ-параметры прогрессивного этапа метаморфизма алмазоносных кианитовых гнейсов, полученные по включениям Zn-содержащего ставролита в рутиле, составляют ~1 ГПа и <600°С. Оценки температур пика метаморфизма, рассчитанные по двум независимым геотермометрам Zr-в-рутиле и Ti-в-цирконе, составляют 900±30°С при давлениях 5 ГПа. РТ-параметры этапов регрессивного метаморфизма, реконструированные по гранат-фенгитовому геотермометру, составляют 720°С для 1 ГПа, по гранат-биотитовому геотермометру 690°С для 1 ГПа, по полевошпатовому геотермометру менее 600°С для давлений менее 2.2 ГПа.</p>
- 3. U-Pb возраст зерен рутила из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский составляет 519±1.6 млн. лет, что моложе U-Pb возраста пика метаморфизма, полученного по циркону (530±7 млн. лет). Возраст рутила соответствует времени, когда породы находились при PT-условиях эпидотамфиболитовой фации (~460–640°С и 1 ГПа). Оценки скоростей охлаждения исследуемых пород от пиковых параметров метаморфизма, полученных по Zr-врутиле и Ti-в-цирконе геотермометрам (900±30°С и 5 ГПа), до температур закрытия U-Pb системы в рутиле составляют 27–47±10°С/млн. лет. Оценки скоростей эксгумации алмазоносных пород варьируют от 1.3 до 1.5 см/год.

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.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 40 работ, из них 10 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные положения работы представлены в ходе очного участия на российских и международных конференциях: международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Россия, Новосибирск, 2014–2016 гг.), XI и XII Международные Эклогитовые Конференции (Рио-Сан-Хуан, Доминиканская республика, 2014 и Оре, Швеция, 2017), VII Сибирская научно-практической конференция молодых ученых по наукам о Земле (Россия, Новосибирск, 2014), МНСК (Новосибирск, 2015–2017 гг.), XII, XIII ГеоРаман

(Россия, Новосибирск, 2016 и Италия, Катания, 2018), VIII международная конференция молодых ученых по наукам о Земле (Россия, Новосибирск, 2016), II Европейская Минералогическая Конференция (Италия, Римини, 2016), международная конференция по текущим исследованиям флюидных включений (Франция, Нанси, 2017), XIX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Россия, Апатиты, 2019) и 29-ая международная геохимическая конференция Гольдшмидт (Испания, Барселона, 2019).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 137 страниц. В ней содержится 45 рисунков, 12 таблиц и 1 приложение. Список литературы включает 217 наименований.

Благодарности

Работа выполнена В лаборатории теоретических И экспериментальных исследований высокобарического минералообразования (№452), под руководством д.г.м.н. А.В. Корсакова, которому автор выражает глубокую признательность. За плодотворное сотрудничество и содействие в проведении аналитических работ диссертант благодарен к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулиной, д.г.-м.н. С.Г. Скублову, к.г.-м.н. Д.А. Замятину, к.г.-м.н. П.С. Зеленовскому и Е.Д. Грешнякову. Неоценимый вклад в работу внесла д.г.м.н. Э.В. Сокол, которой автор выражает искреннюю благодарность. За плодотворные дискуссии и ценные замечания автор признателен академику РАН Н.В. Соболеву, академику РАН В.С. Шацкому, д.г.-м.н. А.Г. Соколу, д.г.-м.н. Пальянову Ю.Н., д.г.-м.н. Смирнову С.З., д.г.-м.н. А.А. Томиленко, к.г.-м.н. А.Л. Рагозину, к.г.-м.н. А.В. Головину, д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому и к.г.-м.н. А.С. Степанову. Автор сердечно благодарит своих родных и близких людей за всестороннюю помощь и поддержку.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (15-17-30012 и 18-17-00186), РФФИ (19-35-90002 и 19-35-50055), а также базового проекта ИГМ СО РАН.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОД СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

1.1. Метаморфизм сверхвысоких давлений: минеральные индикаторы и проблемы реконструкции прогрессивной части РТ-тренда эволюции пород

Метаморфизм сверхвысоких давлений является важным типом орогенного метаморфизма и в последнее время его свидетельства всё чаще обнаруживаются во многих коллизионных зонах фанерозойского возраста. Под термином *метаморфизм сверхвысоких давлений* подразумевается метаморфический процесс, который реализуется при давлениях свыше 2.7 ГПа (минимальные значения давления, необходимые для образования коэсита при температуре ~700°C).

Находки высокобарических полиморфных модификаций SiO₂ (коэсита; Chopin, 1984; Smith, 1984) и С (алмаза; Sobolev and Shatsky, 1990) в коровых метаморфических породах позволили доказать, что эти породы могут погружаться на глубины более 100 км. На сегодняшний день известно более двадцати метаморфических комплексов сверхвысоких давлений. Из них наиболее изученными являются массив Дора-Майра (Западные Альпы), Родопская метаморфическая провинция (Северная Греция), регион Вестерн Гнейс (Норвегия), комплекс Эрцгебирге (Германия), Даби Шан (Китай) и Кокчетавский массив (Казахстан). Следует отметить, что бесспорные находки алмаза до сих пор были сделаны лишь в породах Кокчетавского массива и комплекса Эрцгебирге (Sobolev and Shatsky, 1990; Massonne, 1999; Stöckhert et al., 2001). Дальнейшие исследования пород сверхвысоких давлений (см. обзор Chopin and Sobolev, 1995) показали (1) образование при этих параметрах неизвестных ранее минералов, таких как элленбергерит $Mg_6TiAl_6Si_8O_{28}(OH)_{10}$ (гекс.) или лисетит $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$ (ромб.), относящихся к принципиально новым структурным типам, либо наличие уже известных минералов с необычным химическим составом, например, магнезиоставролита ${XMg=0.85-0.95; [XMg=Mg/(Fe+Mg)]}; (2)$ своеобразие составов распространенных минералов, таких как пироксен, гранат и оксиды (см. далее).

Необычный состав граната, содержащего включения алмаза, был впервые описан в работе Meyer (1968). Данные гранаты характеризуются более высокими содержаниями Cr и низкими содержаниями Ca по сравнению с пиропами из кимберлитовых трубок и пиропами из перидотитов (Meyer, 1968). Исследование алмазоносных известковосиликатных пород Кокчетавского массива показало наличие реликтов гранатов с высокой магнезиальностью (Mg#=92–95 и Ca#=60–66), окруженных симплектитом из клинопироксена и шпинели (Соболев и др., 2006). Считается, что данные гранаты образовались при РТ условиях пика метаморфизма (Соболев и др., 2006).

Изучение минеральных включений в алмазе из эклогита кимберлитовой трубки "Мир" (Сибирский кратон) показало, что включения пироксена в алмазе отличаются от пироксена из матрикса повышенными содержаниями K₂O (до 0.3 мас.%) (Соболев и др., 1972). Дальнейшие исследования зависимости химического состава пироксена от РТ условий его кристаллизации показали, что клинопироксен $(Ca_{0.61}Fe_{0.13}Mg_{0.04}Mn_{0.01}K_{0.17}Na_{0.05})(Al_{0.61}Mg_{0.39})$ $(Si_{1,61}Al_{0,39})O_{6,00}$ пород алмазной ИЗ субфации содержит до 1.5 мас.% K₂O (Sobolev and Shatsky, 1990; Shatsky, 1995; Перчук и др., 1996; Safonov et al., 2011; Михно и Корсаков, 2015).

Еще ОДНИМ минералом-индикатором сверхвысоких давлений является высококремнистый титанит (Ogasawara al., 2002). et Данный минерал был идентифицирован в кальцитовых мраморах Кокчетавского массива и содержит ламели коэсита (Ogasawara et al., 2002).

Породы сверхвысоких давлений имеют сложную метаморфическую историю (Ernst and Liou, 1999). Для оценки температур отдельных этапов эволюции алмазоносных пород используются следующие геотермометры: гранат-клинопироксеновый (Ravna, 2000), Zr-врутиле (Watson et al., 2006; Tomkins et al., 2007; Stepanov et al., 2016b), Ti-в-цирконе (Watson et al., 2006), гранат-фенгитовый (Krogh and Råheim, 1978; Green and Hellman, 1982) и гранат-биотитовый (Dasgupta et al., 1991). Оценки минимальных давлений были получены по минералам-индикаторам – коэситу (>2.7 ГПа) и алмазу (>4 ГПа).

В случае ультравысокобарических пород коэситовой субфации, провести реконструкцию прогрессивной и регрессивной части РТ-тренда проще, так как эти породы не претерпевали частичного плавления (Parkinson, 2000). В гранатах из белых сланцев (Grt+Ky+Phe+Tlc+Qz/Coe) Кулетского блока (коэситовая субфация) была обнаружена прогрессивная химическая зональность в гранате, выражающаяся в уменьшении спессартинового и увеличении пиропового миналов от центра зерна к краю (Parkinson, 2000). Прогрессивная зональность проявляется также в распределении включений SiO₂ в гранате: ядра граната, образованные при T=380-580°C и P<1 ГПа, содержат включения кварца; BO внутренних мантиях граната присутствуют поликристаллические псевдоморфозы кварца по коэситу; в промежуточных зонах между внутренними и внешними мантиями граната обнаружены включения кварца с реликтами коэсита; внешние мантии содержат мономинеральные включения коэсита; в краевых частях включения SiO₂ отсутствуют (Parkinson, 2000). Данное распределение полиморфных модификаций SiO₂ было проинтерпретировано как свидетельство одновременного

увеличения температуры и давления, то есть прогрессивном этапе метаморфизма (Parkinson, 2000).

Изучение эклогитов комплекса Дора-Майра также выявило наличие свидетельств прогрессивного этапа метаморфизма (Chopin and Schertl, 1999). Одним из этих свидетельств являются включения магнезиохлоритоида в ассоциации с элленбергеритом, тальком, хлоритом и кианитом в мегабластах пиропа (Chopin and Schertl, 1999). Для пиропов, содержащих включения магнезиохлоритоида, характерна зональность в распределении Fe и Mg, выражающаяся в увеличении содержания пиропового минала от Prp₇₀ до Prp₉₈ (Chopin and Schertl, 1999). Схожая зональность наблюдается и в самом магнезиохлоритоиде – наблюдается увеличение магнезиальности от 0.70 до 0.96 (Chopin and Schertl, 1999). Было показано, что описанная выше химическая зональность граната и хлоритоида является прогрессивной и отражает увеличение Р и Т до 700°С и 3 ГПа (Chopin and Schertl, 1999). РТ-условиям прогрессивного этапа метаморфизма также отвечают включения фенгита с низким содержанием Si и омфацита с низким содержанием жадеитового минала, обнаруженные в ядрах мегабластов граната (Chopin and Schertl, 1999). Таким образом, прогрессивный этап метаморфизма эклогитов, исследованных в работе Chopin and Schertl (1999), и запечатленный в мегабластах граната, отвечает следующим РТ условиям: 1.5 ГПа и 500°С, 2.5 ГПа и 570°С, 3.2 ГПа и 650°С.

Стоит отметить, что для пород алмазной субфации лишь немногие попытки реконструкции прогрессивной части РТ-тренда оказались успешными. Данные попытки были проведены на основании изучения минеральных включений в цирконе из алмазоносных пород Кокчетавского массива (Katayama et al., 2000b) и комплекса Эрцгебирге (Massonne and Nasdala, 2003). Таким образом, вопрос о реконструкции прогрессивной ветви метаморфизма алмазоносных метапелитов до сих пор остается открытым (см. Dobretsov and Shatsky, 2004).

1.2. Моделирование процессов минералообразования и частичного плавления в метапелитовых системах: обзор экспериментальных данных

Экспериментальные исследования процессов минералообразования в породах метапелитового состава проводят при P=2–4.5 ГПа и T=680–1050°C в синтетических системах K_2O -CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (KCMASH). Данные системы являются оптимальными для моделирования поведения материала континентальной коры в зонах субдукции (Massone and Schreyer, 1987; Hoschek, 1990; Massonne and Szpurka, 1997; Hermann and Green, 2001; Hermann, 2002b, 2003). В отличие от природных систем, в экспериментальных системах, как правило, отсутствуют Na и Fe. При условиях

сверхвысоких давлений Na входит в структуру клинопироксена, а Fe распределяется среди Mg-содержащих фаз, поэтому данные элементы не оказывают значительного влияния на фазовые взаимоотношения в исследуемых системах, так как не образуют дополнительных фаз/минералов. Добавление Fe в экспериментальные системы приводит к сложностям, но лишь незначительно (~30°C) снижает температуры равновесия между Fe-Mg фазами по сравнению с Mg-системой (Hermann, 2003).

Для определения полей стабильности фаз, концентрирующих воду и крупноионные литофильные элементы (LILE), в работе Hermann and Green (2001) были проведены эксперименты в KCMASH системе при 2-4.5 ГПа и 850-1150°С. Было показано, что фенгит является главным концентратором воды и LILE, а реакция разложения фенгита (Phe+Cpx+Coe±флюид→Grt+Ky+paсплав±Kfs) при 4.5 ГПа И 1050°C является фундаментальной для процессов плавления континентальной коры. При субдукции в режиме с низким геотермическим градиентом (≤8°С/км) фенгит стабилен до высоких давлений и температур (4.5 ГПа и 950°С), что препятствует высвобождению из его структуры воды и LILE в ходе погружения пород на большие глубины (Hermann and Green, 2001). Содержание Si в фенгите, находящимся в ассоциации с кианитом, коэситом/кварцем и гранатом, используется как геобарометр (Massone and Schreyer, 1987; Massonne and Szpurka, 1997; Hermann, 2002b), а распределение Fe и Mg между фенгитом и гранатом позволяет получать оценки температур (Green and Hellman, 1982; Massonne and Szpurka, 1997). При давлениях до 3 ГПа биотит стабилен при более высоких температурах чем фенгит, разложение происходит И ПО реакции Вt+Ky+Cpx+Coe+paсплав₁→Opx+paсплав₂ при 900°С и 2.7 ГПа, с появлением расплава (Schmidt and Poli, 2014).

Эксперименты в КСМАЅН системах также показали, что водный флюид реагирует с гнейсами/метапелитами на линии «мокрого» солидуса, образуя водосодержащий расплав при 650°С и 1 ГПа (Hermann et al., 2013). Содержание воды в водонасыщенном расплаве составляет около 12 мас.%, тогда как водный флюид, инициирующий плавление, содержит ~2 мас.% растворенных веществ. По мере увеличения давления, количество растворенных веществ в водном флюиде растет (Hermann et al., 2013). При высоких РТ-параметрах физические свойства водного флюида и водосодержащего расплава становятся схожими, во второй критической точке они становятся идентичными (Hermann et al., 2006). Данная точка называется второй критической точкой (Рис. 1.1). Для метапелитовых систем экспериментально определенные параметры второй критической точки составляют 3–3.5 ГПа и 750°С (Hermann et al., 2006).

Наиболее информативными системами для реконструкции процессов минералообразования в алмазоносных породах являются карбонатизированные пелиты (Shatskiy et al., 2019). Фазовые взаимоотношения в карбонатизированном пелите были исследованы экспериментально при 6 ГПа и 900–1500°С в работе Shatskiy et al. (2019). Было показано, что при 1000°С калиевый полевой шпат и/или К-Ті-вадеит, вступая в реакцию с доломитом, образует гранат, кианит, коэсит, СО₂ флюид и щелочной карбонатитовый расплав (Shatskiy et al., 2019). При повышении температуры до 1200°С к карбонатитовому расплаву добавляется калиевый алюмосиликатный расплав (Shatskiy et al., 2019). Данные расплавы стабильны до 1500°С и сосуществуют с СО₂ и минеральной ассоциацией эклогитового парагенезиса, представленной калиевым омфацитом (0.4-1.5 мас.% К₂О), гранатом, кианитом и коэситом (Shatskiy et al., 2019). Полученные в рамках данных экспериментов щелочные карбонатитовые и калиевые алюмосиликатные расплавы, схожи по составу с высокоплотными флюидами, описанными в виде включений в «волокнистых» и монокристаллических алмазах (например, Zedgenizov et al., 2009; Weiss et al., 2015).

Для исследования фракционирования редких элементов в процессах частичного плавления при глубинной субдукции, были проведены эксперименты при 2.5-4.5 ГПа и 750-1150°С в водосодержащей системе, отвечающей по составу модельному субдукционному осадку (GLOSS) (Hermann and Rubatto, 2009). Основными концентраторами редких элементов в осадочных породах являются ильменит (Nb, V), рутил (Ti, V, Ta, Nb), апатит (REE), циркон (Zr, Hf), монацит (Th, LREE) и минералы группы эпидота [Th, редкоземельные элементы (ЛРЗЭ)]. Рутил, апатит и циркон стабильны во всем интервале изученных температур и давлений. В отличие от них, алланит при 750-800°С и 2.5-4.5 ГПа замещается монацитом, который, в свою очередь, стабилен до 1000°С и 4.5 ГПа (Hermann and Rubatto, 2009). Так как алланит и монацит избирательно аккумулируют Th, то сосуществующий с ними флюид/расплав будет в большей степени обогащен U (Hermann and Rubatto, 2009).

Также для реконструкции процессов частичного плавления пород проводятся эксперименты с использованием природных образцов высокобарических пород (Auzanneau et al., 2006; Перчук и др., 2009). Экспериментальные исследования эволюции метаграувакк при 800, 850, 900°С и 0.5–5 ГПа показали, что их частичное плавление происходит при РТ-параметрах, соответствующих границе эклогитовой и амфиболитовой фаций.

Изучение процессов плавления (700–1100°С и 3–4 ГПа) полиминеральных включений в гранатах из эклогитовых комплексов Эскамбрай, Максютовский и Самбагава



Рис. 1.1. Схема плавления в пелитовой системе. Красными линиями обозначен «мокрый» солидус для системы с >5 мас.% H₂O (до 3 ГПа, Nichols et al., 1994; 3-4.5 ГПа, Hermann and Spandler, 2008) и для системы с <1 мас.% H₂O (Schmidt et al., 2004). Жирной черной линией обозначено расположение реакции исчезновения фенгита в «сухих» системах (Irifune et al., 1994). Коричневым цветом обозначены линии реакций плавления и области несмесимости карбонатного и силикатного расплавов в «сухой» системе пелит- H₂O-CO₂ (до 5 ГПа, Thomsen and Schmidt, 2008; >5 ГПа, Grassi and Schmidt, 2011b). Зеленые линии – интерполяция линий солидуса системы пелит-CO₂ (2-3 ГПа, Tsuno and Dasgupta, 2011; >5 ΓΠa, Grassi and Schmidt, 2011b). A06: Auzanneau et al. (2006); D04: Dasgupta et al. (2004); GS11: Grassi and Schmidt (2011a, 2011b); HS08: Hermann and Spandler (2008); I94: Irifune et al. (1994); K05: Kessel et al. (2005a, 2005b); N94: Nichols et al. (1994); O98: Ono (1998); S97: Schmidt (1996); S04: Schmidt et al. (2004); SP98: Schmidt and Poli (1998); TD11: Tsuno and Dasgupta (2011); TS08: Thomsen and Schmidt (2008); VM94: Vielzeuf and Montel VS01: Vielzeuf (1994);and Schmidt (2001); Yaxley and Brey (2004).

показало, что изолированные включения силикатных и карбонатных минералов в гранате могут представлять собой продукты кристаллизации расплава (Перчук и др., 2009). Данное предположение подтверждаются наличием вокруг включений новообразованного граната с повышенным содержанием Са (Перчук и др., 2009). Минимальные РТ-оценки плавления включений карбонатных минералов в гранате, при участии водного флюида, составляют 800°С и 3 ГПа (Перчук и др., 2009).

1.3. Эволюция углеродсодержащего вещества в зонах субдукции: генезис графита и алмаза

Углеродсодержащее вещество широко распространено в метаосадочных породах разных ступеней метаморфизма и обычно имеет биогенное происхождение (Cesare, 1995). Метаморфизм приводит к процессу графитизации – прогрессивному необратимому переходу разупорядоченного/частично упорядоченного углеродсодержащего вещества в кристаллический графит (например, Wopenka and Pasteris, 1993; Beyssac et al., 2002a,b; Buseck and Beyssac, 2014). Процесс графитизации углеродсодержащего вещества подразделяется на два этапа: карбонизация и собственно графитизация (Рис. 1.2). На этапе карбонизации, в ходе погружения горных пород, происходит разложение сложных органических соединений (главным образом биогенной природы), с образованием углеводородов и углистого вещества (Buseck and Beyssac, 2014). При увеличении РТпараметров происходит постепенное удаление гетероатомов из «структуры» углистого вещества (графитизация), в результате чего происходит ее упорядочивание (Mochida et al., 2006). Рентгеноструктурный анализ графита in situ показал, что при температурах свыше 700°С структура графита становится упорядоченной (Landis, 1971) (Рис. 1.2). Графит в метаморфических породах способен возникать не только в результате прогрессивной трансформации углеродсодержащего вещества, но И кристаллизоваться ИЗ углеродсодержащих флюидов, в состав которых входят CO₂, CO и CH₄ (Luque, 1998), что подтверждается находками графита с различной степенью упорядоченности во флюидных включениях (Dubessy, 1984; Klemd et al., 1995; Kelley, 1996; Satish-Kumar, 2005; Shchepetova et al., 2017; Щепетова и др., 2019).

Генезис алмаза в метаморфических комплексах сверхвысоких давлений является дискуссионным. Существует три основных гипотезы, объясняющие образование алмаза в таких породах.



Рис. 1.2. Схема трансформации органических соединений в графит в ходе карбонизации и графитизации (Franklin, 1951; Buseck and Beyssac, 2014). В ходе метаморфизма высоких ступеней, при температуре свыше 700°С, углерод органического вещества переходит в графит. Масштабная линейка – 10 нм.

Первая гипотеза предполагает вынос алмазов мантийного происхождения на земную поверхность мафит-ультрамафитовыми расплавами, интенсивное замещение возникших пород, транспортировка алмазов в осадочные породы и дальнейшее их погружение в зонах субдукции (Marakushev, 1995).

Вторая гипотеза рассматривает кристаллизацию алмаза в глубинных тектонических зонах в условиях напряженного состояния, приводящего к раздроблению и диспергированию пород (Летников, 1983). Одновременно с интенсивным разрушением пород они подвергаются воздействию восстановленного флюида. Неравномерное распределение алмазов в породах связано с гетерогенностью Кокчетавского массива и различной проницаемостью пород (Летников, 1983). Указанные выше факторы могут также приводить к регрессивному полиморфному переходу алмаза в графит, либо к его «выгоранию» в СО, СО₂, CH₄ (Летников, 1983).

Третья гипотеза предполагает кристаллизацию алмаза из расплава/флюида (например, Dobrzhinetskaya et al., 2001, 2006; Hwang et al., 2001, 2005, 2006). В работах Hwang et al. (2001) и Korsakov and Hermann (2006) также было показано, что алмаз может кристаллизоваться при взаимодействии расплавов. При исследовании полифазных включений в гранате из гранат-клинопироксен-кварцевых пород алмазы были идентифицированы в ассоциации с сульфидами и флогопитом (Hwang et al., 2003). Присутствие сульфидов в этих включениях позволило предположить участие силикатсодержащего COHS-флюида в нуклеации и кристаллизации алмаза (Hwang et al., 2003).

Важная роль надкритического СОН флюида в образовании алмаза была показана в многочисленных работах (например, Sobolev and Shatsky, 1990; Sokol et al., 2001; Dobrzhinetskaya et al., 2003; Stöckhert et al., 2001). В работе Stöckhert et al. (2001), были исследованы полифазные включения в гранате, состоящие из алмаза, флогопита, апатита, парагонита и кварца. Сложный состав данных включений свидетельствует о кристаллизации алмаза из надкритического СОН флюида, обогащенного K, Na и SiO₂ (Stöckhert et al., 2001). Модель кристаллизации алмаза из флюида/расплава подтверждается многочисленными экспериментальными данными по синтезу алмаза в различных системах при мантийных РТ-параметрах (например, щелочная карбонатфлюидная система: Palyanov et al., 1999, 2002; сульфидный расплав: Palyanov et al., 2006; COH-флюид: Sokol et al. 2001).

Эксперименты в системах CO₂-C, CO₂-H₂O-C, H₂O-C и CH₄-H₂-C при давлении 5.7 ГПа и диапазоне температур 1200–1420°C показали, что нуклеация и рост кристаллов алмаза происходит при температурах 1300–1420°C в CO₂-C, CO₂-H₂O-C, H₂O-C системах

17

(Sokol et al., 2001). При этом кристаллизация алмаза из флюида сопровождается образованием метастабильного графита (Sokol et al., 2001). Стоит отметить, что температуры в экспериментальных системах значительно выше, чем оценки температур пика метаморфизма для алмазоносных пород Кокчетавского массива (900–1000°C; Sobolev and Shatsky, 1990) и комплекса Эрцгебирге (1050-1200°С; Massonne, 2003). Таким образом, появление метастабильного графита в породах метаморфических комплексов предшествовать сверхвысоких давлений должно нуклеации И последующей кристаллизации алмаза. Однако большинство находок графита в ассоциации с алмазом в метаморфических породах интерпретируется как частичная графитизация алмаза (например, Massonne et al., 1998; Dobrzhinetskaya et al., 1995; Klonowska et al., 2017).

Участие карбонатных фаз в образовании алмаза подтверждается находками включений карбонатов в алмазах (De Corte et al., 1998; Dobrzhinetskaya et al., 2006), а также алмазами, обнаруженными в богатых карбонатами метаморфических породах (Sobolev and Shatsky, 1990). Пальянов Ю.Н. с соавторами (Palyanov et al., 1999) продемонстрировал участие карбонатных флюидов-расплавов в транспортировке углерода и кристаллизации алмаза в результате взаимодействия с силикатами при высоких PTпараметрах. Экспериментальное моделирование процессов образования алмаза в ультравысокобарических доломитовых мраморах показало, что в данных породах алмаз кристаллизовался из карбонатитового расплава, находящегося в равновесии с богатым К флюидом (Shatsky et al., 2005). При анализе процессов кристаллизации алмаза в различных системах при P=5.2–7.5 ГПа и T=1150–1800°С было обнаружено, что наиболее благоприятной средой для кристаллизации алмаза являются умеренно-окисленные щелочные флюиды, а также H₂O- и CO₂-содержащие щелочно-карбонатные, карбонатносиликатные и силикатные расплавы (Пальянов и др., 2005).

На сегодняшний день в качестве модели образования алмаза в метаморфических комплексах сверхвысоких давлений рассматривается последовательное превращение углистое вещество→графит (>650°C)→алмаз (>4 ГПа, ≥900–1000°C), происходящее по мере увеличения РТ параметров метаморфизма (Sobolev and Shatsky, 1990).

1.4. Факторы сохранности реликтов высокобарических фаз при эксгумации пород

Реликты высокобарических фаз, коэсит и алмаз, зачастую сохраняются в виде включений в цирконе и/или гранате – минералах-контейнерах, реологические свойства (модуль сдвига, термическое расширение, модуль объемного сжатия) которых препятствуют обратному полиморфному переходу высокобарических фаз С и SiO₂ при эксгумации пород (Соболев и др., 1991; Dobrzhinetskaya et al., 1995; Корсаков и др., 1998; Каtayama et al., 2000b; Hermann et al., 2001; Liu et al., 2002; Korsakov et al., 2007; Klonowska et al., 2017). Недавние исследования показали, что рутил также является прочным минералом-контейнером, способным сохранять включения минераловиндикаторов различных стадий метаморфизма (Hart et al., 2016). Однако нередко алмаз обнаруживают в турмалине (Shimizu and Ogasawara, 2005, 2013, 2014; Musiyachenko et al., 2019), кианите (Massonne, 2003; Шацкий и др., 2015; Shchepetova et al., 2017; Щепетова и др., 2019), слюдах (De Corte et al., 2000), а также в кварц-полевошпатовом агрегате (Korsakov et al., 2004). Алмаз также был идентифицирован в биотит-хлорит-кварцевых псевдоморфоза происходило на заключительных стадиях регрессивного этапа метаморфизма. Альтернативная гипотеза рассматривает находки алмаза в биотит-хлорит-кварцевых псевдоморфозах как продукт метастабильной кристаллизации алмаза при PT-условиях амфиболитовой фации (Dobrzhinetskaya et al., 1994,2003; Лаврова и др., 1999).

Экспериментальное исследование кинетики полиморфного перехода кварц ⇒коэсит при 2.1–3.2 ГПа и 500–1010°С показало, что прямой (кварц →коэсит) переход протекает на порядок быстрее, чем обратный (коэсит →кварц) (Perrillat et al., 2003) Однако даже обратный полиморфный переход коэсита (зерно размером 5 мкм) в кварц, при температуре 800°С и давлении 2.5 ГПа, происходит всего за 255 минут, с увеличением объема на ~10% (Perrillat et al., 2003) (Рис. 1.3). Несмотря на высокие скорости обратного полиморфного перехода, коэсит нередко обнаруживают в метаморфических породах (например, Chopin, 1984; Sobolev et al., 1991; Schertl and Okay, 1994; Корсаков и др., 1998; Parkinson and Katayama, 1999; Massonne, 2001).

Основываясь на результатах изучения включений коэсита в клинопироксене из доломитового эклогита (Гриттинг, Норвегия), Д. Смит выявил три основные условия, обеспечивающие его сохранность (Smith, 1984). Данные условия справедливы и для других высокобарических фаз.

1. Наличие реологически прочного минерала-хозяина. Данные минералы способны компенсировать без хрупкого разрушения остаточные напряжения, возникающие во включениях, препятствуя увеличению объема, необходимому для полиморфного перехода (Gillet et al., 1984; Van der Molen and Van Roermund, 1986). Об этом свидетельствуют величины остаточных напряжений (~2.5 ГПа), полученные для включений монокристаллического коэсита в гранате (Parkinson and Katayama, 1999) и алмазе (Sobolev et al., 2000). Во включениях кварца с реликтами коэсита остаточные напряжения практически отсутствуют из-за растрескивания минерала-хозяина при полиморфном переходе коэсита в кварц и сбросе напряжений (Parkinson and Katayama,



Рис. 1.3. Экспериментальные кривые степени полноты протекания реакции коэсит→кварц. Х – степень превращения: 0 – исходная фаза, 1 – полное превращение (Perrillat et al., 2003).

1999). Изначально предполагалось, что минерал-хозяин должен быть достаточно «прочным», чтобы не происходило его растрескивания в ходе эксгумации пород (Mosenfelder et al., 2005), однако включения коэсита были обнаружены в доломите, обладающем совершенной спайностью и модулем сдвига μ=49.7 ГПа (Schertl and Okay, 1994).

2. Высокие скорости эксгумации пород на дневную поверхность. Изотопное датирование минералов позволило доказать, что быстрая эксгумация является отличительной особенностью комплексов сверхвысоких давлений (Hacker et al., 2003). Данные по ⁴⁰Ar/³⁹Ar датированию слюд, в сочетании с уже имеющимися возрастами, полученными при Sm-Nd датировании граната (Shatsky et al., 1999) и клинопироксена (Shatsky et al., 1999), а также U-Pb датировании циркона (Hermann et al., 2001; Katayama et al., 2001), позволили предположить, что эксгумация пород Кокчетавского массива с глубины порядка 180 км до глубин земной коры потребовала порядка 6 млн. лет (Hermann et al., 2001; Hacker et al., 2003), то есть происходила со скоростью до 4 см/год. Однако было показано, что при достижении породами уровня средней или верхней коры, скорость эксгумации значительно уменьшается. Добрецовым Н.Л. с соавторами скорости подъема Кокчетавских высокобарических пород кислыми расплавами от глубин 120 км до 90 км были оценены до 1 м/год, а от 90 км до 30 км – 0.5 см/год (Добрецов и др., 2005). Стоит отметить, что экспериментальные исследования Perrillat et al. (2003) показали, что только быстрой эксгумации недостаточно для объяснения сохранности коэсита в породах, которые позднее претерпевали высокотемпературный регрессивный метаморфизм.

3. Изоляция включений коэсита минералом-хозяином от воздействия флюида на регрессивном этапе. Наличие флюида при метаморфической эволюции пород сверхвысоких давлений подтверждается наличием флюидных включений в минералах (Philippot et al., 1995), а также частично сохраненными минеральными ассоциациями/структурами, характерными для магматических пород (Biino and Compagnoni, 1992). Находки коэсита на границе зерен граната и омфацита из эклогитов позволили предположить их изолированность от флюида в ходе эксгумации пород на дневную поверхность (Liou and Zhang, 1996). Находки незначительного количества H₂O в кварце, замещающем межзерновой коэсит, свидетельствуют о том, что инфильтрация флюида, способствующего переходу коэсита в кварц на регрессивном этапе метаморфизма, могла происходить при достаточно низких температурах (Liou and Zhang, 1996; Mosenfelder et al., 2005). С другой стороны, различная степень трансформации коэсита в кварц, была объяснена неравномерным распределением флюида в данной породе (Liou and Zhang, 1996; Mosenfelder et al., 2005).

В отличие от коэсита, алмаз был диагностирован не только в виде включений в надежных минералах-контейнерах (циркон, гранат, калийсодержащий клинопироксен) (Sobolev and Shatsky, 1990, Shatsky, 1995), но и в межзерновом пространстве (Korsakov et al., 2004), в кальцит-хлоритовых агрегатах, замещающих первичные гранат, пироксен и кианит (Лаврова и др., 1999). Находки кристаллов алмаза в межзерновом пространстве (кварц-полевошпатовом агрегате), свидетельствует о его сохранности в ходе регрессивных преобразований высокобарических пород (Korsakov et al., 2004). Замещение первичных высокобарических минералов кальцит-хлоритовым агрегатом происходит на заключительной стадии регрессивного этапа (~500°С) метаморфизма при участии флюида. Следовательно, даже присутствие флюида не способствует обратному полиморфному переходу алмаза в графит. Таким образом, находки включений алмаза в минерале не являются бесспорным доказательством его кристаллизации в поле стабильности алмаза. Напротив, включения коэсита в минералах однозначно указывают на образование минерала-хозяина в поле стабильности коэсита.

Многочисленные экспериментальные исследования повеления вешества континентальной коры при высоких давлениях и температурах (Hermann et al., 2006; Schmidt and Poli, 2014; Shatskiy et al., 2019 и ссылки в этих работах) позволили выявить особенности его преобразования в зонах субдукции. Несмотря на обширную экспериментальную базу, полученную для систем метапелитового состава (определение полей стабильности минералов и областей существования силикатных и силикатнокарбонатных расплавов, реконструкция процессов миграции элементов в ходе плавления пород), верификация природных образцах этих данных на метапелитов, метаморфизованных в условиях алмазной субфации, практически не проводилась. Исследование образцов высокобарических пород участка Барчинский позволило выявить, что в пределах этого блока совмещены породы, имеющие различные степени плавления и экстракции расплава, а также отличающиеся РТ-тренды эволюции (Stepanov et al., 2016).

Детальное минералого-петрографическое исследование алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский позволило реконструировать особенности отдельных этапов их эволюции, предложить модели образования породообразующих и акцессорных минералов (включая полиморфные модификации С и SiO₂), а также оценить степени частичного плавления этих пород и скорости их эксгумации.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Подготовка материалов

Для исследования образцов комплексом различных аналитических методов была произведена следующая *пробоподготовка*:

- 1. Изготовление плоскополированных пластинок (30 шт.).
- 2. Дробление образцов на фракции различного размера.
- Изготовление «шашек» из эпоксидной смолы с минеральными зернами на рабочей поверхности.

Дробление образцов происходило в несколько этапов. Для измельчения крупных образцов (но с входной крупностью не более 15 см) до 10 мм была использована щековая дробилка Pulverisette 1, Classic line, Fritsch. Далее пробы измельчались на виброистирателе ВИ 4350 (Россия) до размера 250 мкм для дальнейшего извлечения циркона и рутила (1/2 объема пробы). Извлечение циркона произведено с использованием сит, и проба была разделена на три фракции: <250 мкм, 250–500 мкм, >500 мкм. Затем фракция размером 250-500 мкм была разделена на магнитную и немагнитную, и методом шлихования на легкую и тяжелую фракции. Из тяжелой немагнитной фракции извлечен циркон для имплантирования в шашки из эпоксидной смолы диаметром 25 мм. Также было извлечено три типа зерен рутила: (1) зерна рутила с минеральными и флюидными включениями; (2) крупные (~200 мкм) зерна рутила без включений для геохимических исследований in situ и (3) зерна рутила (10 мг) без включений для U-Pb датирования методом ID-TIMS. Зерна рутила (1) и (2) разновидностей были имплантированы в шашку из эпоксидной смолы для КР-спектроскопии, рентгеноспектрального лальнейшего исследования методами микроанализа, сканирующей электронной микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов.

2.2.Аналитические методы

Оптическая микроскопия. Оптическая идентификация минералов, поиск минеральных и флюидных включений, а также определение петрографических взаимоотношений фаз были выполнены с помощью микроскопа Olympus BX51, совмещенного с фотовидеокамерой Olympus COLOR VIEW III.

Энергодисперсионные (EDS) анализы породообразующих и акцессорных минералов, а также фотографии в обратно-рассеянных электронах (BSE) выполнены с использованием *растрового сканирующего электронного микроскопа* TESCAN MIRA 3LMU, совмещенного с энергодисперсионной системой химического анализа INCA

Energy 450+ XMax 80 (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Новосибирск). Интервал накопления спектра – 20 с, при силе тока 1.5 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Волнодисперсионные (WDS) анализы породообразующих и акцессорных минералов были выполнены на *рентгеноспектральном микроанализаторе* JEOL JXA-8100, оснащенном пятью спектрометрами с волновой дисперсией (Лаврентьев и др., 2015 а,б) (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН). Интервал накопления спектра – 10–20 с, при силе тока 50–200 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Предел обнаружения варьировал от 0.01 до 0.03%. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения. Данный метод также использовался для получения поэлементных карт граната с целью определения неоднородности его химического состава.

Для определения концентраций Fe, Ti, V и Cr в кианите методом рентгеноспектрального микроанализа (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований CO PAH) были использованы следующие параметры: ускоряющее напряжение 20 кВ, номинальное значение тока 200 нА, время набора сигнала на пике и на фоне по 180 с. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения. Пределы обнаружения для Fe – 24 ppm, Ti – 39 ppm, V – 134 ppm и Cr – 33 ppm. Концентрации Zr в рутиле также определены методом рентгеноспектрального микроанализа, ускоряющее напряжение при измерениях составило 20 кВ, сила тока – 200 нА, время набора сигнала на пике и на фоне по 120 с, достигнутый предел обнаружения Zr составляет 16 ppm.

Определение концентрации Ті в цирконе выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 (ЦКП Геоаналитик, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург), оснащенном пятью волновыми спектрометрами. Ті регистрировался одновременно на четырех спектрометрах с использованием кристаллов-анализаторов РЕТ и LPET. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, ток зонда – 200 нА. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения. Достигнутый предел обнаружения Ті в цирконе – 12 ррт. Панхроматические КЛ-изображения зерен циркона получены с использованием силы тока 4 нА.

Анализ редкоэлементного состава рутила был проведен *методом массспектрометрии вторичных ионов* на ионном зонде Cameca IMS-4f в Ярославском Филиале ФТИАН РАН. Анализы были выполнены при следующих параметрах: сфокусированный первичный пучок ионов O⁻₂ с энергией 14.5 кэВ диаметром 25–30 мкм, ток первичных ионов 7–8 нА. Определялись интенсивности вторичных ионов ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, 90 Zr, 100 Mo, 123 Sb, 181 Ta, 232 Th, 238 U, 184 W, 178 Hf, 118 Sn, 93 Nb, 55 Mn, 51 V, 27 Al. Точность определения концентраций микропримесей характеризуется величиной 5–10% для концентраций >1 ppm и 15–20% в диапазоне концентраций 1–0.1 ppm (Bottazzi et al., 1994; Jochum et al., 2000).

U-Pb ID-TIMS датирование рутила проводилось в Институте геологии и геохронологии докембрия (ИГГД РАН, Санкт-Петербург) в лаборатории геохронологии и геохимии изотопов. Пробы отмывались в 0.02N HCl при температуре 70°C в течение 30 минут. Разложение проводилось в концентрированной HF при температуре 220°C в течение 2 суток. Выделение Pb и U из зерен рутила проводилось на ионообменной смоле BioRad AG 1-X8 (100–200 меш) в Вг-форме с последующей доочисткой U на ионообменной смоле UTEVA. Определение содержаний Pb и U проводилось методом изотопного разбавления с использованием смешанного трассера, обогащенного изотопами 235 U и 208 Pb. Измерения изотопов Pb и U проводились на многоколлекторном массспектрометре TRITON TI. Лабораторное загрязнение при исследованиях не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Определение U-Pb возраста рутилов было выполнено по стандартной методике с погрешностью измерения Pb/U отношений, равной 0.3% (2 σ). Расчеты изотопных отношений и возраста минералов проводились в программе Isoplot/Ex 3 (Ludwig, 2003).

Индивидуальные КР-спектры полиморфных модификаций С и SiO₂, а также акцессорных минералов и флюидных включений, были получены методом КРспектроскопии на спектрометре HR-800 (Horiba Jobin Yvon) (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН) при следующих параметрах: длины волн лазера 325, 514 и 532 нм, ширина входной щели 50-200 мкм (в зависимости от размера объекта съемки), решетка 1800 штр/мм, время накопления спектра от 20 до 500 секунд. Стоит отметить, что из-за сильной люминесценции кианита (при λ =532 нм и λ =514 нм), поиск компонентов CH₄ (2917 см⁻¹; Hansen et al., 2002) и H₂O_ж (широкий пик на 2750–3900 см⁻¹; Walrafen, 1964) проводился при использовании лазера с λ =325 нм. Диагностика минералов черного цвета методом КР-спектроскопии оказалась затруднительной, так как черный цвет приводит к активному поглощению лазерного возбуждения и выгоранию минерала. 2D и 3D КР-картирование циркона, кианита, а также включений полиморфных модификаций SiO₂ в кианите, было произведено с использованием системы КРспектроскопии WITec alpha300AR (Уральский центр коллективного пользования «Современные нанотехнологии», Уральский федеральный университет, Екатеринбург). Детальные параметры 2D и 3D картирования приведены в Табл. 2.1.

	2D		3D
	XY	YZ	
Размер области (мкм)	20x15	15x30	35x35x15
Разрешение (точки)	200x150	150x300	105x105x15
Интервал накопления спектра в точке	0.54 c	0.64 c	0.37 c
Объектив	100x air (NA 0.9)		
Длина волны лазера	488 нм		
ССД камера	ЕМССД камера		

Таблица 2.1. Параметры 2D и 3D КР-картирования циркона, кианита, а также включений полиморфных модификаций SiO₂ в кианите.

Для определения ориентировки и изучения внутреннего строения порфиробластов кианита был использован метод *дифракции отраженных электронов (ДОЭ)*. Для получения карт кристаллографических ориентировок (карт Кикучи), пробоподготовке было уделено особое внимание. Образцы были отполированы как механически (алмазной пастой ~1 мкм), так и химико-механически, с использованием коллоидного раствора SiO₂ (50 нм), обеспечивающим химическое травление поверхности зерен. После полировки на поверхность образца напылялся углерод толщиной 5–7 нм. Исследования были выполнены на электронном микроскопе Jeol-6390LV, работающим совместно с приставками Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD NordlysNano, под управлением программы AZtec v.3.2 (ЦКП Геоаналитик, ИГГ УрО РАН). Карты Кикучи, образованные обратно-рассеянными электронами, автоматически индицировались программой, и графические изображения были получены с помощью программного обеспечения Channel5. Карты ориентировок представлены в виде цветных изображений, в которых цвет каждой фазы соответствует приведенным ориентировкам.

КЛ-топограммы порфиробластов кианита были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV с приставкой Gatan Chroma CL2UV (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН), при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени накопления 300 мс и на приставке для катодолюминесценции CITL Mk5, совмещенной с оптическим микроскопом Carl Zeiss Axio Scope.A1 (Лаборатория эволюции палеоокеанов и мантийного магматизма, Новосибирский государственный университет) при 10–15 кВ и 500 мкА. Для крупных порфиробластов кианита было получено несколько КЛ-топограмм, дальнейшее совмещение которых проводилось в программе CorelDRAW.

ГЛАВА 3. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА

На сегодняшний день существует две альтернативных модели образования Кокчетавского массива. Согласно первой модели, Кокчетавская субдукционноколлизионная зона представляет собой тектонический коллаж из деформированных фрагментов докембрийского Кокчетавского микроконтинента, венд-кембрийского мегамеланжа (террейнов палеосубдукционной зоны) и раннеордовикского аккреционного клина (Dobretsov et al., 1995a,b; Theunissen et al., 2000; Добрецов и др., 2006) (Рис. 3.1). Зона мегамеланжа, протяженностью 80 км и шириной 17 км, имеет субширотное простирание (Добрецов и др., 2006; Буслов и др., 2015). Данные породы обнаружены в пределах блоков двух структурных этажей: (1) венд-кембрийского мегамеланжа, где совмещены блоки высоко- и ультравысокобарических пород, сформированных в широком диапазоне давлений и температур (глубины 60–200 км), и (2) аккреционной призмы, содержащей эклогиты, которые были метаморфизованы на глубинах около 60 км (Добрецов и др., 2006).

Альтернативная модель опубликована в работах Maruyama and Parkinson (2000) и Kaneko et al. (2000). Согласно этой модели, Кокчетавский массив является субгоризонтальной структурой, которая образовалась в результате глубинной (свыше 200 км) субдукции и последующий эксгумации пород в виде единого цельного блока. Породы высоких и сверхвысоких давлений сверху и снизу по разрезу окружены породами более низких ступеней метаморфизма. Тектонические границы, окружающие блок пород высоких и сверхвысоких давлений, субгоризонтальны, и изредка пересекаются крутопадающими разломами (Kaneko et al., 2000). Породы высоких и сверхвысоких давлений разделены на четыре уровня (Masago, 2000; Ota et al., 2000).

Породы уровня I, самого низкого в структурном плане, представлены амфиболитами, ортогнейсами и сланцами, перекристализованными при условиях амфиболитовой фации (700–815°С, 1.2–1.3 ГПа) (Masago, 2000; Ota et al., 2000). Породы уровня II представлены пелито-псаммитовыми гнейсами и белыми сланцами, а также измененными на регрессивном этапе эклогитами с линзами гранатовых перидотитов, которые испытали пиковые условия метаморфизма (780–1000°С 3.7–6.0 ГПа) (Okamoto et al., 2000). Породы, принадлежащие к уровню III, представлены ортогнейсами и амфиболитами, метаморфизованными при 730–750°С и 1.1–1.4 ГПа. Породы четвертого уровня, самого верхнего в структурном плане, представлены кварцевыми метаосадками и

вторичными амфиболитами; данные породы претерпели РТ-условия эпидотамфиболитовой фации при 400–500°С и 0.9 ГПа.

Дальнейшие структурно-метаморфические исследования пород Кокчетавского массива (например, Theunissen et al., 2000; Dobretsov and Shatsky, 2004) позволили установить, что отдельные типы пород Кокчетавского массива отвечают различным РТусловиям, а также отличаются степенью деформированности, что свидетельствует о различных механизмах эксгумации пород. Совокупно эти данные противоречат модели японских исследователей Maruyama and Parkinson (2000) и Kaneko et al. (2000).

Изучению природы протолита алмазоносных Кокчетавских пород посвящены многочисленные исследования (например, Shatsky et al., 1999); Добрецов и др., 2006; Буслов и Вовна, 2008; Stepanov et al., 2016b; Shatsky et al., 2019). В данных работах показано, что алмазоносные породы (возраст пика метаморфизма 530 млн.лет; например, Херманн и др., 2006) структурно и генетически связаны с гранитогнейсами и осадочным чехлом Кокчетавского микроконтитента (Буслов и др., 2015). Метаосадочная толща Кокчетавского метаморфического комплекса подразделяется на кварцито-терригенную, терригенно-карбонатную и песчано-сланцевую (Буслов и Вовна, 2008). При этом терригенно-карбонатные и кварцито-терригенные толщи относятся к илектинской серии (Буслов и Вовна, 2008). Нижняя часть илектинской серии представлена углеродистыми сланцами, доломитами, мраморами и сидеритами и образует шарыкскую свиту (Буслов и Вовна, 2008); верхняя часть илектинской серии, включающая кокчетавскую свиту, состоит из кварцитов и кварц-хлорит-серицитовых сланцев (Буслов и Вовна, 2008). Песчано-сланцевая толща содержит в себе как графитистые карбонатные и терригенные породы, так и циркон-рутилоносные кварциты, поэтому ее отнесение к шарыкской или кокчетавской свите оказалось затруднительным (Буслов и Вовна, 2008). Протолитом алмазоносных пород считаются неопротерозойские терригенно-карбонатные породы чехла Кокчетавского микроконтинента (например, Соболев и Шацкий, 1987; Sobolev and Shatsky, 1990; Dobretsov et al., 1995b; Добрецов и др., 2006; Жимулев, 2007).

Степанов А.С. с соавторами сопоставил составы ультравысокобарических гнейсов Кокчетавского массива с типичными терригенными метаосадками и ортогнейсами данного района, рассматриваемыми в качестве их потенциальных протолитов (Stepanov et al., 2014). Протолит ультравысокобарических пород отличался относительно низкими содержаниями Al на фоне повышенных содержаний Na и Ca, что соответствует грауваккам (Stepanov et al., 2014). Изменение содержаний петрогенных и рассеянных элементов в метаграувакках в ходе метаморфической эволюции Степанов А.С. объясняет

процессами ультравысокобарического частичного плавления и экстракции расплава (Stepanov et al., 2014).

Согласно структурно-метаморфическим исследованиям, в пределах Кокчетавского массива выделяется два домена по условиям образования и составу протолита (Theunissen et al., 2000): западный Кумдыкольский и восточный Кулетский, разделенные Чаглинской зоной разломов, имеющей северо-восточное простирание (Рис. 3.1). Оценки пика метаморфизма для пород алмазоносного Кумдыкольского блока – более 4 ГПа и 900-1000°С (Sobolev and Shatsky, 1990; Шацкий и др., 1991; Dobretsov et al., 1995a,b; Maruyama and Parkinson, 2000; Михно и Корсаков, 2015), для коэситсодержащих пород Кулетского блока – менее 3.8 ГПа и менее 750°С (Parkinson, 2000). Минералогические и геохимические критерии позволили разделить Кокчетавский мегамеланж на пять террейнов: Барчи-Коль (Dia+Coe и НТ-эклогиты), Кумды-Коль (Dia+Coe и НТ-эклогиты), Сулу-Тюбе (МТ-эклогиты), Энбек-Берлык (МР-породы) и Кулет (Сое и МТ-эклогиты) (Добрецов и др., 2006). Отличительной чертой Кокчетавского массива является наличие коэсита и алмаза, которые свидетельствуют о высоких скоростях (1.8 см/год) эксгумации пород с разных уровней глубинности (алмазная и коэситовая субфации) на дневную поверхность (Перчук и др., 1998; Hacker et al., 2003; Добрецов и др., 2006). Возраст пика метаморфизма алмазоносных пород Кокчетавского массива, определенный U-Pb датированием циркона, составляет ~530 млн. лет (Claoué-Long et al., 1991; Hermann et al., 2001, 2006; Katayama et al., 2001, 2003).

Участок Барчинский является частью Кумдыкольского алмазоносного блока и расположен в 17 км западнее от озера Кумды-Коль. В пределах блока переслаиваются гнейсы, карбонатно-силикатные породы, эклогиты и др. (Лаврова и др., 1996,1999; Korsakov et al., 2002) (Рис. 3.2). Гнейсы подразделяются на кианитовые, клинопироксеновые, клиноцоизитовые, биотитовые, гранат-биотитовые и двуслюдяные (Лаврова и др., 1996; Korsakov et al., 2002). РТ-условия образования алмазсодержащих пород участка Барчинский были ранее оценены по гранат-клинопироксеновому геотермометру (900–1000°С при давлениях >4.3 ГПа; Korsakov et al., 2002). Алмазоносные высокоглиноземистые породы были обнаружены на участке Барчинский при разведочном бурении скважин сотрудниками Кокчетавской ГРЭ (Шацкий и др., 2015). На месторождении Кумды-Коль алмазоносные кианитовые породы практически неизвестны, тогда как для участка Барчинский, и в особенности его юго-западного продолжения, кианитсодержащие породы преобладают среди других типов высокобарических пород (Корсаков и др., 1998; Лаврова и др., 1999; Korsakov et al., 2002; Шацкий и др., 2015). Именно эти породы стали объектом исследования в данной работе.



Рис. 3.1. Геологическая схема Кокчетавского массива (Добрецов и др., 1998; Dobretsov and Shatsky, 2004; Добрецов и др., 2006). (1) UHP Уровень 1 (породы алмазной субфации); (2) UHP Уровень 2 (породы коэситовой субфации); (3) MP Уровень 3 (глиноземистые метаосадки и коронитовые метадолериты); (4) LP уровень; (5,7) фундамент и осадочный чехол; (6) амфиболиты, амфиболитовые сланцы, кварциты.



Рис. 3.2. Схема геологического строения участка Барчинский, составленная по результатам разведочного бурения Кокчетавской геолого-разведочной экспедиции, а также по данным Masago (2000), Korsakov et al. (2002) и Stepanov et al. (2016b).

ГЛАВА 4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ

4.1. Минералого-петрографическая характеристика

Алмазоносные кианитовые гнейсы достаточно широко распространены в пределах участка Барчинский. Образцы алмазоносных кианитовых гнейсов были отобраны из элювиальных отложений. Для детального исследования нами было выбрано шесть образцов пород этого типа. Данные породы имеют лепидогранобластовую структуру, массивную, реже – гнейсовидную текстуру и неясную полосчатость, выраженную в наличии лейкократовых прослоев (Рис. 4.1). Исследуемые породы состоят из крупных (5-10 мм), частично хлоритизированных порфиробластов светло-коричневого граната (общее содержание – 20–30 об.%) и серо-голубого кианита (до 20 об.%), окруженных мелко- и среднезернистым кварц-полевошпат-слюдяным матриксом (Рис. 4.2-4.4). В кианитовых гнейсах диагностирован широкий спектр акцессорных минералов: циркон, рутил, графит, апатит, монацит, турмалин, пирротин, алланит, дюмортьерит, а также высокобарические фазы – алмаз и коэсит (Рис. 4.5). Большая часть акцессорных минералов идентифицирована в виде включений в породообразующих минералах. Особенности распределения акцессорных минералов в исследуемых породах будут обсуждены отдельно для каждого минерала. Характерный для высокоглиноземистых пород умеренных температур и давлений ставролит был идентифицирован в виде единичных зерен-включений в рутиле. Далее в главе дана последовательная характеристика породообразующих и акцессорных минералов, указанных в порядке распространенности в исследуемых породах.

Породообразующие минералы

<u>Кианит</u> идентифицирован в виде порфиробластов (до 1 см) и в виде небольших (до 200 мкм) включений в гранате. В исследуемых породах присутствует два морфологических типа порфиробластов кианита. Для обоих типов характерно наличие многочисленных включений, среди которых наиболее распространенными являются кварц, графит и алмаз. Различие порфиробластов состоит в характере распределения этих включений в пределах зерна, а также в наличии характерных для каждого типа кианита иных акцессорных минералов. Стоит отметить, что оба морфологических типа кианита не имеют предпочтительной ориентировки относительно полосчатости пород.



Рис. 4.1. Образец (а) и плоскополированная пластинка (б) алмазоносного кианитового гнейса, демонстрирующие текстурно-структурные особенности пород. Желтыми линиями на (б) показаны границы лейкократовых обособлений, красными линиями обведены крупные порфиробласты кианита.



Рис. 4.2. Фотографии алмазоносных кианитовых гнейсов, демонстрирующие их минералого-петрографические особенности. (а-в) плоскополированные пластинки с крупными порфиробластами кианита, (г) профиль плоскополированной пластинки (отраженный свет) – крупные порфиробласты кианита приурочены к «лейкократовым обособлениям» (обозначены желтой линией), обогащенным полевым шпатом, кварцем и мусковитом (фенгитом).



Рис. 4.3. Фотографии алмазоносных кианитовых гнейсов (проходящий свет), демонстрирующие их минералого-петрографические особенности.



Рис. 4.4. Фотографии породообразующих минералов алмазоносных кианитовых гнейсов (проходящий свет): (а,б) кианит, (в,г) гранат, (д) биотит, (е) мусковит, (ж,е) калиевый полевой шпат с микропертитовыми вростками альбита.

б) a) B Gr Rt Grt 100 мкм 50 мкм 100 мкм д) Grt Mnz e) Ap Mnz GI Ky-I 30 мкм 50 мкм 30 мкм 3) Ж Qz Tur Po 200 мкм 100 мкм 500 мкм л) Coe+Qz M) Ky-l St Rt 200 мкм 30 мкм 50 мкм н) 0) Ky-II п) Grt Dia Coe Ky-II Dia 10 мкм 20 мкм 20 мкм

Рис. 4.5. Фотографии акцессорных минералов алмазоносных кианитовых гнейсов (проходящий свет, кроме (е) – отраженный свет, (л) – ВЅЕ изображение): (а) циркон, (б) рутил, (в) графит, (г) апатит, (д-е) монацит, (ж) турмалин, (з) пирротин, (и) алланит, (к) дюмортьерит, (л) ставролит, (м,н) коэсит, (о,п) алмаз.
Первый морфологический тип (Ky-I) кианита представлен крупными (до 1 см) удлиненными призматическими кристаллами, бесцветными в поляризованном свете. В порфиробластах кианита I типа нами было обнаружено зональное распределение минеральных включений (Рис. 4.6; а-г). В данных порфиробластах выделяются ядро (Ку-I_c), богатое включениями графита и кварца (Рис. 4.6; г), и кайма (Ky-I_r), лишенная таких включений, но содержащая достаточно крупные (до 30 мкм) кубооктаэдрические кристаллы алмаза (Рис. 4.1; в). Важно отметить, что включения высокобарических полиморфных модификаций SiO₂ (коэсит) и C (алмаз) также были идентифицированы и в ядрах порфиробластов кианита I типа (Рис. 4.6; г, Рис. 4.7). Размер кристаллов алмаза в этих ядрах не превышает 5 мкм (Рис. 4.6; г). Данная особенность является характерной для порфиробластов кианита I типа, поскольку неоднократно отмечалась в разных образцах пород участка Барчинский и нами, и нашими предшественниками (Korsakov et al., 2010; Шацкий и др., 2015; Shchepetova et al., 2017; Щепетова и др., 2019). В некоторых порфиробластах кианита наблюдается хиастолитоподобное распределение включений графита (Рис. 4.6; а). Подробная характеристика кристаллов графита приведена на стр. 59. Помимо перечисленных выше минералов, порфиробласты кианита содержат включения коэсита, рутила, фенгита, биотита, фторапатита, монацита, циркона, пирротина, дюмортьерита и полевых шпатов (альбита, олигоклаза). Подробное описание данных минералов приведено далее по тексту.

Второй морфологический тип кианита (*Ky-II*) представлен бесцветными в поляризованном свете изометричными кристаллами небольшого размера (200 мкм–3 мм). В отличие от описанного выше кианита I типа, кианит II типа не имеет зонального распределения минеральных включений. Данный тип кианита содержит крупные единичные включения кубооктаэдрических кристаллов алмаза размером до 30 мкм, реже – включения графита (10–20 мкм), рутила (до 30 мкм), циркона (до 20 мкм) и монацита (до 30 мкм) (Рис. 4.6; д-е).

В рамках работы был детально исследован типичный порфиробласт кианита I типа с зональным распределением минеральных включений (Рис. 4.8). Выбор данного морфологического типа обусловлен наличием в нем многочисленных минеральных включений, характер распределения которых позволяет определить РТ-параметры кристаллизации порфиробластов кианита (Rezvukhina et al., 2020b).

Внутреннее строение порфиробласта кианита было исследовано методами Рамановской спектроскопии, дифракции отраженных электронов и катодолюминесценции (Рис. 4.8). Большой размер порфиробласта кианита (7×4 мм) не позволил провести КРкартирование высокого разрешения по всему его объему, поэтому для картирования был



Рис. 4.6. Фотографии кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а) порфиробласты кианита с зональным распределением включений графита; (б) зональный порфиробласт кианита с четкой границей (желтая линия) между графитовым ядром (Ky-Ic) и «чистой» алмазсодержащей каймой (Ky-Ir); (в) и (г) увеличенные области, обозначенные желтыми квадратами; (д,е) незональные зерна кианита второго типа с включениями алмаза (±графит±рутил).



Рис. 4.7. Микрофотографии (а) и представительные КР-спектры (б-в) включений коэсита и алмаза в ядре порфиробласта кианита (Ky-I_c).



Рис. 4.8. Фотографии исследуемого порфиробласта кианита в проходящем (а) и отраженном (б) свете; красным прямоугольником обозначена область для КР-картирования; (в) 2D КР-карта вариаций полуширины пика на 325 см⁻¹; (г) 2D КР-карта минеральных включений в кианите (голубой цвет): кварц (красный), графит (зеленый); (д) коллаж КЛ-карт; (е) представительные КР-спектры включений графита и кварца в порфиробласте кианита.

выбран локальный участок (Рис. 4.8; б). Изучение порфиробласта кианита методом Рамановской спектроскопии выявило неоднородность его внутреннего строения.

КР-спектр кианита содержит большое количество колебательных мод (~15). Поскольку кианит кристаллизуется в триклинной сингонии, интерпретация его КРспектров является нетривиальной задачей. 2D картирование порфиробласта кианита показало, что особенности его внутреннего строения могут быть реконструированы только при исследовании полуширины пика 325 см⁻¹ (Рис. 4.8; в). На Рамановской карте, построенной на основании полуширины данной полосы, отчетливо выявляются индивиды, образующие двойник. Различие в величинах полуширины 325 см⁻¹ пика может свидетельствовать о вариациях кристаллографической ориентировки индивидов, образующих двойник. Параметры основных пиков КР-спектра (положение, полуширина и интенсивность) кианита остаются неизменными в пределах исследуемой области.

Как и КР-картирование, детальные КЛ-топограммы порфиробластов кианита позволили установить неоднородность их внутреннего строения, которую выявляют зоны и домены с различной интенсивностью КЛ-свечения (Рис. 4.8; д). Ядра порфиробластов кианита имеют однородное строение и характеризуются низкой интенсивностью КЛсвечения (Рис. 4.9; 2), в то время как каймы имеют неоднородное строение и более яркое КЛ-свечение (Рис. 4.9; 1,3,4). Аналогично краевым зонам крупных порфиробластов, мелкие зерна кианита, окружающие крупные кианитовые порфиробласты, также имеют концентрическую зональность на КЛ-топограммах (Рис. 4.9; а; Рис. 4.10). Порфиробласты кианита имеют красный оттенок на КЛ-топограммах (Рис. 4.9-4.11), что обычно связывают с примесью Cr₂O₃ (Müller et al., 2012). Наличие на КЛ-топограммах локальных участков с аномально высокой КЛ-интенсивностью вокруг включений монацита может быть обусловлено радиационным повреждением кианита. Зональность порфиробластов кианита на КЛ-картах является ростовой. КЛ-картирование порфиробластов кианита показало, что зональность порфиробластов, выявленная на КЛ-топограммах, практически соответствует зональности в распределении минеральных включений (Рис. 4.11); в «чистых» каймах порфиробласта наблюдается отчетливая гетерогенность (до 7 ростовых зон).

Для определения изменения кристаллографической ориентировки отдельных доменов порфиробласта кианита был использован метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ). Данным методом была исследована максимально возможная прямоугольная область порфиробласта кианита (Рис. 4.12; а). Исследование показало, что ориентировка доменов порфиробласта кианита значительно изменяется (~20°), а различие



Рис. 4.9. КЛ-карта порфиробласта кианита (а) с увеличенными областями (1-4).



Рис. 4.10. КЛ-карты мелких зерен кианита, приуроченных к крупным кианитовым порфиробластам.



Рис. 4.11. КЛ-карта порфиробласта кианита с хиастолитоподобным распределением графита.



Рис. 4.12. Кристаллографическая ориентировка отдельных доменов порфиробласта кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а) обзорная фотография порфиробласта кианита в проходящем свете с выделенной областью ДОЭ картирования; (б, в) дифракционные картины порфиробласта кианита, демонстрирующие двойникование в кианите и волнообразное изменение его ориентировки вдоль удлинения; (г) обратные полюсные фигуры; (1-14) схематичное изображение ориентировки элементарной ячейки с кристаллографическими осями (<100> красный цвет, <010> зеленый цвет и <001> голубой цвет), цвета элементарных ячеек соответствуют цветам на рисунках (б) и (в).

в кристаллографических ориентировках между двумя доменами порфиробласта кианита подтверждает наличие двойникования, идентифицированного методом КР-спектроскопии (Рис. 4.8; в).

Гранатобразует крупные изометричные, бледно-розовые в поляризованном свете порфиробласты (до 7 мм), а также был идентифицирован в виде бесцветных включений в кианите (до 300 мкм), рутиле (до 50 мкм) и цирконе (до 30 мкм). Порфиробласты граната имеют интенсивную трещиноватость. В отличие от порфиробластов кианита I типа, зональное распределение минеральных включений в порфиробластах граната наблюдается значительно реже и проявляется в наличии ядра, богатого включениями графита и/или кварца (Рис. 4.4; в, г). Помимо включений графита и кварца, порфиробласты граната содержат включения алмаза, коэсита, рутила, циркона, апатита, монацита и турмалина, а также полифазные включения, состоящие из полевых шпатов, кварца и слюд.

<u>Полиморфные модификации SiO₂ (квари, коэсит)</u> В исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсах обнаружены две полиморфные модификации SiO₂ – кварц и коэсит. Кварц, являясь породообразующим минералом в матриксе гнейсов, также присутствует в виде включений в кианите, гранате, цирконе и рутиле. Коэсит был идентифицирован в виде включений в кианите, гранате и цирконе. Средний размер исследуемых включений SiO₂ в кианите составляет 10–20 мкм, поэтому их идентификация проводилась методом КР-спектроскопии (Рис. 4.13). В порфиробластах кианита было обнаружено два типа включений SiO₂: мономинеральный кварц и кварц с реликтами коэсита.

Из 48 исследованных включений SiO₂, 15 содержат реликты коэсита, прочие же представлены мономинеральным кварцем. Смещения полосы с частотой 464 см⁻¹ до 473 см⁻¹ в KP-спектрах мономинерального кварца, и до 471 см⁻¹ в спектрах кварца с реликтами коэсита, связано с наличием остаточных напряжений во включении (Hemley, 1987; Kouketsu et al., 2014). Вариации в соотношении интенсивностей пиков 464 см⁻¹/128 см⁻¹, которые были обнаружены при KP-картировании включений SiO₂ в порфиробластах кианита, свидетельствуют об изменении кристаллографической ориентировки отдельных доменов в пределах этих включений (Foucher et al., 2017; Fries and Steele, 2018) (Рис. 4.14). Смещение основной полосы в KP-спектре коэсита, расположенной на 521 см⁻¹, до 525 см⁻¹, как и в случае включений кварца, свидетельствует о наличии остаточных напряжений (Hemley, 1987). Для части включений, выведенных на поверхность шлифа, также наблюдаются смещения основных пиков кварца/коэсита в KP-спектре, аналогичное описанному в работе Korsakov et al. (2007). При исследовании



Рис. 4.13. КР-спектры невскрытых включений кварца (а) и коэсита (б) в кианите из алмазоносных кианитовых гнейсов; (в–г) эталонные спектры, взятые из базы данных RUFF (https://rruff.info/).



Рис. 4.14. Вариации в соотношении интенсивностей пиков 464 см⁻¹/128 см⁻¹ для вскрытых включений кварца в порфиробластах кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов. Данные вариации свидетельствуют об изменении кристаллографической ориентировки отдельных доменов в пределах этих включений (Foucher et al., 2017; Fries and Steele, 2018).

включений полиморфных модификаций SiO₂ методом КР-картирования нам также удалось обнаружить оптически неразличимый разупорядоченный графит (Рис. 4.15), находящийся в виде включений в коэсите, а также на границе реликтов коэсита и регрессивной каймы кварца.

<u>Мусковит/фенгит</u> идентифицирован как в матриксе пород, так и в виде включений (до 200 мкм) в гранате, кианите и алланите. В матриксе исследуемых пород мусковит/фенгит образует бесцветные в поляризованном свете (100–300 мкм) деформированные пластинчатые кристаллы с отчетливо проявленной спайностью по {001} и листовато-зернистые чешуйчатые агрегаты (Рис. 4.4; е). Зачастую мусковит/фенгит в ассоциации с хлоритом образует каймы замещения вокруг порфиробластов кианита.

Биотит формирует изогнутые пластинчатые кристаллы в матриксе, размером до 200 мкм, с весьма совершенной спайностью по {001} (Рис. 4.4; д). В шлифе имеет резкий плеохроизм от бледно-желтого до красновато-коричневого цвета. Включения биотита (20–100 мкм) были обнаружены в кианите и гранате.

Полевые шпаты в гнейсе представлены как щелочными разновидностями, так и плагиоклазами. Калиевый полевой шпат был идентифицирован в матриксе пород (Рис. 4.4; ж), а также в составе полифазных включений в порфиробластах граната, в ассоциации с мусковитом, биотитом, рутилом, апатитом, монацитом, графитом и хлоритом (Рис. 4.16, б). Калиевый полевой шпат, идентифицированный в матриксе пород, содержит пертитовые вростки альбита (Рис. 4.4; з). Плагиоклазы были идентифицированы в матриксе пород, а также в составе полифазных включений в порфиробластах кианита и граната, в ассоциации с кварцем, хлоритом, биотитом и рутилом (Рис. 4.16, а).

Акцессорные минералы

<u>Циркон</u> образует округлые зерна (размером до 350 мкм) в матриксе пород, а также в виде включений (до 250 мкм) округлой формы в кианите и гранате (Рис. 4.17). КЛ- и КРкартирование зерен циркона из алмазоносных кианитовых гнейсов выявило их сложное внутреннее строение (Rezvukhina et al., 2020а), выражающееся в наличии доменов с различной КЛ- и КР-интенсивностью (Рис. 4.18). КР-спектр циркона содержит восемь основных колебательных мод (202 см⁻¹, 214 см⁻¹, 225 см⁻¹, 356 см⁻¹, 395 см⁻¹, 439 см⁻¹, 975 см⁻¹, 1008 см⁻¹), однако наиболее чувствительной модой к радиационному облучению циркона является мода 1008 см⁻¹, полуширина и сдвиг которой увеличиваются при увеличении степени радиационного облучения кристалла (Nasdala et al., 2001). В исследуемых нами цирконах была также обнаружена зависимость между полушириной и



Рис. 4.15. Результаты КР-картирования включения SiO₂ в порфиробласте кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а) фотография исследуемого включения, с выделенными областями картирования; (в, д) 2D-сканы, полученные при КР-картировании; (б, г, е) КР-спектры минеральных фаз в исследуемом включении.



Рис. 4.16. BSE-изображения полифазных включений, содержащих полевые шпаты.



Рис. 4.17. Фотографии циркона из алмазоносных кианитовых гнейсов (проходящий свет).



Рис. 4.18. КЛ-топограммы зональных цирконов из алмазоносных кианитовых гнейсов. Римскими цифрами подписаны отдельные домены, МІ – минеральные включения.

смещением пика на 1008 см⁻¹ и степенью радиационного облучения циркона.

Домены (1) представляют собой округлые, видимые в проходящем свете ядра размером до 30 мкм в диаметре (Рис. 4.18). В данном домене идентифицированы включения низкобарических минералов (графит и кварц) (Табл. 4.1). Обычно ядра окружены радиальными трещинами и имеют низкую КЛ интенсивность. Ядра цирконов отчетливо выделяются на КР-картах интенсивности и полуширины пика на 1008 см⁻¹: данный домен имеет самые низкие значения интенсивности и самые высокие значения полуширины пика 1008 см⁻¹ (Рис. 4.18).

Домены (II) являются внутренними мантийными частями, обрамляющими ядра (Рис. 4.18–4.19). Внешние мантии не содержат минеральных включений и оптически неразличимы в проходящем свете от внутренних мантий и краевых частей, поэтому они были идентифицированы по умеренной интенсивности КЛ, высоким значениям полуширины пика на 1008 см⁻¹ и его низкой интенсивности.

Домены (III) представлены внешними мантийными частями. На КЛ топограммах это зоны с самой высокой КЛ интенсивностью, а на КР-картах – участки с самыми низкими величинами полуширины и самыми высокими интенсивностями пика на 1008 см⁻¹ (Рис. 4.18–4.19). Именно эти домены в кристаллах циркона содержат многочисленные включения алмаза, коэсита, граната, графита и рутила (Рис. 4.18–4.19).

Домены (IV) образуют зоны нарастания на домены II или III, не содержат минеральных включений и отчетливо выделяются на КЛ топограммах как область с низкой интенсивностью КЛ излучения (Рис. 4.18–4.19). На КР-картах полуширины пика на 1008 см⁻¹ данные домены имеют высокие значения, а на картах интенсивности – низкие (Рис. 4.19; г,д).

Схожая зональность в цирконах была описана ранее для алмазоносных пород Кокчетавского массива (Hermann et al., 2001, 2006; Shimizu and Ogasawara, 2014; Stepanov et al., 2016 a,b).

<u>Рутил</u> формирует призматические или округлые зерна в матриксе (до 1 мм), а также идиоморфные включения (до 500 мкм) в гранате, кианите и цирконе (Рис. 4.20). В порфиробластах граната были диагностированы игольчатые кристаллы рутила (до 20 мкм в длину), лишенные закономерной кристаллографической ориентировки. В поляризованном свете зерна рутила имеют красно-коричневый цвет, реже – темно-фиолетовый. Они содержат большое количество минеральных включений, среди которых преобладают графит, гранат и фторапатит; включения алмаза, Mg-кальцита, мусковита и цинксодержащего ставролита встречаются реже (Рис. 4.21).

Таблица 4.1. Характеристика различных доменов в цирконе из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Домен	Положение в зерне	КЛ интенсивно сть	Интенсив- ность v ₃ (SiO ₄)	Полуширина v ₃ (SiO ₄), cm ⁻¹	Степень метамиктизации	Ti, ppm	НfO ₂ , мас. %	U, ppm	Th, ppm	Включения	Тип домена*
Ι	центр	низкая	очень низкая	10-17	Сильно разупорядоченный	н.п.	2,15	до 1500	115	графит, кварц, рутил	Ib
П	внутренние мантии	низкая	низкая	5-12	Слабо разупорядоченный	до 40	1,82	200-250	н.п.	-	Ia
Ш	внешние мантии	высокая	высокая	6-10	Слабо разупорядоченный	до 64	1,82	н.п.	н.п.	алмаз, коэсит, гранат, графит	Ia
IV	края	низкая	низкая	4-13	Слабо разупорядоченный	н.п.	1,62-1,89	100-570	н.п450	_	Ia

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения; * названия доменов циркона согласно Замятин и др. (2017).



Рис. 4.19. Циркон из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а) фотография исследуемого зерна циркона (отраженный свет); (б) КЛ-карта; (в-д) 2D сканы, полученные при КР-картировании; (в) распределение минеральных фаз в цирконе; (г) карта значений полуширины основного пика циркона на 1008 см⁻¹; (д) карта интенсивности основного пика циркона на 1008 см⁻¹; (д) карта интенсивности основного пика циркона на 1008 см⁻¹; (е) КР-спектры циркона и минеральных включений в нем; (ж) сравнение КР-спектров различных доменов циркона.



Рис. 4.20. Фотографии рутилсодержащих минеральных ассоциаций из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а-з) BSE изображения; (и-м) проходящий свет.



Рис. 4.21. Представительные КР-спектры включений в рутиле. Пунктирными линиями обозначены пики минерала-хозяина (рутила).

Полиморфные модификации С (графит, алмаз). Графит формирует кристаллы (до 250 мкм) пластинчатой формы (включения в кианите, гранате, кварце и цирконе), а также таблитчатые кристаллы и хлопьевидные скопления в матриксе пород (100-500 мкм) (Рис. 4.22). В отраженном свете и на ВЅЕ-изображениях наблюдается отчетливая спайность по {0001}. В редких случаях графит в матриксе пород содержит включения мусковита и хлорита. Методом КР-спектроскопии были детально исследованы невскрытые включения графита в кианите (Рис. 4.23). КР-спектр графита содержит два основных пика в интервале 1000–2000 см⁻¹: D₁ (1352 см⁻¹) и G (1583 см⁻¹) и во второй области: S₁ (2700 см⁻¹) и S₂ (2900 см⁻¹) (Tuinstra and Koenig, 1970a, b). Следует отметить, что поскольку графит непрозрачен для лазера, полученная по КР-спектрам информация характеризует лишь внешние части его зерен.

Пик D₁ в КР-спектре традиционно используется для характеристики степени разупорядочения графита – чем выше интенсивность этого пика относительно G, тем больше степень разупорядоченности структуры графита (Sadezky et al., 2005). В ряде работ было показано, что степень упорядоченности графита зависит от РТ-условий метаморфизма (Wopenka and Pasteris, 1993; Beyssac et al., 2002a). Так, в изученных образцах высокометаморфизованных пород пик D₁ отсутствовал или имел низкую интенсивность (в сравнении с пиком G) (Beyssac et al., 2002a). В графитах из пород низких ступеней метаморфизма интенсивность пика D₁, напротив, значительна (Beyssac et al., 2002a) (Рис. 4.23; б). В изучаемых нами образцах степень упорядоченности графита значительно варьирует не только в пределах всего порфиробласта кианита, но и в пределах одной его ростовой зоны (Рис. 4.23; а).

В исследуемых кианитовых гнейсах кристаллы *алмаза* были диагностированы в кианите, гранате, рутиле и цирконе (Рис. 4.24). Из всего морфологического разнообразия алмазов, описанных в работе Шацкий и др. (1998), в исследуемых кианитовых гнейсах преобладают алмазы кубооктаэдрического габитуса (Рис. 4.24). В отличие от достаточно крупных (до 700 мкм) кристаллов алмаза из наиболее распространенных типов пород Кокчетавского массива, алмазы из кианитовых гнейсов участка Барчинский имеют гораздо меньший размер (5–20 мкм).

Следует отметить, что размер изученных нами кристаллов алмаза значительно отличается даже в пределах отдельного порфиробласта кианита: в графитовых ядрах порфиробластов кианита кристаллы алмаза имеют размер ~ 5 мкм, в «чистых» каймах – до 20 мкм. В редких случаях (в зернах кианита второго типа Ky-II) кристаллы алмаза имеют графитовую рубашку (Рис. 4.24; е). Разупорядоченный графит в ассоциации с алмазом не



Рис. 4.22. Фотографии (проходящий свет) различных форм выделения графита из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а-б) идиоморфные включения графита в гранате, (в) хлопьевидные зерна графита на границе кианита и мусковита, (г) идиоморфные включения графита в кианите.



Рис. 4.23. (а) представительные КР-спектры кристаллов графита из кианитовых гнейсов (1 спектр – высокоупорядоченный, 7 спектр – разупорядоченный) в пределах одной ростовой зоны порфиробласта кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов; (1–7) фотографии включений графита в кианите (КР-спектры получены для зерен графита в центральных частях изображений); (б) КР-спектры графита из пород различных ступеней метаморфизма (верхний спектр – высокие ступени метаморфизма, нижний спектр – низкие ступени метаморфизма) из работы Beyssac et al. (2002а).



Рис. 4.24. Фотографии (проходящий свет), демонстрирующие кубооктаэдрические кристаллы алмаза, а также их сростки, идентифицированные в «чистых» каймах порфиробластов кианита (а, в-з) и в порфиробластах граната (б) из кианитовых гнейсов.

был обнаружен при исследованиях методом КР-спектроскопии. На расстоянии первых микрон от кристаллов алмаза были диагностированы исключительно идиоморфные кристаллы высокоупорядоченного графита. КР-спектр алмаза характеризуется наличием интенсивной полосы на 1332 см⁻¹ (Solin and Ramdas, 1970; Beyssac et al., 2002 a, b). Ранее было показано, что наличие остаточных напряжений может существенно менять положение и полуширину алмазного пика (1332 см⁻¹) (Nasdala et al., 2005). Для включений алмаза в кианите из исследуемых пород определены положение пика (1331-1335 см⁻¹) и его полуширина (4.06-6.63 см⁻¹) (Рис. 4.25). Зависимости этих параметров от размеров кристаллов алмаза и их расположения в порфиробласте кианита обнаружено не было (Рис. 4.25). Поскольку мы не обнаружили закономерного изменения полуширины алмазного пика, его смещение не связано с остаточными напряжениями в алмазе (Nasdala et al., 2005).

Включения микроалмазов (~20 мкм) в рутиле находятся в ассоциации с Мдкальцитом и CO₂. Некоторые включения алмаза в рутиле образуют срастания с гранатом, который был идентифицирован по наличию пиков 350 см⁻¹, 560 см⁻¹, 920 см⁻¹ и 1045 см⁻¹. В цирконах кристаллы алмазов (~20 мкм) находятся в ассоциации с коэситом, гранатом, графитом и рутилом. КР-исследования алмаза в цирконе показали, что полуширина и положение основного пика в КР-спектре алмаза (1332 см⁻¹; Solin and Ramdas, 1970) варьируют от 5.8 до 6.8 см⁻¹ и от 1332.5 до 1333.5 см⁻¹ соответственно (Рис. 4.26).

<u>Апатит</u> идентифицирован в виде бесцветных округлых/идиоморфных зерен (100– 300 мкм) в матриксе пород, а также в виде включений (10–100 мкм) в кианите, гранате, цирконе и рутиле. В матриксе обнаружены округлые зерна апатита, содержащие ламели темноцветного минерала (~2–3 мкм), обогащенного редкоземельными элементами (монацита?) (Рис. 4.5; г). Диагностика данного минерала методом КР-спектроскопии оказалась затруднительной, так как его черный цвет приводит к активному поглощению лазерного возбуждения и выгоранию минерала.

<u>Монацит</u> обнаружен в матриксе пород и в виде включений в гранате, кианите и цирконе. Зерна монацита имеют округлую форму, и желтоватый оттенок. В матриксе пород идентифицированы коронарные структуры, для которых характерно наличие монацитового ядра, окруженного каймами апатита и REE эпидота (Рис. 4.27).

<u>Турмалин</u> идентифицирован в виде темно-синих призматических кристаллов и сферолитовых агрегатов (Рис. 4.5; ж). Турмалин обнаружен исключительно в порфиробластах граната, частично замещенных хлоритом и фенгитом. Кристаллы турмалина имеют сильный плеохроизм от почти бесцветного до насыщенного синего цвета.



Рис. 4.25. Результаты КР-исследования включений алмаза в кианите: (а) фотография кристаллов алмаза (проходящий свет); (б) КР-спектры кристаллов алмаза, для каждого спектра приведены полуширина и позиция основного пика алмаза (1332 см⁻¹; Solin and Ramdas, 1970).



Рис. 4.26. Значения полуширины и позиции пика на 1332 см⁻¹ в КР-спектре алмаза из различных ультравысокобарических пород и абразивных материалов.



Рис. 4.27. Коронарные структуры (а-б) в матриксе алмазоносных кианитовых гнейсов, состоящие из монацитового ядра, окруженного ростовыми каймами монацита и алланита; (в) замещение монацита апатитом и хлоритом (в гранате); (г) неизмененные включения монацита в гранате (BSE изображения).

66

<u>Дюмортьерит</u> установлен исключительно в порфиробластах кианита, где он образует игольчатые кристаллы длиной 100–200 мкм, в непосредственной близости от которых были диагностированы кварц, фенгит, рутил и коэсит (Рис. 4.5; к). Минерал характеризуется сильным плеохроизмом, от светло-розового до пурпурного или от темнофиолетового до бесцветного.

<u>Пирротин</u> формирует зерна размером до 100 мкм, которые были идентифицированы в виде включений в кварце, в графитовых ядрах порфиробластов кианита, а также в матриксе пород (Рис. 4.5; з). В отраженном свете имеет кремовый оттенок.

<u>Алланит</u> образует крупные идиоморфные зерна (до 400 мкм) серо-зеленого цвета в матриксе пород, а также бесцветные/светло-желтые включения (50–80 мкм) в порфиробластах кианита (Рис. 4.5; и). Алланит в матриксе пород окружен каймами поликристаллического агрегата, диагностика которого оказалась затруднительной, ввиду его глубокого вторичного замещения. Включения в алланите представлены кварцем, гранатом, монацитом, рутилом, мусковитом и фенгитом.

<u>Ставролит</u> идентифицирован исключительно в виде включений (до 50 мкм) в рутиле и кианите (в срастании с рутилом) (Рис. 4.5; л).

<u>Мд-кальцит</u> обнаружен во флюидных включениях в гранате, кианите и рутиле.

Полифазные включения в породообразующих и акцессорных минералах

В алмазоносных кианитовых гнейсах породообразующие (кианит, гранат, кварц) и акцессорные (рутил) минералы содержат многочисленные полифазные включения. Данные включения можно разделить на три типа: (1) флюидные включения; (2) полифазные включения (~100 мкм) преимущественно карбонатно-силикатного состава с газовыми компонентами и (3) относительно крупные (до 700 мкм) полностью раскристаллизованные включения силикатного состава.

Флюидные включения имеют небольшой размер (до 15 мкм), округлую/неправильную форму или отрицательную огранку. Флюидные включения диагностированы в порфиробластах кианита, в рутиле, в кварце из матрикса и во включениях кварца в кианите (Рис. 4.28). Основными компонентами флюидных включений являются CO₂±CH₄±H₂O, реже установлены N₂ и кристаллические фазы – Mgкальцит и графит. Методом КР-спектроскопии установлено, что оптически неразличимый графит во флюидных включениях имеет разупорядоченную структуру, характерную для графита, образованного из COH-флюида в результате резкого сброса температур (Luque, 1998).



Рис. 4.28. Микрофотографии флюидных включений в породообразующих минералах алмазоносных кианитовых гнейсов (проходящий свет).

Методом КР-спектроскопии во флюидных включениях из порфиробластов идентифицированы $CO_2 \pm N_2 \pm Dia \pm Ms \pm Gr \pm CH_4 \pm H_2O$ (Рис. 4.29). кианита были Большинство флюидных включений в кварце состоят из H₂O+CH₄±CO₂±N₂±Gr±Cal (Рис. 4.30-4.31). Чаще всего, флюидные включения в кианите и в кварце образуют поля и цепочки, приуроченные к залеченным трещинам, что позволяет рассматривать их как вторичные (Рёддер, 1987). Однако некоторые зерна кварца, содержащие флюидные включения с CO₂±Ms, были установлены в порфиробластах кианита в непосредственной близости от включений коэсита и алмаза. Флюидные включения в рутиле состоят из CO₂±CH₄±N₂ (Рис. 4.21). Данные включения встречаются в виде единичных представителей, не приурочены к залеченным трещинам, а также имеют отрицательную огранку (форма и симметрия соответствует симметрии минерала-хозяина). Совокупность перечисленных выше критериев позволяет отнести данные флюидные включения к первичным (Рёддер, 1987). В непосредственной близости от флюидных включений были идентифицированы алмаз, Mg-кальцит и гранат. Отсутствие пиков жидкой воды в некоторых КР-спектрах исследуемых флюидных включений может объясняться двумя факторами: (1) высокие отношения CO₂/H₂O_ж и низкая растворимость воды в плотной CO₂, и (2) наличие воды в виде тонкой пленки на стенках флюидных включений из-за различия в смачивающих способностях CO₂ и H₂O (Berkesi et al., 2009). В связи с этим, оценка плотностей СО₂ во флюидных включениях не проводилась. В дальнейшем планируется изучение флюидных включений методами термобарогеохимии для уточнения их состава и реконструкции эволюции флюидного режима.

Полифазные включения преимущественно карбонатно-силикатного состава с газовыми компонентами были установлены в краевых частях порфиробластов граната (Рис. 4.32; а-в). Включения не выведены на поверхность шлифа, и диагностика фаз в них проводилась методом КР-спектроскопии. Данные включения имеют сложный состав – содержат кристаллические фазы (Mg-Cal+Dia+Ms±Ky±Gr±Rt) и газовые компоненты (N₂+CH₄+CO₂). Чаще всего, данные включения декрипитированы, что не позволяет достоверно оценить состав расплава, из которого они кристаллизовались.

Полностью раскристаллизованные включения силикатного состава также были диагностированы в порфиробластах граната (Рис. 4.32; г-е), однако они имеют больший размер и другой состав (Qz+Ky+Kfs+Ms+Bt+Ap+Rt). В отличие карбонатно-силикатных включений, в данных включениях не обнаружены алмаз и кальцит. Проверить наличие/отсутствие газовых компонентов оказалось затруднительным, так как включения выведены на поверхность шлифа, однако полости, которые могли остаться после испарения флюида, отсутствуют.



λ=532 нм/

3500

3000



Рис. 4.29. Представительные КР-спектры компонентов флюидных включений в порфиробластах кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов.

a)

б)

Интенсивность

Ky

500

200 400 600



Рис. 4.30. Фотография флюидного включения в кварце, которое, в свою очередь, является включением в кианите (а); 2D-скан, полученный при КР-картировании (б); представительные КР-спектры фаз в исследуемом включении (в,г).



Рис. 4.31. Представительные КР-спектры (а) основных компонентов, идентифицированных во флюидном включении (б) в кварце из матрикса кианитовых гнейсов.


Рис. 4.32. Микрофотографии полифазных включений в гранате: (а-в) включения карбонатно-силикатного состава с газовыми компонентами (проходящий свет) и (г-е) включения силикатного состава (BSE-изображения).

4.2. Химический состав породообразующих и акцессорных минералов

Породообразующие минералы

<u>Кианит</u> (<u>Al₂SiO₅</u>) по составу близок к стехиометричному Al₂SiO₅, содержит примеси Fe₂O₃ (до 0.22 мас.%), Ti (до 72 ppm), V (до 400 ppm) и Cr (до 270 ppm).

<u>Гранат [(Mg,Fe,Mn,Ca)₃Al₂(SiO₄)₃]</u> представлен твердыми растворами спессартинпироп-гроссуляр-альмандинового состава с преобладанием альмандинового минала (Рис. 4.33; Табл. 4.2). В гранатах наблюдается химическая зональность от центра (Alm₆₈Prp₂₁Grs₁₀Sps₁) к краю (Alm₅₉Prp₂₂Grs₁₈Sps₁) (Рис. 4.34; Табл. 4.2). На треугольной диаграмме Ca-Mg-(Fe+Mn) составы гранатов из алмазоносных кианитовых гнейсов попадают в ту же область, что и составы гранатов из ранее охарактеризованных биотитовых гнейсов и гранат-кианит-слюдяных сланцев Кокчетавского массива (Shatsky et al., 2003; Шацкий и др., 2015) (Рис. 4.33).

Включения граната в богатом графитом ядре порфиробласта кианита имеют химическую зональность, выраженную в увеличении гроссулярового и уменьшении пиропового и альмандинового миналов от центра зерна к краю (C:Alm₅₉Prp₂₅Grs₁₅Sps₁; R:Alm₅₇Prp₂₋₀Grs₂₂Sps₁), и соответствуют по химическому составу краевым частям порфиробластов граната в матриксе пород. В «чистой» кайме порфиробласта кианита включения граната разделяются на две группы: (1) имеющие химическую зональность, выраженную в увеличении пиропового и уменьшении гроссулярового и альмандинового миналов от центра к краю (C:Alm₆₀Prp₁₃Grs₂₆Sps₁; R:Alm₅₇Prp₂₀Grs₂₂Sps₁), и (2) лишенные зональности (Alm₇₆Prp₁₆Grs₇Sps₁). Стоит отметить, что область составов включений граната в «чистой» кайме порфиробласта кианита не перекрывается с областью составов граната в матриксе пород (Рис. 4.35; Табл. 4.3). Включения граната в алланите незональны и по химическому составу практически соответствуют краевым частям граната из исключением повышенного содержания спессартинового матрикса, за минала $(Alm_{58}Grs_{16}Prp_{22}Sps_4).$

<u>Слюды (мусковит, биотит)</u>. Согласно существующей классификации IMA (Международная минералогическая ассоциация), в изученных образцах диагностированы мусковит (с различным содержанием селадонитового компонента) и биотит. Содержания Si во включениях <u>мусковита [KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂]</u> в порфиробластах граната и кианита составляют 3.12-3.44 ф.е. и 2.95-3.16 ф.е. соответственно, а в матриксе породы достигают 3.31 ф.е. (Табл. 4.4; Табл. 4.5). Наибольшие содержания селадонитового минала в мусковите характерны для включений в порфиробластах граната и кианита. Содержание Ti в мусковите достигает 0.25 ф.е., данное значение было зафиксировано во включении в



Рис. 4.33. (а) Соотношение Са-, Mg- и Fe+Mn- компонентов в составе граната из различных пород Кокчетавского массива по данным Shatsky et al. (2003), Sobolev et al. (2007), Katayama and Maruyama (2009), Sobolev et al. (2011), Шацкий и др., 2015. Кружками обозначены составы граната из исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов: желтые – центральные части порфиробластов граната, оранжевые – краевые, зеленые – центральные части включений граната в кианите, синие – краевые. (б) Химическая зональность в порфиробластах граната из исследуемых пород, кружки – центральные части, квадраты – краевые части. Одинаковым цветом показаны центральные и краевые части одного зерна граната.



Рис. 4.34. Химическая зональность в порфиробласте граната (а) из исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов, (б) профили изменения мольных долей миналов в зерне граната.

							B-09	-04							
		Гранат 1	-		Гранат 2			Гранат 3			Гранат 4			Гранат 5	
	С	М	R	С	М	R	С	М	R	С	М	R	С	М	R
SiO ₂ , мас. %	38,1	37,9	38,2	38,1	38,0	38,4	38,4	38,1	38,3	37,9	38,0	38,3	38,2	37,7	38,5
TiO ₂	0,04	0,04	0,04	0,11	0,02	0,02	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,10	0,07	0,03
Al_2O_3	21,7	21,6	21,9	21,9	21,8	21,8	21,7	21,9	21,8	21,6	21,6	21,9	21,9	21,6	22,1
FeO	31,2	31,0	27,5	29,1	28,9	26,6	29,6	30,2	26,6	30,4	31,0	27,7	28,3	32,5	27,0
MnO	0,24	0,22	0,24	0,21	0,22	0,26	0,22	0,23	0,30	0,21	0,23	0,27	0,24	0,30	0,26
MgO	5,62	5,92	5,73	6,24	6,60	5,99	7,03	6,52	5,20	5,92	5,97	5,73	6,70	5,26	6,44
CaO	3,32	3,33	6,45	4,63	4,47	7,18	3,25	3,33	7,80	3,72	3,21	6,31	4,54	2,88	6,00
Na ₂ O	0,07	0,02	0,03	0,04	0,05	0,01	0,01	0,05	0,01	0,05	0,03	0,01	0,09	0,05	0,02
K ₂ O	н.п.	н.п.	н.п.	Н.П.	Н.П.	0,01	Н.П.	Н.П.	0,01	0,01	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
СУММА	100,3	100,0	100,0	100,3	100,1	100,2	100,3	100,3	100,1	99,9	100,0	100,3	100,1	100,3	100,3
Si, φ.e	2,99	2,98	2,98	2,97	2,97	2,98	2,99	2,97	2,99	2,98	2,98	2,98	2,97	2,98	2,98
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al	2,01	2,00	2,01	2,01	2,01	2,00	1,99	2,01	2,00	2,00	2,00	2,01	2,01	2,01	2,01
Fe	2,05	2,04	1,79	1,90	1,89	1,73	1,93	1,98	1,73	2,00	2,04	1,81	1,85	2,14	1,75
Mn	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	0,66	0,69	0,67	0,72	0,77	0,69	0,82	0,76	0,60	0,69	0,70	0,67	0,78	0,62	0,74
Ca	0,28	0,28	0,54	0,39	0,37	0,60	0,27	0,28	0,65	0,31	0,27	0,53	0,38	0,24	0,50
Na	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	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	0,00
СУММА	8,01	8,02	8,01	8,02	8,03	8,02	8,02	8,02	8,01	8,02	8,02	8,01	8,03	8,02	8,01
Alm	68,3	67,4	59,5	62,8	62,0	56,9	63,7	65,3	57,6	66,2	67,4	59,9	61,2	70,8	58,2
Sps	0,52	0,49	0,52	0,46	0,48	0,56	0,48	0,50	0,66	0,46	0,52	0,60	0,52	0,66	0,57
Pyr	21,9	22,9	22,1	24,0	25,3	22,8	26,9	25,0	20,1	23,0	23,2	22,1	25,8	20,5	24,7
Grs	9,29	9,25	17,9	12,8	12,3	19,7	8,95	9,19	21,7	10,4	8,95	17,5	12,5	8,06	16,6

Таблица 4.2. Химический состав (WDS анализы) порфиробластов граната из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. С – центральные части порфиробластов граната, М – мантийные, R – краевые.

Таблица 4.2. Продолжение.

							B-5-1	4							
		Гранат 1			Гранат 2			Гранат 3			Гранат 4			Гранат 5	
	С	Μ	R	С	М	R	С	М	R	С	М	R	С	М	R
SiO ₂	37,6	38,0	38,5	37,8	37,8	38,4	38,0	38,0	38,4	38,1	38,7	38,5	38,4	38,4	38,8
TiO ₂	н.п.	0,04	0,04	0,03	0,08	н.п.	0,05	0,02	0,05	0,05	Н.П.	Н.П.	н.п.	н.п.	н.п.
Al ₂ O ₃	21,4	21,7	22,0	21,6	21,6	21,9	21,7	21,7	21,9	21,7	21,5	21,8	21,5	21,8	21,5
FeO	33,2	31,4	28,4	31,6	31,1	27,2	31,0	30,5	26,7	29,6	29,3	25,7	30,5	29,3	27,2
MnO	0,33	0,21	0,25	0,24	0,24	0,28	0,23	0,23	0,31	0,25	0,23	0,32	0,26	0,18	0,40
MgO	5,11	6,09	5,98	5,64	5,73	6,30	5,90	6,07	5,48	6,85	6,98	5,41	6,60	6,78	5,56
CaO	2,54	3,26	5,26	3,28	3,28	6,17	3,22	3,62	7,68	3,43	3,81	8,48	3,09	3,82	7,32
Na ₂ O	0,05	0,02	0,03	0,02	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,06	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
K ₂ O	Н.П.	Н.П.	Н.П.												
СУММА	100,2	100,7	100,5	100,2	99,9	100,3	100,2	100,1	100,4	100,0	100,5	100,2	100,4	100,2	100,8
Si	2,98	2,97	2,99	2,98	2,98	2,98	2,99	2,98	2,98	2,98	3,00	2,99	3,00	2,99	3,01
Ti	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	0,00
Al	2,00	2,00	2,01	2,00	2,01	2,01	2,00	2,01	2,00	2,00	1,97	2,00	1,97	2,00	1,97
Fe	2,20	2,06	1,85	2,08	2,05	1,77	2,04	2,00	1,73	1,93	1,90	1,67	1,99	1,90	1,77
Mn	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03
Mg	0,60	0,71	0,69	0,66	0,67	0,73	0,69	0,71	0,63	0,80	0,81	0,63	0,77	0,79	0,64
Ca	0,22	0,27	0,44	0,28	0,28	0,51	0,27	0,30	0,64	0,29	0,32	0,71	0,26	0,32	0,61
Na	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	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	0,00
СУММА	8,03	8,03	8,00	8,02	8,02	8,02	8,01	8,02	8,02	8,02	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01
Alm	72,3	67,4	61,7	68,5	68,0	58,4	67,6	66,0	57,2	63,7	62,5	55,2	65,6	63,0	58,0
Sps	0,73	0,44	0,56	0,52	0,52	0,61	0,50	0,50	0,68	0,54	0,50	0,70	0,57	0,39	0,86
Pyr	19,8	23,2	23,1	21,8	22,3	24,1	22,9	23,4	21,0	26,3	26,6	20,7	25,3	26,0	21,1
Grs	7,09	8,95	14,6	9,11	9,16	17,0	8,98	10,0	21,1	9,45	10,4	23,4	8,51	10,5	20,0

Таблица 4.2. Продолжение.

							B-11-	14							
		Гранат 1			Гранат 2			Гранат 3			Гранат 4			Гранат 5	
	С	Μ	R	С	М	R	С	Μ	R	С	Μ	R	С	Μ	R
SiO ₂	38,7	38,4	38,7	38,5	38,3	38,4	38,2	38,6	38,2	38,4	38,7	38,5	38,5	38,4	38,8
TiO ₂	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
Al ₂ O ₃	21,9	21,5	21,9	21,7	21,8	21,8	21,7	21,5	21,6	21,7	21,9	21,8	21,8	21,6	22,0
FeO	28,0	30,5	27,7	30,5	30,1	27,0	31,5	29,1	27,2	29,1	27,7	27,5	28,5	29,2	28,1
MnO	0,30	0,26	0,28	0,30	0,28	0,39	0,19	0,28	0,28	0,31	0,28	0,28	0,31	0,32	0,30
MgO	6,90	6,60	6,47	6,42	6,96	5,77	5,82	7,05	4,99	6,33	6,47	5,41	6,75	6,67	6,25
CaO	4,70	3,09	5,36	3,39	3,36	7,54	3,13	3,67	7,40	4,25	5,36	7,12	4,17	4,03	5,97
Na ₂ O	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
K ₂ O	н.п.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
СУММА	100,4	100,4	100,4	100,8	100,8	100,8	100,5	100,2	99,7	100,1	100,4	100,6	100,0	100,1	101,3
Si	3,00	3,00	3,00	2,99	2,98	2,98	2,99	3,00	3,00	3,00	3,00	2,99	3,00	3,00	2,99
Ti	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	0,00
Al	1,99	1,97	2,00	1,99	1,99	1,99	2,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,98	1,99
Fe	1,81	1,99	1,80	1,99	1,96	1,75	2,06	1,90	1,79	1,90	1,80	1,79	1,86	1,90	1,81
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	0,80	0,77	0,75	0,74	0,81	0,67	0,68	0,82	0,58	0,74	0,75	0,63	0,78	0,78	0,72
Ca	0,39	0,26	0,45	0,28	0,28	0,63	0,26	0,31	0,62	0,36	0,45	0,59	0,35	0,34	0,49
Na	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	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	0,00
СУММА	8,01	8,01	8,00	8,01	8,03	8,03	8,01	8,01	8,01	8,00	8,00	8,01	8,00	8,01	8,02
Alm	60,0	65,6	59,7	65,5	63,9	57,0	68,4	62,4	59,4	63,0	59,7	59,1	61,7	62,7	59,5
Sps	0,65	0,57	0,61	0,65	0,60	0,83	0,42	0,61	0,62	0,68	0,61	0,61	0,68	0,70	0,64
Pyr	26,4	25,3	24,8	24,5	26,3	21,7	22,5	26,9	19,4	24,5	24,8	20,7	26,0	25,5	23,6
Grs	12,9	8,51	14,8	9,32	9,14	20,4	8,70	10,1	20,7	11,8	14,8	19,6	11,6	11,1	16,2



Рис. 4.35. Химический состав включений граната в кианите из алмазоносных кианитовых гнейсов: (а) фотография порфиробласта кианита с включениями граната (отраженный свет); (б, в, д, е) поэлементные карты, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа; (г) соотношение Са-, Мg- и Fe- компонентов в составе включений граната из порфиробластов кианита. Химический состав включений граната (1–9) приведен в Таблице 4.5.

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	СУММА	Alm	Sps	Prp	Grs
							Гранат	1						
C	38,8	0,02	21,6	30,6	0,36	5,39	3,54	0,07	Н.П.	100,4	67,8	0,82	21,3	10,1
R	38,6	0,03	21,5	31,0	0,36	5,27	3,70	Н.П.	Н.П.	100,4	68,1	0,81	20,7	10,4
							Гранат	2						
С	37,9	0,01	21,3	34,0	0,45	4,33	2,43	0,07	Н.П.	100,6	75,1	1,00	17,0	6,88
R	37,9	0,03	21,1	33,8	0,44	4,24	2,43	0,07	Н.П.	100,0	75,2	1,00	16,8	6,95
							Гранат	3						
С	39,5	0,03	21,9	27,2	0,33	7,00	4,76	Н.П.	Н.П.	100,7	59,0	0,72	27,1	13,2
R	39,2	0,05	21,9	26,1	0,35	6,25	6,24	0,01	0,01	100,1	57,2	0,77	24,4	17,5
							Гранат	4						
С	38,4	0,03	21,5	34,4	0,51	3,95	2,52	0,01	0,01	101,3	76,2	1,13	15,6	7,15
R	37,8	0,04	21,0	33,7	0,48	3,98	2,51	0,04	Н.П.	99,6	75,8	1,09	15,9	7,22
							Гранат	5						
С	38,6	0,06	21,6	30,9	0,37	4,81	4,51	0,03	0,01	100,9	67,7	0,82	18,8	12,7
R	38,4	0,02	21,4	30,4	0,37	4,78	4,49	0,05	0,01	100,0	67,5	0,83	18,9	12,8
							Гранат	6						
С	39,1	0,02	21,9	26,1	0,32	6,08	6,66	0,04	Н.П.	100,3	57,0	0,71	23,6	18,6
R	39,3	0,05	22,0	26,3	0,35	4,55	8,20	0,04	0,01	100,8	58,1	0,79	17,9	23,2
							Гранат	7						
С	38,4	0,03	21,4	29,5	0,36	5,27	4,60	0,02	Н.П.	99,6	65,4	0,80	20,8	13,0
R	38,9	0,03	21,8	28,8	0,33	5,31	4,66	0,06	Н.П.	99,8	64,6	0,76	21,2	13,4
							Гранат	8						
С	39,0	0,03	21,8	26,1	0,34	6,57	6,14	0,04	Н.П.	100,0	56,7	0,74	25,4	17,1
R	38,9	0,03	21,9	25,6	0,36	5,29	7,61	0,03	0,01	99,8	56,8	0,80	20,9	21,6
						-	Гранат	9						
С	38,8	0,02	21,5	30,8	0,46	4,92	3,91	0,03	Н.П.	100,4	68,4	1,03	19,4	11,1
R	39,3	0,02	22,0	30,4	0,43	4,79	3,93	0,02	0,01	101,0	68,5	0,97	19,2	11,3

Таблица 4.3. Химический состав (WDS анализы) включений граната в порфиробласте кианита из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский (Образец В-09-04).

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. Содержания элементов приведены в мас.%.

				Ms (Grt)						Ms (Ky)	
	B-09	9-04	B-5	-14	B-1	1-14	B-1:	5-23	B-5-14	B-0	9-04
SiO ₂ , мас.%	50,9	50,8	53,1	46,4	46,9	48,7	46,3	46,2	44,5	45,6	47,0
TiO ₂	Н.П.	0,30	Н.П.	1,67	2,65	Н.П.	1,43	Н.П.	Н.П.	1,27	0,42
Al_2O_3	28,5	29,2	29,3	32,4	31,6	30,4	31,8	30,5	37,8	29,7	32,6
FeO	3,32	2,29	2,69	1,98	1,66	2,71	1,25	6,02	2,50	4,59	3,99
MnO	Н.П.	Н.П.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.
MgO	2,52	2,77	2,22	1,53	1,96	1,96	1,86	2,26	0,32	2,11	1,82
CaO	н.п.	Н.П.	н.п.	н.п.	н.п.	Н.П.	н.п.	0,18	1,87	0,11	0,08
Na ₂ O	н.п.	Н.П.	0,13	1,13	0,82	0,15	0,44	0,16	0,36	0,11	0,18
K ₂ O	8,96	10,1	9,60	9,2	9,73	10,4	10,4	8,08	8,43	9,29	9,85
СУММА	94,2	95,5	97,0	94,2	95,3	94,3	93,5	93,4	95,8	92,7	96,0
Si, ф.e.	3,41	3,36	3,44	3,12	3,13	3,28	3,15	3,17	2,95	3,16	3,13
Ti	0,00	0,01	0,00	0,08	0,13	0,00	0,07	0,00	0,00	0,07	0,02
Al	2,25	2,28	2,24	2,57	2,48	2,42	2,55	2,47	2,95	2,43	2,57
Fe ²⁺	0,19	0,13	0,15	0,11	0,09	0,15	0,07	0,35	0,14	0,27	0,22
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,25	0,27	0,21	0,15	0,19	0,20	0,19	0,23	0,03	0,22	0,18
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,01	0,01
Na	0,00	0,00	0,02	0,15	0,11	0,02	0,06	0,02	0,05	0,01	0,02
K	0,76	0,86	0,79	0,79	0,83	0,90	0,90	0,71	0,71	0,82	0,84

Таблица 4.4. Химический состав (WDS анализы) включений мусковита в гранате и кианите из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

		B-0	9-04			B-5	-14			B-11-14			B-15-23	
SiO ₂ , мас.%	47,4	47,2	45,7	46,3	46,2	46,9	46,9	45,9	46,3	51,3	46,0	46,7	46,9	47,2
TiO ₂	1,87	2,14	2,37	2,20	2,15	2,32	2,24	2,12	1,77	0,78	2,57	2,09	2,12	1,87
Al_2O_3	32,3	32,2	31,3	30,9	31,9	31,3	31,9	31,2	31,2	32,1	31,2	31,8	31,7	32,0
FeO	2,03	1,56	1,97	1,72	1,48	1,65	1,48	1,76	2,55	1,31	1,65	1,38	1,60	1,51
MnO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.									
MgO	1,86	1,59	1,89	1,79	1,51	1,79	1,71	1,69	1,64	1,69	1,81	1,63	1,69	1,69
CaO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	н.п.	Н.П.									
Na ₂ O	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	0,32	0,32	0,30	0,32	0,31	0,27	0,28	0,34	0,20
K ₂ O	10,7	10,5	10,7	10,6	10,5	10,6	10,7	10,4	10,4	9,89	10,5	10,5	10,6	10,8
СУММА	96,1	95,2	93,9	93,5	93,7	94,8	95,2	93,3	94,2	97,4	94,1	94,4	94,9	95,2
Si, ф.e.	3,14	3,15	3,11	3,16	3,13	3,15	3,14	3,13	3,15	3,31	3,12	3,14	3,14	3,15
Ti	0,09	0,11	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,09	0,04	0,13	0,11	0,11	0,09
Al	2,52	2,53	2,51	2,48	2,55	2,48	2,51	2,51	2,50	2,44	2,49	2,52	2,51	2,52
Fe ²⁺	0,11	0,09	0,11	0,10	0,08	0,09	0,08	0,10	0,14	0,07	0,09	0,08	0,09	0,08
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	0,18	0,16	0,19	0,18	0,15	0,18	0,17	0,17	0,17	0,16	0,18	0,16	0,17	0,17
Ca	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
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
K	0,90	0,90	0,93	0,92	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90	0,81	0,91	0,90	0,91	0,92

Таблица 4.5. Химический состав (WDS анализы) мусковита из матрикса алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

гранате. Содержание Si в <u>биотите</u> [$K(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH,F)_2)$] незакономерно варьирует в пределах 2.59–2.85 ф.е. (Табл. 4.6; Табл. 4.7). Химическая зональность в пределах одного зерна фенгита/мусковита/биотита не обнаружена.

<u>Калиевый полевой шпат (KAlSi₃O₈)</u> содержит примесь BaO до 0.52 мас.%. Соотношение крайних членов изоморфного ряда в щелочном полевом шпате (Ab:Or) изменяется от 2:98 до 13:87 (Рис. 4.36). Химический состав калиевого полевого шпата в матриксе пород и в полифазных включениях в гранате не имеет существенных отличий. Плагиоклазы в исследуемых породах представлены альбитом и олигоклазом. <u>Альбит</u> (<u>Ab₉₃An₆Or₁)</u> обнаружен в виде отдельных зерен в матриксе пород, включений в кианите и гранате, а также в виде пертитовых вростков в калиевом полевом шпате. <u>Олигоклаз</u> (<u>Ab₇₆An₂₂Or₂)</u> был идентифицирован исключительно в виде включений в кианите. Химические составы полевых шпатов приведены в Табл. 4.8.

Акцессорные минералы

Фосфаты. <u>**Фторапатит**</u> [*Ca₅*(*PO₄*)₃(*Cl*,*F*,*OH*)] содержит примеси FeO (до 0.30 мас.%), Al₂O₃ (0.36 мас.%), F (3.10 мас.%) и Cl (до 0.28 мас.%). В матриксе нередки находки зерен апатита, содержащих ламели темноцветного минерала (~2–3 мкм), в состав которого входят редкоземельные элементы. Диагностика данного минерала методом KP-спектроскопии оказалась затруднительной, так как черный цвет ламелей приводит к активному поглощению лазерного возбуждения и выгоранию минерала. Полученные при этом KP-спектры неинформативны. <u>*Монацит*</u> [(*Ce*,*La*,*Nd*,*Th*)*PO*₄] преимущественно цериевый по составу (Ce₂O₃ 24.61–32.3 мас.%), содержит La₂O₃ (9.08–16.5 мас.%), Pr₂O₃ (2.41–3.55 мас.%), Nd₂O₃ (8.0–12.8 мас.%), Sm₂O₃ (0.99–2.06 мас.%), Gd₂O₃ (0.54–1.57 мас.%), ThO₂ (1.13–7.07 мас.%) и UO₂ (до 0.93 мас.%).

Сульфиды. <u>Пирротин</u> (<u>Fe_{1-x}S</u>) содержит примеси Со и Ni – 0.12 и 0.21–0.32 мас.% соответственно.

Оксиды. <u>*Рутил* (*TiO*₂)</u> содержит Fe (1055–2191 ppm), Nb (1990–3197 ppm), V (1785–2445 ppm), Al (115–768 ppm), Cr (404–703 ppm), Zr (480–798 ppm), Sn (429–854 ppm), Ta (48–93 ppm), W (18–54 ppm), Mo (36–100 ppm), Mn (0.34–21 ppm), U (9.4–26 ppm), Hf (7.7–14 ppm) и Sb (1.8–6.9 ppm). Содержания Th – ниже предела обнаружения Отмечена положительная корреляция между концентрациями Nb и Ta (R^2 =0,89; n=18) и между концентрациями Zr и Hf (R^2 =0,78; n=18) (Рис. 4.37). Датирование фракции рутила позволило получить конкордантный ²⁰⁶Pb/²³⁸U возраст 519±1.6 млн. лет (Рис. 4.38, Табл. 4.9).

Таблица 4.6. Химический состав (WDS анализы) включений биотита в гранате и кианите из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

			Bt (Grt)					Bt (Ky)		
	B-09	9-04	B-5	5-14	B-11-14	B-15-23		B-09-04		B-5	-14
SiO ₂ , мас.%	36,0	36,9	37,5	36,0	37,6	37,6	34,9	38,1	37,7	37,6	37,3
TiO ₂	2,69	3,32	3,32	3,74	3,77	3,85	3,76	3,84	3,39	3,77	3,84
Al_2O_3	17,3	16,7	17,2	15,7	17,5	17,3	19,1	17,7	17,9	18,2	17,2
FeO	16,8	16,7	17,3	18,2	14,3	14,2	16,9	14,6	14,9	16,3	16,9
MnO	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.
MgO	11,9	11,9	11,7	11,1	12,1	11,7	12,9	12,1	12,5	10,4	10,9
CaO	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.
Na ₂ O	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.
K ₂ O	8,05	8,17	8,40	8,73	9,52	8,77	8,80	9,35	9,22	9,29	9,31
СУММА	92,7	93,6	95,5	93,3	94,8	93,4	96,3	95,7	95,6	95,6	95,4
Si, ф.e.	2,76	2,79	2,79	2,78	2,79	2,83	2,59	2,81	2,78	2,79	2,79
Ti	0,16	0,19	0,19	0,22	0,21	0,22	0,21	0,21	0,19	0,21	0,22
Al	1,56	1,49	1,51	1,43	1,54	1,53	1,67	1,53	1,56	1,59	1,52
Fe ²⁺	1,08	1,06	1,08	1,17	0,89	0,89	1,05	0,90	0,92	1,01	1,06
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,36	1,34	1,30	1,27	1,34	1,31	1,42	1,33	1,38	1,15	1,21
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,79	0,79	0,80	0,86	0,90	0,84	0,83	0,88	0,87	0,88	0,89
Phl	26,1	27,2	27,2	34,4	22,8	21,7	29,0	22,6	22,8	24,2	27,7
Ann	32,8	34,5	32,8	37,3	34,3	31,8	39,5	33,5	34,0	27,6	31,8
Sid	18,2	16,9	18,2	13,6	17,1	18,9	13,3	17,7	17,3	22,5	18,9
Eas	22,9	21,4	21,9	14,7	25,8	27,7	18,1	26,2	25,9	25,7	21,6

		B-09-04		B-5	5-14	B-1	1-14	B-1	5-23
SiO ₂ , мас.%	36,3	36,8	38,1	37,7	37,3	37,2	37,5	38,4	38,1
TiO ₂	3,65	3,59	3,75	3,20	3,36	3,47	3,49	3,27	3,89
Al ₂ O ₃	17,2	17,4	17,3	19,0	17,7	18,1	17,3	17,2	18,1
FeO	16,4	16,2	17,4	14,0	15,8	12,7	14,4	14,7	12,9
MnO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	н.п.	н.п.	Н.П.	н.п.	Н.П.
MgO	9,87	10,7	11,1	11,9	9,67	12,8	12,2	12,4	13,1
CaO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	Н.П.
Na ₂ O	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	н.п.	н.п.	Н.П.	н.п.	Н.П.
K ₂ O	9,02	9,22	9,40	8,93	9,34	9,30	8,58	8,16	9,44
СУММА	92,5	93,9	97,0	94,7	93,1	93,4	93,4	94,2	95,6
Si	2,80	2,79	2,80	2,78	2,84	2,78	2,81	2,85	2,79
Ti	0,21	0,20	0,21	0,18	0,19	0,20	0,20	0,18	0,21
Al	1,56	1,55	1,50	1,65	1,59	1,59	1,53	1,51	1,56
Fe ²⁺	1,06	1,03	1,07	0,87	1,00	0,79	0,90	0,91	0,79
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,13	1,21	1,22	1,31	1,10	1,42	1,37	1,38	1,43
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,89	0,89	0,88	0,84	0,91	0,89	0,82	0,77	0,88
Phl	26,0	25,7	28,0	18,7	22,1	19,0	21,8	21,1	19,7
Ann	27,8	30,2	31,9	28,2	24,1	34,1	33,2	31,7	35,6
Sid	22,3	20,3	18,7	21,1	25,7	16,8	17,9	18,9	15,9
Eas	23,9	23,8	21,4	31,9	28,1	30,2	27,1	28,4	28,8

Таблица 4.7. Химический состав (WDS анализы) биотита из матрикса алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.



Рис. 4.36. Соотношение К-, Са- и Na- компонентов в полевых шпатах из алмазоносных кианитовых гнейсов.

						М						
		B-09-04			B-5-14			B-11-14			B-15-23	
SiO ₂ , мас.%	69,0	64,0	64,4	63,8	64,8	64,7	64,7	65,1	64,6	64,2	64,6	65,7
Al_2O_3	19,3	18,5	18,6	18,6	18,5	18,6	18,5	18,5	18,6	18,5	18,6	18,4
FeO	0,76	Н.П.	0,32	0,36	Н.П.	0,69	Н.П.	Н.П.	0,22	Н.П.	0,24	Н.П.
BaO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	н.п.ё	Н.П.	Н.П.	0,37	0,52	Н.П.
Na ₂ O	11,6	1,44	1,32	1,37	1,09	0,98	0,94	0,84	0,81	0,75	0,65	0,21
K ₂ O	0,10	14,4	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,3	15,2	15,3	15,5	15,8
СУММА	100,8	98,4	98,5	98,7	99,3	100,0	99,3	99,8	99,4	99,1	100,1	100,1
Si, ф.e.	3,00	2,99	3,01	2,98	3,01	2,99	3,01	3,01	3,00	3,00	2,99	3,04
Al	0,99	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,02	1,02	1,01	1,00
Fe ²⁺	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Na	0,98	0,13	0,12	0,12	0,10	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,02
K	0,01	0,86	0,83	0,86	0,88	0,88	0,90	0,90	0,90	0,91	0,92	0,94
tot. cat.	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
tot. oxy.	8,00	8,01	8,05	8,00	8,02	8,01	8,02	8,03	8,02	8,01	8,01	8,07
An	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ab	99,4	13,2	12,6	12,5	10,0	9,02	8,63	7,72	7,49	6,93	5,98	1,98
Or	0,56	86,8	87,4	87,5	90,0	91,0	91,4	92,3	92,5	93,1	94,0	98,0

Таблица 4.8. Химический состав полевых шпатов (EDS анализы) из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. М – в матриксе пород, ПВГ – в полифазных включениях в гранате, ПВК – в полифазном

включении в кианите. Расчет формулы проводился на 5 катионов и 8 анионов.

Таблица 4.8. Продолжение

					П	ВΓ					ПВК
		B-0	9-04			B-5	5-14		B-1	5-23	B-09-04
SiO ₂ , мас.%	67,5	67,6	64,8	65,4	64,8	64,0	64,4	64,5	65,1	65,1	67,8
Al ₂ O ₃	18,9	19,4	18,5	18,7	18,4	18,4	18,4	18,4	18,6	18,6	19,3
FeO	0,98	0,23	Н.П.	Н.П.	0,42	0,76	0,26	Н.П.	0,49	Н.П.	Н.П.
BaO	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	0,30	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.
Na ₂ O	11,2	10,8	1,28	1,19	1,02	0,96	0,74	0,63	0,40	0,17	9,83
K ₂ O	0,31	0,58	14,6	14,9	14,8	15,1	15,5	15,5	16,0	16,2	3,26
СУММА	98,8	98,5	99,2	100,1	99,4	99,5	99,2	99,0	100,6	100,0	100,1
Si, ф.e.	2,99	3,01	3,01	3,01	3,01	2,98	3,00	3,01	3,00	3,01	2,98
Al	0,99	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00
Fe ²⁺	0,04	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,96	0,93	0,12	0,11	0,09	0,09	0,07	0,06	0,04	0,02	0,84
K	0,02	0,03	0,86	0,87	0,88	0,89	0,92	0,92	0,94	0,96	0,18
tot. cat.	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
tot. oxy.	8,00	8,04	8,02	8,02	8,03	8,00	8,01	8,02	8,01	8,03	7,97
An	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ab	98,2	96,6	11,8	10,8	9,47	8,83	6,78	5,80	3,66	1,57	82,1
Or	1,79	3,42	88,2	89,2	90,5	91,2	93,2	94,2	96,3	98,4	17,9

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. М – в матриксе пород, ПВГ – в полифазных включениях в гранате, ПВК – в полифазном

включении в кианите. Расчет формулы проводился на 5 катионов и 8 анионов.



Рис. 4.37. Бинарные диаграммы Ta-Nb (а) и Hf-Zr (б) для рутила из алмазоносных кианитовых гнейсов.



Рис. 4.38. Диаграмма с конкордией по данным U-Pb ID-TIMS датирования рутила из алмазоносных кианитовых гнейсов.

Масса фракции	Конце І	ентрации, орт		Изотопнь	ие отношения (=	±2 σ) (%)		Rho	Возра	ст, (млн.лет) (±2 σ)
(мг)	Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
3.33	1.5	17.6	617.82 (2.4)	0.08127	0.06895	0.66885	0.08405	0.75	520.3±1.6	520.0±1.6	519.0±1.6
			(2.4)	(0.00)	(2.1)	(0.10)	(0.11)				

Таблица 4.9 Результаты U-Pb изотопных исследований рутила методом ID-TIMS (образец B-15-23).

Примечание: Rho – коэффициент корреляции погрешностей отношений ²⁰⁷Pb/²³⁵U и ²⁰⁶Pb/²³⁸U.

Силикаты. <u>Циркон (ZrSiO₄)</u> содержит FeO (до 0.93 мас.%), HfO₂ (до 1.9 мас.%) и Ті (до 64 ppm). Как было показано ранее (см. стр. 49) во всех зернах циркона выделяется различное количество доменов (от 2 до 4 доменов в одном зерне), поэтому состав отдельных доменов приводится далее. В домене I зерен циркона были зафиксированы самые высокие содержания U (1500 ppm), средние содержания Th (115 ppm) и HfO₂ (1.9 мас.%), в то время как содержания Ті находятся ниже предела обнаружения (<12 ppm). Домен II содержит U (200-250 ppm) и HfO₂ (1.7 мас.%), в то время как содержания Th находятся ниже предела обнаружения. Концентрации Ti – до 40 ppm. Домен III характеризуется самым высоким содержанием Ті (64 ppm), содержания U и Th ниже предела обнаружения. Содержание HfO₂ до 1.7 мас.%. Для домена IV характерны широкие вариации содержаний U (100-570 ppm) и Th (до 450 ppm). Содержания HfO₂ также варьируют от 1.62 до 1.89 мас.%. Концентрации Ті в зонах дорастания – ниже предела обнаружения (<12 ppm). <u>Алланит [Ca(REE,Ca)Al₂(Fe²⁺,Fe³⁺)(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH)]</u> содержит ThO₂ (0.39–1.09 мас.%), La₂O₃ (1.25–4.46 мас.%), Pr₂O₃ (до 1.26 мас.%), Nd₂O₃ (1.12–3.7 мас.%), Sm_2O_3 (0.55-0.68 мас.%), Er_2O_3 (0.42 мас.%). Ставролит [(Fe²⁺,Mg)₂Al₉(Si,Al)₄O₂₀(O,OH)₄] содержит FeO (до 11.5 мас.%), MgO (до 2.9 мас.%; $X_{Mg}=0.37$), ZnO (до 1.7 мас.%). Дюмортьерит [(Al,Fe³⁺)₇(SiO₄)₃(BO₃)O₃] неоднороден по химическому составу, от центра к краю наблюдается увеличение содержаний TiO₂ (от 0.64 до 2.99 мас.%), FeO (от 0.25 до 0.31 мас.%) и MgO (от 0.65 до 0.76 мас.%). Проведенные нами исследования состава дюмортьерита не выявили высоких концентраций ^[4]В. $[Na(Mg, Fe^{2+})_{3}Al_{6}(Si_{6}O_{18})(BO_{3})_{3}(OH)_{3}(OH)]$ <u>турмалина</u> Центральные части по химическому составу относятся к шерлу, краевые – к дравиту: содержание FeO достигает 20.5 мас.% в центральных частях, 14.2 мас.% в каймах и 5.6 мас.% в краевых частях. Содержание К₂О не превышает 0.15 мас.%. Детальный химический состав акцессорных минералов приведен в ПРИЛОЖЕНИИ А.

Реакционные структуры в акцессорных минералах

На BSE изображениях исследуемых образцов отчетливо наблюдаются коронарные структуры, для которых характерно наличие монацитового ядра, окруженного каймами апатита и алланита (Рис. 4.27; а-б). Каймы апатита и алланита имеют неоднородный химический состав. В кайме апатита нередки реликты монацита, что свидетельствует о том, что апатит замещает первичный монацит. Алланит, окружающий кайму из апатита, неоднороден, что отчетливо выявляют BSE изображения (Рис. 4.27; б). Содержания Ce₂O₃ от 3.64 до 8.01 мас.%, La₂O₃ от 1.81 до 4.03 мас.%, Nd₂O₃ от 1.26 до 2.88 мас.%, а ThO₂ достигают 1.75 мас.% (Табл. 4.10). Некоторые зерна монацита замещены апатитом и

мусковитом (хлоритом) (Рис. 4.27; в). Однако следует отметить, что не все зерна монацита замещены вторичными минералами (Рис. 4.27; г). Схожие структуры были описаны ранее для гранитогнейсов амфиболитовой фации (Finger et al., 1998), ортогнейсов (Broska and Siman, 1998) и метапелитов (Majka and Budzyń, 2006). Структуры замещения также обнаружены вокруг зерен алланита (Ce₂O₃ до 7.33 мас.%, La₂O₃ до 3.82 мас.%, Pr₂O₃ 1.03 мас.%, Nd₂O₃ до 2.71 мас.%) (Рис. 4.27). На BSE изображениях алланита отчетливо выделяются области с повышенным содержанием Ce₂O₃ (до 8.68 мас.%) (Рис. 4.27; д-е). Зачастую алланит содержит включения кварца, граната, монацита, рутила, мусковита и фенгита. В алланите на контакте с включениями граната и кварца (Рис. 4.27; д, з) обнаружены области с повышенными концентрациями SiO₂ (выше на 2 мас.%), Al₂O₃ (выше на 4 мас.%), CaO (выше на 4 мас.%) и более низкими содержаниями FeO (ниже на 2.6 мас.%) и ЛРЗЭ (суммарное содержание ниже на 4.7 мас.%). Включение фенгита в алланите в краевых частях замещено мусковитом. Монацит, обнаруженный в виде включений в алланите идентичен по составу монациту из матрикса пород, однако содержит примесь NiO (0.23-0.33 мас.%). Алланит окружен каймами поликристаллического агрегата (Рис. 4.27), диагностика которого методом СЭМ оказалась затруднительной. Недостаток суммы оксидов (73–85 мас.%) свидетельствует о наличии воды в структуре минерала. От алланита данный минерал также отличается повышенными содержаниями FeO и ThO₂ и пониженными CaO и Ce₂O₃ (Табл. 4.10).

Таблица 4.10. Химический состав (EDS анализы) алланита в структурах замещения в алмазоносных кианитовых гнейсах участка Барчинский (Образец В-09-04).

		Темные	участки			Све	тлые уча	стки			Каі	йма	
SiO ₂ , мас.%	34,1	35,0	35,1	33,6	33,1	33,6	33,9	33,1	33,1	36,9	34,5	35,5	33,6
Al ₂ O ₃	22,8	23,9	25,1	21,2	20,9	21,7	22,2	20,9	20,6	20,8	20,2	22,4	19,9
FeO	8,48	7,62	6,91	9,79	9,82	8,94	8,54	9,58	9,97	10,5	7,81	8,26	11,2
MgO	0,90	0,86	0,83	0,90	1,06	0,98	0,99	0,93	0,95	0,46	0,50	0,41	0,43
CaO	14,9	16,6	17,4	13,8	13,0	13,9	14,8	13,1	13,1	7,72	8,13	8,02	7,32
K ₂ O	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	Н.П.	0,19	Н.П.	Н.П.	Н.П.
Ce_2O_3	7,33	5,72	5,17	6,86	8,68	8,09	7,10	8,91	8,00	4,10	3,72	4,40	3,90
La ₂ O ₃	3,03	2,51	2,16	3,32	3,80	3,44	3,28	3,82	3,66	1,29	1,52	1,67	1,54
Pr_2O_3	0,96	0,73	0,53	0,51	1,03	0,92	0,75	Н.П.	0,91	0,67	0,37	0,37	0,41
Nd ₂ O ₃	2,64	2,23	1,84	2,27	2,71	2,66	2,45	Н.П.	2,65	1,33	1,22	1,25	1,21
ThO ₂	0,76	0,73	0,36	0,79	0,96	0,69	0,55	0,89	0,75	1,13	1,08	0,84	1,02
СУММА	95,9	95,9	95,3	93,0	95,0	94,9	94,6	91,2	93,7	85,1	79,1	83,1	80,6

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. Содержания элементов приведены мас.%.

ГЛАВА 5. РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ

5.1. Модели образования породообразующих и акцессорных минералов

Согласно экспериментальным данным (Hermann et al., 2006; Schmidt and Poli, 2014; Shatskiy et al., 2019 и ссылки в этих работах), в ходе субдукции материала континентальной коры ассоциация гранат+кианит+SiO₂ (кварц/коэсит)±слюды±полевые шпаты является стабильной в широком диапазоне температур и давлений. Однако составы сосуществующих минералов, формировавшихся при различных PT-параметрах, значительно отличаются, что позволяет реконструировать отдельные эпизоды эволюции пород.

Кианит является широко распространенным минералом в метаморфических породах, формировавшихся в широком интервале температур и давлений, включая породы комплексов регионального метаморфизма, метаморфических комплексов сверхвысоких давлений, а также ксенолиты эклогитов, выносимых кимберлитовыми расплавами (Добрецов и др., 1974; Перчук и др., 2015). Данный минерал характеризуется резкой анизотропией механических свойств (до сих пор величина модуля сдвига неизвестна для кианита) и имеет относительно простой химический состав (из значимых примесей в его структуру могут входить Fe^{3+} и Cr^{3+} , концентрации остальных примесей не превосходят десятки-сотни ррт и близки к пределам обнаружения рентгеноспектрального микроанализа). Кианит редко используется для детальных петрологических построений (Kendrick and Indares, 2018), однако является индикатором повышенных давлений (P>0.4 ГПа) (Добрецов и др., 1974).

Использование нами КЛ и других спектроскопических методов позволило визуализировать ростовые зоны в порфиробластах кианита, кристаллизовавшегося в поле стабильности алмаза (Рис. 4.9). Ядра исследуемых порфиробластов кианита имеют однородное строение и характеризуются низкой интенсивностью КЛ-свечения (Рис. 4.9; 2), в то время как в оптически «чистых» каймах порфиробласта наблюдается отчетливая гетерогенность (до 7 ростовых зон), с которой не связан определенный рисунок распределения минеральных включений (Рис. 4.9; 1,3,4). Аналогично краевым зонам крупных порфиробластов, мелкие зерна кианита, окружающие крупные кианитовые порфиробласты, также имеют концентрическую зональность на КЛ-топограммах (Рис. 4.9; а; Рис. 4.10). Таким образом, кристаллизация мелких зерен кианита происходила одновременно с формированием «чистых» кайм порфиробластов.

КЛ-картирование порфиробластов кианита показало, что зональность порфиробластов, выявленная на КЛ-топограммах, практически соответствует зональности (Рис. 4.10). В распределении минеральных включений Изучение включений, диагностированных в различных ростовых зонах порфиробластов кианита, позволяет реконструировать РТ-условия кристаллизации этих порфиробластов.

В исследуемых породах порфиробласты кианита имеют зональное распределение минеральных включений (см. стр. 37). Данная зональность была проинтерпретирована ранее как отражающая смену условий кристаллизации полиморфных модификаций углерода, при которой в ядре порфиробластов кианита кристаллизовался графит, а в зонах дорастания – алмаз (Шацкий и др., 2015). Однако реликты коэсита и включения кубооктаэдрических кристаллов алмаза были идентифицированы нами и в богатом графитом ядрах порфиробластов кианита (Щепетова и др., 2019) (Рис. 4.7; г). В отличие от алмазов «чистых» кайм кианита, достигающих размера 20 мкм (Рис. 4.7; в), алмазы из богатых графитом ядер имеют меньший размер (не более 5 мкм) (Рис. 4.7; г). Данный факт может свидетельствовать о том, что кристаллизация алмаза и крупных порфиробластов кианита происходила одновременно в поле стабильности алмаза (T~900°C и P>4 ГПа). Дорастание порфиробластов кианита «чистыми» каймами происходило в поле стабильности алмаза, о чем свидетельствуют наличие в них включений алмаза. Расстояние между кристаллом алмаза в графитовой кайме и кристаллом алмаза в «чистой» кайме составляет порядка 1.3 мм. По мере кристаллизации порфиробласта кианита, размер кристаллов алмаза увеличился на ~15 мкм, следовательно, скорости роста порфиробласта кианита превышают скорости роста алмаза в ~80 раз.

В порфиробластах кианита, в пределах одной ростовой зоны, обнаружены значительные вариации в степени упорядоченности графита, сопоставимые с вариациями, установленными для кристаллов графита из пород различных метаморфических комплексов (Beyssac et al., 2002b). Описанные в работе Beyssac et al. (2002b) вариации температур и давлений (0.6–3.2 ГПа и 330–725°С) едва ли могут быть реализуемы в пределах одного порфиробласта кианита. Важно отметить, что КР-спектроскопические исследования позволяют получать достоверную информацию лишь для наиболее внешних зон кристаллов графита (Nakamura and Kitajima, 1991; Qian et al., 2001). Вариации в степени упорядоченности графита в исследуемых нами образцах могут объясняться различными причинами.

• Различие в ориентировке кристаллов графита относительно пучка лазера (например, Wopenka and Pasteris, 1993).

97

• Различие в РТ-условиях и механизмах образования графита (Beyssac et al., 2002a; Buseck and Beyssac, 2014).

Кристаллизация графита, имеющего высокоупорядоченную структуру, происходила либо на прогрессивной стадии метаморфизма в результате графитизации углистого вещества, либо вблизи условий пика метаморфизма (T~900°C и P>4 ГПа). Обычно появление разупорядоченного графита в алмазсодержащих породах комплексов сверхвысоких давлений связывают с частичной и/или полной графитизацией кристаллов алмаза (например, Massonne et al., 1998; Klonowska et al., 2017). Отсутствие разупорядоченного графита в ассоциации с алмазом в порфиробластах кианита исключает процесс графитизации алмаза на регрессивном этапе. Наиболее вероятный сценарий образования разупорядоченного графита, идентифицированного во включениях коэсита (Рис. 4.15) в порфиробластах кианита – кристаллизация на регрессивном этапе из ультравысокобарического флюида, захваченного включениями SiO₂ во время роста порфиробласта кианита (Shchepetova et al., 2017; Щепетова и др., 2019).

В работе Beyssac et al. (2002а) было показано, что максимальная степень упорядоченности структуры графита не меняется в ходе дальнейшей тектонометаморфической эволюции пород, а также позволяет получить температурные оценки его кристаллизации. Однако проведенные нами исследования показали, что вариации степени упорядоченности графита могут объясняться не только различием в температуре их кристаллизации. Следовательно, графитовый геотермометр, предложенный Beyssac et al. (2002а), едва ли может быть применим для ультравысокобарических алмазоносных пород.

Коэсит был идентифицирован в порфиробластах кианита и граната, а также в высоколюминесцентных доменах циркона. Ранее было показано, что полиморфный переход кварц↔коэсит является одним из самых скоротечных среди геологически значимых реакций, а сохранность реликтов коэсита может объясняться как наличием реологически прочных минералов-контейнеров (циркон и гранат), так и скоростями эксгумации пород (например, Perrillat et al., 2003). В исследуемых нами породах коэсит был обнаружен преимущественно в порфиробластах кианита, что свидетельствует о том, что кианит также может выступать в качестве контейнера, препятствующего обратному полиморфному переходу коэсита в кварц на регрессивном этапе метаморфизма. Еще одним важным качеством кианита является его «химическая инертность», что ставит его в один ряд с алмазом и цирконом.

Порфиробласты кианита содержат многочисленные включения граната. Химический состав включений граната значительно варьирует в пределах порфиробласта кианита. Включения граната в богатом графитом ядре порфиробласта кианита имеют химическую зональность, выраженную в увеличении гроссулярового и уменьшении пиропового и альмандинового миналов от центра зерна к краю (C:Alm₅₉Prp₂₅Grs₁₅Sps₁; R:Alm₅₇Prp₂₀Grs₂₂Sps₁) и соответствуют составам краевых частей граната из матрикса. В «чистой» кайме порфиробласта кианита химический состав включений граната разделяется на две группы: (1) гранаты, приуроченные к границам «чистой» каймы и графитового ядра, и имеющие химическую зональность, выраженную в увеличении пиропового и уменьшении гроссулярового и альмандинового миналов от центра к краю (C:Alm₆₀Prp₁₃Grs₂₆Sps₁; R:Alm₅₇Prp₂₀Grs₂₂Sps₁), и (2) незональные гранаты (Alm₇₆Prp₁₆Grs₇Sps₁).

Экспериментальные исследования зависимости состава граната от давления показали, что при увеличении давления происходит рост гроссулярового и уменьшение пиропового и альмандинового миналов (Auzanneau et al., 2006). Включения граната в «чистой» кайме порфиробласта кианита имеют более высокое содержание Са и низкое содержание Fe и Mg чем графитовое ядро, что свидетельствует об увеличении давления в ходе роста порфиробласта кианита.

Идентичность химического состава включений граната в графитовом ядре и на границе графитового ядра и «чистой» каймы порфиробласта кианита с краевыми частями граната в матриксе свидетельствует об их одновременной кристаллизации. Стоит отметить, что область составов включений граната в «чистой» кайме порфиробласта кианита не перекрывается с областью составов граната в матриксе пород, что свидетельствует о неоднородном распределении вещества (доменном равновесии).

Поля стабильности слюд (мусковита и биотита) при глубинной субдукции пород метапелитового состава были построены на основании экспериментов в КСМАSH системах (например, Schmidt, 1996; Опо, 1998; Негтапп and Green, 2001). Мусковит с повышенным содержанием селадонитового компонента стабилен в большом диапазоне температур и давлений, и в некоторых случаях происходит не разложение, а его перекристаллизация при сверхвысоких давлениях. Экспериментальные исследования в КСМАSH системах показали, что разложение фенгита/биотита с дальнейшим частичным плавлением пород происходит от 800°С и 2 ГПа до 1000°С и 4.5 ГПа (Hermann and Green, 2001). Кристаллизация мусковита с повышенным содержанием селадонитового компонента происходила на регрессивном этапе метаморфизма при давлениях <2.5 ГПа, о чем свидетельствует высокое содержание Si (3.41 ф.e.) и Ti (0.14 ф.e.) (Auzanneau et al., 2010). Замещение мусковита биотитом с содержанием Si менее 3 ф.е. происходило при давлениях порядка 2 ГПа, согласно диаграммам Hermann (2003).

В исследуемых породах состав полевых шпатов значительно варьирует. Ортоклаз и альбит были идентифицированы в полифазных включениях в гранате и кианите. В порфиробластах граната ортоклаз часто находится в ассоциации с альбитом, кварцем и слюдами, что может свидетельствовать о его образовании из силикатного расплава на регрессивном этапе метаморфизма при температурах <600°C (O'Brien and Rötzler, 2003). Анортоклаз в порфиробласте кианита в ассоциации с мусковитом (с содержанием Si 2.99 ф.е.), вероятно, также образовался на регрессивном этапе метаморфизма при температуре <700°C (O'Brien and Rötzler, 2003). Олигоклаз был идентифицирован исключительно в виде включений в порфиробластах кианита. Обычно олигоклаз рассматривается в качестве продукта дегидратационного плавления водосодержащих минералов на прогрессивном этапе метаморфизма (Liu et al., 2009), однако в исследуемых породах генезис олигоклаза остается дискуссионным.

Рутил является самым распространенным акцессорным минералом в исследуемых породах. Стабильность рутила в метаморфических породах зависит от нескольких факторов, таких как валовый состав породы, температура и давление (Hermann and Rubatto, 2009). Как правило, образование рутила происходит на прогрессивном этапе метаморфизма в результате разложения Fe-Ti-содержащих оксидов, таких как ильменит и титанит, при давлениях 1.2-1.5 ГПа (John et al., 2011). Одним из подтверждений данной модели служат поликристаллические агрегаты рутила из метаосадочных пород комплекса Эрцгебирге, образованные на прогрессивном этапе метаморфизма согласно реакции Ilm+силикаты+H₂O→Rt+Chl (Luvizotto et al., 2009). В исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсах рутил имеет три различные формы выделения: (1) идиоморфные зерна в матриксе пород, (2) идиоморфные/округлые включения в гранате, кианите и цирконе, (3) игольчатые включения в гранате. (1) и (2) типы рутила содержат многочисленные включения.

Во включениях рутила в гранате из исследуемых пород обнаружены включения цинксодержащего железистого (X_{Fe} =0.63) ставролита. Ранее было показано, что Mgставролит (X_{Fe} =0.40) является типичным минералом-индикатором сверхвысоких давлений и высоких температур (до 6.6 ГПа и 900°С) (Fockenberg, 1998), тогда как цинксодержащий ставролит обычно образуется до ~1.0 ГПа, 600°С (Chopin et al., 2003). Находки Znсодержащего железистого ставролита в рутиле из исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов можно интерпретировать как продукт распада богатого цинком герцинита на регрессивном этапе метаморфизма (Stoddard, 1979; Cesare, 1994) или как реликт прогрессивного этапа метаморфизма (РТ условий амфиболитовой фации). Последний вариант наиболее вероятен, поскольку в матриксе пород отсутствуют цинксодержащие фазы. Сохранность включений ставролита в рутиле в ходе эволюции алмазоносных кианитовых гнейсов объясняется реологическими свойствами рутила, его стабильностью в широком интервале температур и давлений, а также скоротечностью процессов ультравысокобарического метаморфизма (Hart et al., 2016).

В отличие от включений рутила в гранате, зерна рутила в матриксе редко содержат минералы-индикаторы прогрессивного этапа метаморфизма. Среди включений в рутиле из матрикса пород наиболее распространенными являются фторапатит и графит, реже обнаруживаются включения алмаза, кальцита, граната и СО2. Находки включений алмаза в рутиле в ассоциации с СО₂, гранатом и карбонатом, могут свидетельствовать о нескольких генерациях рутила в исследуемых образцах. Первая генерация (содержащая включения ставролита, фторапатита (?) и графита (?)) образовалась на прогрессивном этапе метаморфизма при РТ-условиях амфиболитовой фации. Вторая генерация рутила, содержащего включения алмаза, кальцита, граната и СО₂, вероятно, образовалась вблизи условий пика метаморфизма. Спорным остается также генезис кальцита, обнаруженного в ассоциации с алмазом. Предлагается два объяснения: (1) неверная идентификация минерала (в КР-спектре исследуемых включений обнаружен только один пик на 1088 см⁻¹, который может относиться как кальциту, так и к арагониту); (2) кальцит и алмаз находятся в разных ростовых зонах рутила: в центральных частях, соответствующих прогрессивному этапу, находятся включения кальцита, в зонах дорастания – алмаза. Так как включения не выходят на поверхность шлифа, то проверить их принадлежность к одной ростовым зонам (методами рентгеноспектрального или нескольким микроанализа/КР-спектроскопии) оказалось затруднительным.

Циркон, также как и рутил, стабилен в широком интервале температур и давлений, поэтому исследованию циркона из алмазоносных пород Кокчетавского массива посвящено большое количество публикаций (например, Claoué-Long et al., 1991; Соболев и др., 1991, 1994; Hermann et al., 2001; Hermann and Rubatto, 2003; Glorie et al., 2015; Skuzovatov et al., 2021). Циркон из исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов демонстрирует зональность на КЛ-картах, выраженную в наличии доменов с различной КЛ-интенсивностью. Для каждого домена циркона характерны определенные химический состав и минеральная ассоциация. В ядрах с низкой КЛ-интенсивностью преобладают кварца И графита, В время как в «мантийных» включения рутила, то высоколюминесцентных частях циркона был обнаружен алмаз, коэсит и графит с высокой степенью упорядоченности. Зоны дорастания, имеющие низкую интенсивность на КЛтопограммах, не содержат включений. Изменение содержания Ті от ядер циркона к краям свидетельствует о его образовании на прогрессивном этапе метаморфизма (<640°C) (либо

о детритовом происхождении), в то время как образование высоколюминесцентных мантий происходило при температурах 900±30°C, то есть вблизи условий пика метаморфизма.

В исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсах нередки коронарные структуры замещения монацита и алланита. В первом случае наличие минеральной ассоциации монацит+апатит+алланит+мусковит позволяет предположить, что в алмазоносных кианитовых гнейсах разложение монацита могло происходить согласно реакции: $3REE[PO_4]$ (монацит) + $KFe_3[(OH,F)_2|AlSi_3O_{10}]$ (аннит) + $4Ca[Al_2Si_2O_8]$ (плагиоклаз) + $3SiO_2$ (кварц) + $4Ca^{2+}$ (флюид) + $2H^+$ (флюид) $\leftrightarrow Ca_5[(OH,F)|(PO_4)_3]$ (апатит) + $3(Ca,REE)(Fe^{2+},Fe^{3+})Al_2[(OH,F)|O|Si_2O_7|SiO_4]$ (алланит) + $KAl_2[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]$ (мусковит), предложенной Majka and Budzyń (2006). Разложение монацита, вероятно, проходило на регрессивном этапе метаморфизма, в условиях низких давлений и температур. Это подтверждается тем, что мусковит, находящийся в ассоциации с монацитом, апатитом и алланитом, характеризуется низким содержанием Si (3.1 ф.е.).

Обнаруженные коронарные структуры также схожи с описанными ранее структурами в метаморфических породах из различных регионов Восточных Альп (Finger et al., 1998, 2016). Было показано, что данные структуры могут быть образованы в результате двух реакций: (1) полное разложение крупного зерна монацита на апатит и алланит и (2) обратная реакция с появлением новообразованного монацита (Finger et al., 2016). Коронарные структуры замещения монацита свидетельствуют о его разложении при РТ-условиях амфиболитовой фации. Однако, как было отмечено ранее, не все зерна монацита оказались подвержены изменению. Включения монацита в «прочных» минералах (гранате и цирконе) предотвратило его разложение на регрессивном этапе в результате просачивания флюида, богатого Са, Fe, Si и Al.

В случае структур замещения алланита, вокруг данного минерала наблюдаются поликристаллические каймы РЗЭ минерала с высоким содержанием структурной воды. Зерна алланита неоднородны по химическому составу, что может объясняться быстрыми скоростями их кристаллизации, либо неравномерным поступлением вещества. Наличие в алланите включения фенгита (Si~3.1 ф.e.), частично замещенного мусковитом, свидетельствует о низких давлениях его образования (<2 ГПа; Hermann, 2003) на регрессивном этапе метаморфизма.

Стабильность алланита и монацита в ходе глубинной субдукции была исследована экспериментально в работах (Hermann, 2002a; Hermann and Rubatto, 2009). Алланит является главным концентратором ЛРЗЭ, Th и U, и стабилен до 2.5–4.5 ГПа при 750–800°С (Hermann and Spandler, 2008). При повышении температуры происходит замещение

алланита монацитом, который, в свою очередь, стабилен до 1000°С и 4.5 ГПа. Полученные экспериментальные данные подтверждают образование структур замещения монацита и алланита в исследуемых породах на регрессивном этапе метаморфизма.

Дюмортьерит идентифицирован в некоторых порфиробластах кианита в виде обособлений. Эксперименты в Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - H_2O системе выявили стабильность дюмортьерита при 0.3–2.0 ГПа и 650–800°С (Werding and Schreyer, 1990). Современные экспериментальные исследования Wunder et al. (2018) показали, что при РТ-параметрах, близких к пику метаморфизма алмазоносных пород Кокчетавского массива, в структуру дюмортьерита может входить значительное количество бора в четверной координации (^[4]В). Проведенные нами исследования состава дюмортьерита не выявили высоких концентраций ^[4]В, однако на основании близкого расположения дюмортьерита с кристаллами алмаза и коэсита нами была предложена ультравысокобарическая модель его образования (Korsakov et al., 2019). Замещение кианита на регрессивном этапе метаморфизма является альтернативной моделью образования дюмортьерита в алмазоносных породах месторождения Кумды-Коль, предложенной в работе Massonne (2003).

Турмалин обнаружен в двух порфиробластах граната и находится в ассоциации с мусковитом, хлоритом и ортоклазом. Для турмалина из алмазоносных Кумдыкольских пород ранее была предложена модель кристаллизации из гранитного расплава (Massonne, 2003). Однако обнаруженные в данной работе кристаллы турмалина были идентифицированы в матриксе пород. Корсаковым А.В. с соавторами было предложено две модели образования турмалина в гранате из алмазоносных кианитовых гнейсов: (1) захват кристаллов турмалина с флюидом/расплавом в поле стабильности коэсита и (2) кристаллизация в качестве дочерней фазы из богатого бором ультравысокобарического флюида (Korsakov et al., 2019). Экспериментальные исследования стабильности турмалина в метапелитовой системе продемонстрировали его стабильность до 4 ГПа и 800°C (Ota et al., 2008).

5.2. Оценки РТ-условий отдельных этапов метаморфизма

Первичная высокобарическая ассоциация Grt+Ky не является информативной при реконструкции РТ-параметров, так как между этими минералами не протекают какие-либо реакции. Отсутствие клинопироксена в исследуемых породах делает цирконий-в-рутиле и титан-в-цирконе единственными подходящими геотермометрами для оценки температуры пика метаморфизма. Для оценки параметров регрессивного этапа метаморфизма были использованы гранат-фенгитовый и полевошпатовый геотермометры.

Экспериментальные исследования в системе SiO₂-TiO₂-ZrO₂ показали, что растворимости ZrO₂ в рутиле и TiO₂ в цирконе зависят от температуры и могут быть использованы как геотермометры в случае наличия ассоциации рутил+циркон+кварц (коэсит), что выполняется для исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов (Watson et al., 2006; Tomkins et al., 2007). Для оценки температур пика метаморфизма по геотермометру Tomkins et al. (2007) были измерены содержания Zr в рутиле. Максимальное содержание Zr в исследуемом рутиле – 910±10 ppm, что свидетельствует о температурах порядка 930°С (для давлений 4–5 ГПа), с учетом поправки из работы Stepanov et al. (2016b). Исследование циркона методами катодолюминесценции и рентгеноспектрального микроанализа позволило определить содержания Ті в отдельных доменах циркона. В ядрах цирконов, имеющих низкую КЛ-интенсивность, содержание Ті находится ниже предела обнаружения, в среднелюминесцентной мантии – до 40±12 ppm, в высоколюминесцентной мантии – 64±12 ppm, в зонах дорастания – ниже предела обнаружения. По геотермометру Watson et al. (2006) получены оценки температур для различных доменов зерен циркона. Низкие содержания титана (<12 ppm) в ядрах циркона свидетельствуют о температурах образования ниже 760°С. Температуры образования высоколюминесцентной мантии варьируют в интервале 760-880°С. Максимальные температуры 930°С получены во внешних мантиях циркона.

Зональное распределение минеральных включений в цирконе, а также различные содержания Ті в отдельных доменах, свидетельствуют о смене РТ-условий при кристаллизации циркона. Ядра циркона содержат включения кварца, графита и рутила, а также характеризуется отсутствием примеси Ті, что указывает на детритовое происхождение этих ядер или их образование на прогрессивном этапе метаморфизма при низких (<760°C) температурах. Окружающая ядра внутренняя мантия хотя и не содержит минеральные включения, но имеет примесь Ті до 40±12 ppm, что указывает на температуры кристаллизации 890±30°С (при давлении 3.8 ГПа), т.е. на прогрессивном этапе метаморфизма. В высоколюминесцентных внешних мантиях циркона были идентифицированы включения алмаза И коэсита, что указывает на ультравысокобарические (>4 ГПа) условия кристаллизации данного домена, а температуры, полученные по Ті-в-цирконе геотермометру (до 930°С для 64±12 ppm), свидетельствуют об их образовании вблизи пика метаморфизма. Схожие оценки по Zr-врутиле и Ті-в-цирконе геотермометрам свидетельствуют о том, что концентрация Zr в рутиле сохраняется с РТ-условий пика метаморфизма через регрессивную стадию.

Для оценки температур регрессивного этапа метаморфизма были использованы гранат-фенгитовый и полевошпатовый геотермометры. Оценки РТ-условий регрессивного

этапа метаморфизма алмазоносных кианитовых гнейсов по гранат-фенгитовому геотермометру составляют 720°С и 2.5 ГПа. Экспериментальные исследования Негтапп $(K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O),$ KCMASH (2003),проведенные В системе В совокупности с петрологическими данными по коэситсодержащим белым сланцам массива Дора-Майра, позволили выявить систематические вариации Si (формульные единицы) в зависимости от давления и температуры. Полученные в рамках данной статьи результаты позволили использовать содержания Si в фенгите и биотите в качестве полуколичественного геобарометра для низкожелезистых пород, содержащих коэсит, кианит, биотит и гранат (Hermann, 2003). Содержание Si в фенгите в исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсах не превышает 3.37 ф.е. что свидетельствует о давлениях <3 ГПа (Hermann, 2003). Фенгит часто замещен биотитом, в котором содержание Si не достигает 3 ф.е., что предполагает его образование на регрессивном этапе метаморфизма (<2.5 ГПа; Hermann, 2003). Состав полевых шпатов значительно варьирует даже в пределах одного образца, однако при нанесении его на диаграмму Elkins and Grove (1990), составы полевых шпатов попадают в область температур <600°С (Рис. 5.1). Включение анортоклаза из порфиробласта кианита практически попадает на изотерму 700°С. Полученный по использованным геотермометрам РТ-тренд эволюции исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов представлен на Рис. 5.2.

5.3. Оценки скорости эксгумации пород

Обычно для определения возраста метаморфических пород сверхвысоких давлений используются циркон и монацит, так как они имеют высокие температуры закрытия (T_c) U-Pb системы - 900°C и 715°C соответственно (Dahl, 1997).

В случае датирования рутила, такой параметр как T_c U-Pb системы, остается предметом дискуссии. Для определения T_c были проведены многочисленные исследования, как в экспериментальных системах, так и на природных образцах. Результаты первой работы по определению T_c U-Pb системы в рутиле показали, что данная величина составляет 420±30°C для зерен рутила (90–210 мкм) из метапелитов (Mezger et al., 1989). Экспериментальные исследования Cherniak (2000) показали, что T_c U-Pb системы в рутиле варьируют от 567°C до 617°C для зерен рутила размером 70 и 200 мкм соответственно. Pb-Pb датирование рутила из пород комплекса Рейнолдс, по PT-параметрам отвечающим условиям амфиболитовой фации, показало, что T_c составляют порядка 620°C (вне зависимости от размера зерна; Vry and Baker, 2006). В работе Кооіjman et al. (2010) было показано, что величины T_c U-Pb системы могут варьировать даже в пределах одного зерна рутила, что объясняется объемной диффузией Pb. U-Pb



Рис. 5.1. Соотношение Ab-, Or- и An- миналов в полевых шпатах из алмазоносных кианитовых гнейсов. Пунктирными линиями проведены изотермы кристаллизации полевых шпатов по Elkins and Grove (1990).



Рис. 5.2. РТ-эволюция алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский. А – пик метаморфизма, В – наложение метаморфизма гранулитовой фации, С – наложение метаморфизма амфиболитовой фации, D – декомпрессия (Hermann et al., 2001). Линия Gr-Dia по Kennedy and Kennedy (1976), линия Qz-Coe по Bose and Ganguly (1995), поля стабильности слюд и ставролита по Hermann et al. (2006), поле стабильности дюмортьерита по Wunder et al. (2018), поле стабильности турмалина по Ota et al. (2008). Данная работа: 1 – образование Zn-содержащего железистого ставролита, 2 – кристаллизация фенгита и биотита, 3 – кристаллизация полевого шпата, I-IV – этапы кристаллизации отдельных доменов циркона.

датирование рутила методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с приставкой для лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС) выявило снижение величины T_c в пределах зерна рутила от ~640°C в ядрах до ~490°C в краевых частях (Kooijman et al., 2010). Данное исследование показало, что однозначное определение единой T_c U-Pb системы в рутиле невозможно (Kooijman et al., 2010).

Стоит отметить, что оценки T_c , упомянутые выше, были получены для очень низких скоростей остывания (1–2°С/млн. лет). Величины T_c для условий быстрого охлаждения были получены для зерен рутила из коэситсодержащих эклогитов Даби-Сулу (Li et al., 2003). Полевые исследования, в комплексе с Rb-Sr датированием фенгита, показали, что 460°С является наиболее подходящей величиной T_c U-Pb системы в зерне рутила размером 100 мкм (при скоростях остывания ~20°С/млн. лет) (Li et al., 2003). Исследование циркона из алмазоносных пород Кокчетавского массива позволило оценить скорости их остывания, которые оказались весьма высокими (>40°С/млн. лет; Херманн и др., 2006).

Предыдущие геохронологические исследования рутила Кокчетавского массива были выполнены для белых сланцев, отобранных в пределах коэситсодержащего Кулетского блока (Zhang et al., 2016). В данной работе было получено две величины возраста пород (526 ± 9 и 498 ± 11 млн. лет; Zhang et al., 2016). По мнению авторов, первое значение возраста отражает время остывания пород до T_c U-Pb системы в рутиле, а второй возраст соответствует наложенному позже метаморфизму амфиболитовой фации.

U-Pb ID-TIMS возраст рутила, исследуемого в нашей работе (519±1.6 млн. лет), значительно моложе возраста пика метаморфизма, оцененного по U-Pb датированию циркона из Кокчетавских алмазоносных пород (~530 млн. лет; Херманн и др., 2006) (Таблица 5.1). Учитывая то, что полученный нами возраст рутила моложе возраста пика метаморфизма, можно заключить, что возраст рутила отражает возраст температуры закрытия в нем U-Pb системы. Так как данный возраст был получен валовым методом, а не точечными измерениями, «смешение возрастов» было неизбежным (Kooijman et al., 2010), однако небольшой размер зерен рутила (около 50 мкм), а также низкая величина погрешности возраста, свидетельствуют о том, что вклад «смешения возрастов» незначителен.

Для расчета скоростей остывания исследуемых пород был использован интервал T_c =460–640°С. Полученные скорости остывания исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов от температур пика метаморфизма, оцененных по Zr-в-рутиле геотермометру Watson et al. (2006), с поправкой Stepanov et al. (2016b) (930°С), до T_c (460–640°С; Zack and Kooijman, 2017) составляют порядка 27–47°С/млн. лет. Эксгумация пород от PT-условий
пика метаморфизма (530 млн. лет; 5 ГПа, 930°С) до РТ-условий эпидот-амфиболитовой фации (519 млн. лет, 1 ГПа, 460–640°С) проходила со скоростями порядка 1.3–1.5 см/год. Данные величины соответствуют величинам скоростей эксгумации пород, полученным ранее при датировании отдельных доменов циркона из пород Кокчетавского массива (Hermann et al., 2001; Dobretsov and Shatsky, 2004).

Работа	Метод	Минерал	Возраст, млн. лет	Интерпретация			
		Циркон		-			
Claoue-Long et al.	U-Pb (SHRIMP)	унаследованные ядра	558–1921	Детритовые зерна			
(1))1)		метаморфические каемки	530±7	UHP метаморфизм			
		Циркон					
		домен 1	535±9	Прогрессивный метаморфизм?			
Hermann et al. (2001)	»	домен 2	527±5	UHP метаморфизм			
		домен 3	528±8	Гранулитовая фация			
		домен 4	526±5	Амфиболитовая фация			
		Циркон					
$V_{\text{otovomo ot ol}}$ (2001)		ядро, оболочка	537±9	UHP метаморфизм			
Katayama et al. (2001)	"	краевые участки 507±8		Амфиболитовая фация			
		кайма	456–461	Термальное воздействие			
		Циркон					
Katayama et al. (2003)	»	унаследованные ядра	Дискордантный	ШНР метаморфизм			
		метаморфические каемки	554-494				
Shatsky et al. (1999)	Ar-Ar ступениатый нагрев	Биотит	517±5	Остывание до ~400°С			
Shutsky et al. (1999)	7 ii 7 ii er ynen farbin harpeb	Мусковит	517±5				
Hacker et al. (2003)		Биотит	~529	_			
Hacker et al. (2005)	"	Мусковит	~508	_			
Shatsky et al. (1999)	Sm-Nd	Grt-Cpx	535±5	Эклогитовая фация			
\mathbf{Z} hang at al. (2016)	LIDE (SIME)	Dumur	526±9	UHP метаморфизм			
Zhang et al. (2010)	0-P0 (SIIVIS)	Гугил	498±11	Амфиболитовая фация			
Skuzovatov et al.	U-Pb (LA-ICP-MS)	Циркон	508 1+4 4	Гранулитовая/амфиболитовая			
(2021)	Lu-Hf (MC-LA-ICP-MS)	циркон	500.1±4.4	фация			
Данная работа	U-Pb (ID-TIMS)	Рутил	519±1.6	Эпидот-амфиболитовая фация			

Таблица 5.1. Совокупные геохронологические данные по породам Кокчетавского массива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на многолетние исследования высокобарических пород Кокчетавского массива, большинство наиболее интересных и значимых результатов были получены для карбонатно-силикатных пород и эклогитов (Sobolev and Shatsky, 1990; Katayama et al., 2000a; Okamoto et al., 2000; Ogasawara et al., 2002; Hwang et al., 2004; Shatsky et al., 2005; Sobolev et al., 2007; Mikhno and Korsakov, 2013). В то же время, метапелиты алмазной субфации остаются одним из наименее изученных типов пород (Massonne and Nasdala, 2003; Шацкий и др., 2015).

В рамках диссертационной работы проведены детальные минералогопетрографические исследования алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский (Кокчетавский массив). Данные породы являются примером глинистых осадков, претерпевших метаморфизм сверхвысоких давлений в ходе субдукции на глубины свыше 120 км.

Основные научные результаты можно сформулировать следующим образом:

- Использование метода катодолюминесцентной (КЛ) микроскопии позволило визуализировать ростовые зоны в порфиробластах кианита, кристаллизовавшегося в поле стабильности алмаза. Ядра исследуемых порфиробластов кианита имеют однородное строение и характеризуются низкой интенсивностью КЛ-свечения, в то время как в «чистых» каймах порфиробласта наблюдается отчетливая гетерогенность на КЛ-топограммах (до 7 ростовых зон), которая не связана с наличием минеральных включений. Аналогично краевым зонам крупных порфиробластов, мелкие зерна окружающие крупные кианитовые порфиробласты, кианита, также имеют концентрическую зональность на КЛ-топограммах. Таким образом, кристаллизация мелких зерен кианита происходила одновременно с формированием «чистых» кайм порфиробластов.
- Порфиробласты кианита имеют зональное распределение минеральных включений. Так, выделяются: ядро, богатое включениями графита и SiO₂, и кайма, лишенная таких включений, но содержащая достаточно крупные кубооктаэдрические кристаллы алмаза. Важно отметить, что впервые включения высокобарических полиморфных модификаций SiO₂ (коэсит) и C (алмаз) также были идентифицированы и в ядрах порфиробластов кианита, что свидетельствует о кристаллизации данных ядер в поле стабильности алмаза. От ядер порфиробластов кианита к периферии наблюдается увеличение размера кристаллов алмаза от 5 до 20 мкм, при этом скорости роста порфиробласта кианита превышают скорости роста алмаза в ~80 раз. В исследуемых

нами породах коэсит был обнаружен преимущественно в порфиробластах кианита, что свидетельствует о том, что кианит также может выступать в качестве «контейнера», препятствующего обратному полиморфному переходу коэсита в кварц на регрессивном этапе метаморфизма. Еще одним важным качеством кианита является его «химическая инертность», что ставит его в один ряд с алмазом и цирконом, препятствующими перераспределению Fe и Mg в изолированных монофазных включениях, сосуществующих в пределах одной ростовой зоны.

- Изучение включений в акцессорных минералах-контейнерах цирконе и рутиле впервые позволило реконструировать не только РТ-условия пика метаморфизма, но и проследить прогрессивную часть РТ-тренда эволюции Кокчетавских алмазоносных пород метапелитового состава. Впервые показано, что рутил, наряду с цирконом, может выступать в качестве «контейнера», способного сохранять минералы, надежно фиксирующие как свидетельства прогрессивного этапа (Zn-содержащий железистый ставролит), так и пика метаморфизма (алмаз).
- Впервые полифазные были детально охарактеризованы включения В породообразующих и акцессорных минералах алмазоносных кианитовых гнейсов. Данные включения можно разделить на три типа: (1) флюидные включения, состоящие из $CO_2 \pm CH_4 \pm H_2O \pm N_2 \pm Mg$ -Cal \pm Gr; (2) полифазные включения преимущественно карбонатно-силикатного состава, которые содержат кристаллические фазы (Mg-Cal+Dia+Ms \pm Ky \pm Gr \pm Rt) и газовые компоненты (N₂+CH₄+CO₂); (3) полностью раскристаллизованные включения преимущественно силикатного состава (Qz+Ky+Kfs+Ms+Bt+Ap+Rt).
- Отсутствие в исследуемых породах клинопироксена сделало невозможной оценку РТпараметров пика метаморфизма по гранат-клинопироксеновому геотермометру. Для получения независимых оценок РТ-параметров отдельных этапов метаморфизма были использованы Ті-в-цирконе, Zr-в-рутиле, полевошпатовый и гранат-фенгитовый геотермометры, a полуколичественные фенгитовый биотитовый также И геобарометры. Также для реконструкции отдельных этапов эволюции пород были использованы уже имеющиеся экспериментальные данные по стабильности таких акцессорных минералов как алмаз, коэсит, дюмортьерит, турмалин и ставролит. В рамках данной работы получены РТ-оценки отдельных эпизодов прогрессивного этапа (<1 ГПа и <600°С; 3.8 ГПа и 890°С), пика метаморфизма (5 ГПа и 900±30°С) и регрессивного этапа (600-720°С и 1-2.2 ГПа).

Датирование фракции рутила позволило получить конкордантный ²⁰⁶Pb/²³⁸U возраст 519±1.6 млн. лет. Учитывая несоответствие полученного нами возраста рутила и возраста пика метаморфизма можно заключить, что возраст рутила отражает возраст температуры закрытия (T_c) в нем U-Pb системы. Полученные скорости остывания исследуемых алмазоносных кианитовых гнейсов от температур пика метаморфизма, оцененных по Zr-в-рутиле геотермометру (930°C) до Tc (460–640°C) составляют порядка 27–47°C/млн. лет. Эксгумация пород от PT-условий пика метаморфизма (530 млн. лет; 5 ГПа, 930°C) до PT-условий эпидот-амфиболитовой фации (519 млн. лет, 1 ГПа, 460–640°C) проходила со скоростями порядка 1.3–1.5 см/год. Данные величины соответствуют величинам скоростей эксгумации пород, полученным ранее при датировании отдельных доменов циркона из пород Кокчетавского массива.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

мас.% – массовые проценты	Cal – кальцит
ф.е. – формульные единицы	Chl – хлорит
$Mg\# = 100 \times Mg/(Mg + Fe) -$	Cld – хлоритоид
магнезиальность	Сое – коэсит
Ca# = 100×Ca/(Ca + Mg) – кальциевость	Срх – клинопироксен
HP – высокие давления	Dia – алмаз
HT – высокие температуры	Dum – дюмортьерит
$KCMASH - K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-$	Gr –графит
H ₂ O	Grs – гроссуляр
LP – низкие давления	Grt – гранат
МР – умеренные давления	Ilm – ильменит
МТ – умеренные температуры	Kfs – калиевый полевой шпат
TIMS – термоионизационная масс-	Ку – кианит
спектрометрия	Mgt – магнетит
UHP – сверхвысокие давления	Mnz – монацит
ДОЭ – дифракция отраженных	Ms – мусковит
электронов	Орх – ортопироксен
КЛ – катодолюминесценция	Or – ортоклаз
ЛРЗЭ – легкие редкоземельные элементы	Phe – фенгит
СРЗЭ – средние редкоземельные	Ро – пирротин
элементы	Prp – пироп
ТРЗЭ – тяжелые редкоземельные	Sps – спессартин
элементы	St – ставролит
Ab – альбит	Tur – турмалин
Aln – алланит	Qz – кварц
Alm – альмандин	Rt – рутил
Ар – апатит	Zrn – циркон
Bt – биотит	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буслов, М.М., Добрецов, Н.Л., Вовна, Г.М., Киселев, В.И. Структурное положение, состав и геодинамическая природа алмазоносных метаморфических пород Кокчетавской субдукционно-коллизионной зоны Центрально-Азиатского складчатого пояса (Северный Казахстан) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 89-109.
- Добрецов, Н.Л., Буслов, М.М., Жимулев, Ф.И. Кембро-ордовикская тектоническая эволюция Кокчетавского метаморфического пояса (Северный Казахстан) // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 8. – С. 806-816.
- Добрецов, Н.Л., Буслов, М.М., Жимулев, Ф.И., Травин, А.В., Заячковский, А.А. Вендраннеордовикская геодинамическая эволюция и модель эксгумации пород сверхвысоких и высоких давлений Кокчетавской субдукционно-коллизионной зоны (Северный Казахстан) // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 428-444.
- Фации регионального метаморфизма высоких давлений / Добрецов, Н.Л., Соболев, В.С., Соболев, Н.В., Хлестов, В.В.-. - М.: Недра, 1974.
- Добрецов, Н.Л., Тениссен, К., Смирнова, Л.В. Структурная и геодинамическая эволюция алмазсодержащих метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 12. – С. 1645-1666.
- Замятин, Д.А., Вотяков, С.Л., Щапова, Ю.В. JPD-анализ зерен циркона как основа для количественного изучения их текстуры и использования при геохронологических построениях // Труды Института геологии и геохимии им. академика АН Заварицкого. – 2017. – Т. – № 164. – С. 290-298.
- Корсаков, А.В., Шацкий, В.С., Соболев, Н.В. Первая находка коэсита в эклогитах Кокчетавского массива // Доклады Академии наук. – 1998. – Т. 360. – № 1. – С. 77-81.
- Лаврентьев, Ю.Г., Карманов, Н.С., Усова, Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп // Геология и геофизика. – 2015а. – Т. 56. – № 8. – С. 1473-1482.
- Лаврентьев, Ю.Г., Королюк, В.Н., Усова, Л.В., Нигматулина, Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика. – 2015b. – Т. 56. – № 10. – С. 1813-1824.
- 10. Лаврова, Л.Д., Печников, В.А., Петрова, М.А., Заячковский, А.А. Геология Барчинской алмазоносной площади // Отечественная геология. 1996. Т. № 12. С. 20-27.

- Лаврова, Л.Д., Печников, В.А., Плешаков, А.М., Надеждина, Е.Д., Щуколюков, Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений // М.: Научный мир. – 1999. – Т. 228. – №. – С. 16.
- 12. Летников, Ф.А. Образование алмазов в глубинных тектонических зонах // Доклады Академии Наук СССР. – 1983. – Т. 271. – № 2. – С. 433-436.
- Михно, А.О., Корсаков, А.В. Карбонатитовый, силикатный и сульфидный расплавы: гетерогенность минералообразующей среды в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 110-132.
- Пальянов, Ю.Н., Сокол, А.Г., Соболев, Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 12. – С. 1290-1303.
- 15. Перчук, А.Л., Давыдова, В.В., Бурхард, М., Мареш, В.В., Шертл, Х.П., Япаскурт, В.О., Сафонов, О.Г. Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 12. – С. 1487-1505.
- 16. Основы петрологии магматических и метаморфических процессов / Перчук, А.Л., Сафонов, О.Г., Сазонова, Л.В., Тихомиров, П.Л., Плечов, П.Ю., Шур, М.Ю.-. -М.: КДУ, 2015.
- 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.
- Перчук, Л.Л., Соболев, Н.В., Япаскурт, В.О., Шацкий, В.С. Реликты калиевых пироксенов из безалмазных пироксен-гранатовых пород Кокчетавского массива (Северный Казахстан) // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 348. – № 6. – С. 790-795.
- 19. Флюидные включения в минералах: В 2-х томах / Рёддер, Э.-. Мир, М., 1987.
- 20. Розен, О.М., Зорин, Ю.М., Заячковский, А.А. Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива // Доклады Академии Наук СССР. – 1972. – Т. 203. – № 3. – С. 674-677.
- 21. Соболев, В.С., Соболев, Н.В., Лаврентьев, Ю.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // 1972.
- 22. Соболев, Н.В., Шацкий, В.С., Вавилов, М.А., Горяйнов, С.В. Включение коэсита в цирконе алмазосодержащих гнейсов Кокчетавского массива-первая находка коэсита в метаморфических породах на территории СССР // Доклады Академии Наук СССР. – 1991. – Т. 321. – № 1. – С. 184-188.

- 23. Соболев, Н.В., Шертл, Г.-П., Нойзер, Р.Д. Особенности состава и парагенезиса гранатов ультравысокобарических известково-силикатных метаморфических пород Кокчетавского массива (Северный Казахстан) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 4. С. 521-530.
- Шацкий, В.С., Рылов, Г.М., Ефимова, Э.С., де Корте, К., Соболев, Н.В. Морфология и реальная структура микроалмазов из метаморфических пород Кокчетавского массива, кимберлитов и аллювиальных россыпей // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 7. С. 942-955.
- 25. Шацкий, В.С., Скузоватов, С.Ю., Рагозин, А.Л., Соболев, Н.В. Подвижность элементов в зоне континентальной субдукции (на примере метаморфического комплекса сверхвысоких давлений Кокчетавского массива) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 7. – С. 1298-1321.
- 26. Шацкий, В.С., Соболев, Н.В., Заячковский, А.А. Новое местонахождение алмазов в метаморфических породах как доказательство регионального метаморфизма ультравысоких давлений в Кокчетавском массиве // Доклады Академии Наук СССР. – 1991. – Т. 321. – № 1. – С. 189-193.
- Щепетова, О.В., Корсаков, А.В., Зеленовский, П.С., Михайленко, Д.С. К вопросу о механизме образования разупорядоченного графита в алмазоносных комплексах сверхвысоких давлений // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 2. С. 215-219.
- 28. Auzanneau, E., Schmidt, M.W., Vielzeuf, D., Connolly, J.A.D. Titanium in phengite: a geobarometer for high temperature eclogites // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2010. V. 159. № 1. P. 1.
- 29. Auzanneau, E., Vielzeuf, D., Schmidt, M.W. Experimental evidence of decompression melting during exhumation of subducted continental crust // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 152. – № 2. – P. 125-148.
- 30. Berkesi, M., Hidas, K., Guzmics, T., Dubessy, J., Bodnar, R.J., Szabó, C., Vajna, B., Tsunogae, T. Detection of small amounts of H₂O in CO₂-rich fluid inclusions using Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. – 2009. – V. 40. – № 11. – P. 1461-1463.
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // Journal of metamorphic Geology. – 2002a. – V. 20. – № 9. – P. 859-871.
- 32. Beyssac, O., Rouzaud, J.-N., Goffe, B., Brunet, F., Chopin, C. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002b. V. 143. № 1. P. 19-31.

- 33. Biino, G.G., Compagnoni, R. Very-high pressure metamorphism of the Brossasco coronite metagranite, southern Dora Maira Massif, Western Alps // Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen. – 1992. – V. 72. – № 3. – P. 347-363.
- 34. Bose, K., Ganguly, J. Quartz-coesite transition revisited: reversed experimental determination at 500–1200C and retrieved thermochemical properties // American mineralogist. – 1995. – V. 80. – № 3-4. – P. 231-238.
- 35. Bottazzi, P., Ottolini, L., Vannucci, R., Zanetti, A. An accurate procedure for the quantification of rare earth elements in silicates // 1994.
- 36. Broska, I., Siman, P. The breakdown of monazite in the West-Carpathian Veporic orthogneisses and Tatric granites // Geologica carpathica-Bratislava. 1998. V. 49. №. P. 161-167.
- 37. Buseck, P.R., Beyssac, O. From organic matter to graphite: Graphitization // Elements. 2014. V. 10. № 6. P. 421-426.
- 38. Cesare, B. Hercynite as the product of staurolite decomposition in the contact aureole of Vedrette di Ries, eastern Alps, Italy // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1994. V. 116. № 3. P. 239-246.
- 39. Cesare, B. Graphite precipitation in C-O-H fluid inclusions: closed system compositional and density changes, and thermobarometric implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1995. – V. 122. – № 1-2. – P. 25-33.
- 40. Cherniak, D.J. Pb diffusion in rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. –
 V. 139. № 2. P. 198-207.
- 41. Chopin, C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1984. V. 86. № 2. P. 107-118.
- 42. Chopin, C., Goffe, B., Ungaretti, L., Oberti, R. Magnesiostaurolite and zincostaurolite: mineral description with a petrogenetic and crystal-chemical update // European Journal of Mineralogy. – 2003. – V. 15. – № 1. – P. 167-176.
- 43. Chopin, C., Schertl, H.-P. The UHP unit in the Dora-Maira massif, western Alps // International Geology Review. 1999. V. 41. № 9. P. 765-780.
- 44. Ultrahigh-pressure metamorphism / Chopin, C., Sobolev, N.V. In: Coleman, R.G., Wang, X. (Eds.). Cambridge University Press, UK 1995. pp. 96-131.
- 45. Claoué-Long, J.C., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Sobolev, A.V. Zircon response to diamond-pressure metamorphism in the Kokchetav massif, USSR // Geology. 1991. V. 19. № 7. P. 710-713.

- 46. Dahl, P.S. A crystal-chemical basis for Pb retention and fission-track annealing systematics in U-bearing minerals, with implications for geochronology // Earth and Planetary Science Letters. – 1997. – V. 150. – № 3-4. – P. 277-290.
- 47. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Withers, A.C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // Earth and Planetary Science Letters. – 2004. – V. 227. – № 1-2. – P. 73-85.
- 48. Dasgupta, S., Sengupta, P., Guha, D., Fukuoka, M. A refined garnet-biotite Fe− Mg exchange geothermometer and its application in amphibolites and granulites // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. V. 109. № 1. P. 130-137.
- 49. De Corte, K., Cartigny, P., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., Javoy, M. Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. V. 62. № 23-24. P. 3765-3773.
- 50. De Corte, K., Korsakov, A., Taylor, W.R., Cartigny, P., Ader, M., De Paepe, P. Diamond growth during ultrahigh-pressure metamorphism of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Island Arc. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 428-438.
- 51. Dobretsov, N.L., Shatsky, V.S. Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // Lithos. 2004. V. 78. № 3. P. 307-318.
- 52. Dobretsov, N.L., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V. Comparison of the Kokchetav and Dabie Shan metamorphic complexes: coesite-and diamond-bearing rocks and UHP-HP accretionalcollisional events // International Geology Review. – 1995a. – V. 37. – № 7. – P. 636-656.
- 53. Dobretsov, N.L., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Coleman, R.G., Ernst, W.G. Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt // Island Arc. 1995b. V. 4. № 4. P. 267-279.
- 54. Dobrzhinetskaya, L.F., Braun, T.V., Sheshkel, G.G., Podkuiko, Y.A. Geology and structure of diamond-bearing rocks of the Kokchetav massif (Kazakhstan) // Tectonophysics. 1994.
 V. 233. № 3-4. P. 293-313.
- 55. Dobrzhinetskaya, L.F., Eide, E.A., Larsen, R.B., Sturt, B.A., Trønnes, R.G., Smith, D.C., Taylor, W.R., Posukhova, T.V. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway // Geology. 1995. V. 23. № 7. P. 597-600.
- 56. Dobrzhinetskaya, L.F., Green, H.W., Bozhilov, K.N., Mitchell, T.E., Dickerson, R.M. Crystallization environment of Kazakhstan microdiamond: evidence from nanometric inclusions and mineral associations // Journal of metamorphic Geology. 2003. V. 21. № 5. P. 425-437.

- 57. Dobrzhinetskaya, L.F., Green, H.W., Mitchell, T.E., Dickerson, R.M. Metamorphic diamonds: mechanism of growth and inclusion of oxides // Geology. 2001. V. 29. № 3. P. 263-266.
- 58. Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., Green II, 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. – V. 243. – № 1-2. – P. 85-93.
- 59. Dubessy, J. Simulation of chemical-equilibria in the COH system-methodological consequences for fluid inclusions // Bulletin de Mineralogie. 1984. V. 107. № 2. P. 155-168.
- 60. Elkins, L.T., Grove, T.L. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models // American mineralogist. 1990. V. 75. № 5-6. P. 544-559.
- 61. Ernst, W.G., Liou, J.G. Overview of UHP metamorphism and tectonics in well-studied collisional orogens // International Geology Review. 1999. V. 41. № 6. P. 477-493.
- 62. Finger, F., Broska, I., Roberts, M.P., Schermaier, A. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps // American mineralogist. 1998. V. 83. № 3-4. P. 248-258.
- 63. Finger, F., Krenn, E., Schulz, B., Harlov, D., Schiller, D. "Satellite monazites" in polymetamorphic basement rocks of the Alps: Their origin and petrological significance // American mineralogist. 2016. V. 101. № 5. P. 1094-1103.
- 64. Fockenberg, T. An experimental investigation on the P-T stability of Mg-staurolite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. V. 130. № 2. P. 187-198.
- 65. Foucher, F., Guimbretière, G., Bost, N., Westall, F. Petrographical and mineralogical applications of Raman mapping // Raman spectroscopy and applications. IntechOpen, London. 2017. V. №. P. 163-180.
- 66. Franklin, R.E. The structure of graphitic carbons // Acta crystallographica. 1951. V. 4. № 3. P. 253-261.
- 67. Confocal Raman Microscopy / Fries, M., Steele, A. Springer 2018. pp. 209-236.
- 68. Gillet, P., Ingrin, J., Chopin, C. Coesite in subducted continental crust: PT history deduced from an elastic model // Earth and Planetary Science Letters. – 1984. – V. 70. – № 2. – P. 426-436.
- 69. Grassi, D., Schmidt, M.W. Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011a. V. 162. № 1. P. 169-191.

- 70. Grassi, D., Schmidt, M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // Journal of petrology. 2011b. V. 52. № 4. P. 765-789.
- 71. Green, T.H., Hellman, P.L. Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer // Lithos. – 1982. – V. 15. – № 4. – P. 253-266.
- 72. Hacker, B.R., Calvert, A., Zhang, R.Y., Ernst, W.G., Liou, J.G. Ultrarapid exhumation of ultrahigh-pressure diamond-bearing metasedimentary rocks of the Kokchetav Massif, Kazakhstan? // Lithos. – 2003. – V. 70. – № 3-4. – P. 61-75.
- 73. Hansen, S.B., Berg, R.W., Stenby, E.H. How to determine the pressure of a methanecontaining gas mixture by means of two weak Raman bands, v3 and 2v2 // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – № 3. – P. 160-164.
- 74. Hart, E., Storey, C., Bruand, E., Schertl, H.-P., Alexander, B.D. Mineral inclusions in rutile: A novel recorder of HP-UHP metamorphism // Earth and Planetary Science Letters. – 2016.
 - V. 446. – №. – P. 137-148.
- 75. Hemley, R.J. Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: a-quartz, coesite, and stishovite // High-pressure research in mineral physics. 1987. V. №. P. 347-359.
- 76. Hermann, J. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust // Chemical Geology. 2002a. V. 192. № 3-4. P. 289-306.
- 77. Hermann, J. Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2002b. – V. 143. – № 2. – P. 219-235.
- 78. Hermann, J. Experimental evidence for diamond-facies metamorphism in the Dora-Maira massif // Lithos. 2003. V. 70. № 3-4. P. 163-182.
- 79. Hermann, J., Green, D.H. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 188. № 1-2. P. 149-168.
- 80. Hermann, J., Rubatto, D. Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones // Chemical Geology. – 2009. – V. 265. – № 3-4. – P. 512-526.
- 81. Hermann, J., Rubatto, D., Korsakov, A.V., Shatsky, V.S. Multiple zircon growth during fast exhumation of diamondiferous, deeply subducted continental crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan) // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2001. – V. 141. – № 1. – P. 66-82.
- 82. Hermann, J., Spandler, C., Hack, A., Korsakov, A.V. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones // Lithos. – 2006. – V. 92. – № 3-4. – P. 399-417.
- 83. Hermann, J., Spandler, C.J. Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study // Journal of petrology. – 2008. – V. 49. – № 4. – P. 717-740.

- 84. Hermann, J., Zheng, Y.-F., Rubatto, D. Deep fluids in subducted continental crust // Elements. – 2013. – V. 9. – № 4. – P. 281-287.
- 85. Hoschek, G. Melting and subsolidus reactions in the system K₂O− CaO− MgO− Al₂O₃− SiO₂− H₂O: experiments and petrologic application // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1990. – V. 105. – № 4. – P. 393-402.
- 86. Hwang, S.-L., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Shen, P., Schertl, H.-P., Liou, J.G., Sobolev, N.V. 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 // Earth and Planetary Science Letters. 2006. V. 243. № 1-2. P. 94-106.
- 87. Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Lin, C.-C. Genesis of microdiamonds from melt and associated multiphase inclusions in garnet of ultrahigh-pressure gneiss from Erzgebirge, Germany // Earth and Planetary Science Letters. – 2001. – V. 188. – № 1-2. – P. 9-15.
- 88. Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Liou, J.G., Sobolev, N.V. Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan // European Journal of Mineralogy. 2009. V. 21. № 6. P. 1325-1334.
- 89. Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S. Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 231. № 3-4. P. 295-306.
- 90. Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., Zhang, R.-Y., Shatsky, V.S., Zayachkovsky, A.A. Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2004. – V. 148. – № 3. – P. 380-389.
- 91. Hwang, S.-L., Shen, P., Yui, T.-F., Chu, H.-T. Metal-sulfur-COH-silicate fluid mediated diamond nucleation in Kokchetav ultrahigh-pressure gneiss // European Journal of Mineralogy. – 2003. – V. 15. – № 3. – P. 503-511.
- 92. Irifune, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study // Earth and Planetary Science Letters. – 1994. – V. 126. – № 4. – P. 351-368.
- 93. Jochum, K.P., Dingwell, D.B., Rocholl, A., Stoll, B., Hofmann, A.W., Becker, S., Besmehn, A., Bessette, D., Dietze, H.J., Dulski, P. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis // Geostandards Newsletter. 2000. V. 24. № 1. P. 87-133.

- 94. John, T., Klemd, R., Klemme, S., Pfänder, J.A., Hoffmann, J.E., Gao, J. Nb–Ta fractionation by partial melting at the titanite–rutile transition // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2011. – V. 161. – № 1. – P. 35-45.
- 95. Kaneko, Y., Maruyama, S., Terabayashi, M., Yamamoto, H., Ishikawa, M., Anma, R., Parkinson, C.D., Ota, T., Nakajima, Y., Katayama, I. Geology of the Kokchetav UHP-HP metamorphic belt, Northern Kazakhstan // Island Arc. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 264-283.
- 96. 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. – 2009. – V. 166. – № 4. – P. 783-796.
- 97. Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Terada, K., Sano, Y. Ion micro-probe U–Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 188. № 1-2. P. 185-198.
- 98. Katayama, I., Muko, A., Iizuka, T., Maruyama, S., Terada, K., Tsutsumi, Y., Sano, Y., Zhang, R.Y., Liou, J.G. Dating of zircon from Ti-clinohumite–bearing garnet peridotite: Implication for timing of mantle metasomatism // Geology. – 2003. – V. 31. – № 8. – P. 713-716.
- 99. Katayama, I., Parkinson, C.D., Okamoto, K., Nakajima, Y., Maruyama, S. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan // American mineralogist. 2000a. V. 85. № 10. P. 1368-1374.
- 100. Katayama, I., Zayachkovsky, A.A., Maruyama, S. Prograde pressure-temperature records from inclusions in zircons from ultrahigh-pressure-high-pressure rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Island Arc. – 2000b. – V. 9. – № 3. – P. 417-427.
- 101. Kelley, D.S. Methane-rich fluids in the oceanic crust // Journal of Geophysical Research:
 Solid Earth. 1996. V. 101. № B2. P. 2943-2962.
- 102. Kendrick, J., Indares, A. The reaction history of kyanite in high-P aluminous granulites // Journal of metamorphic Geology. – 2018. – V. 36. – № 2. – P. 125-146.
- 103. Kennedy, C.S., Kennedy, G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond
 // Journal of Geophysical Research. 1976. V. 81. № 14. P. 2467-2470.
- 104. Kessel, R., Schmidt, M.W., Ulmer, P., Pettke, T. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth // Nature. 2005a. V. 437. № 7059. P. 724-727.
- 105. Kessel, R., Ulmer, P., Pettke, T., Schmidt, M.W., Thompson, A.B. The water–basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400 C // Earth and Planetary Science Letters. 2005b. V. 237. № 3-4. P. 873-892.

- 106. Klemd, R., Bröckr, M., Schramm, J. Characterisation of amphibolite-facies fluids of Variscan eclogites from the Orlica-Snieznik dome (Sudetes, SW Poland) // Chemical Geology. – 1995. – V. 119. – № 1-4. – P. 101-113.
- 107. Klonowska, I., Janák, M., Majka, J., Petrik, I., Froitzheim, N., Gee, D.G., Sasinková, V. Microdiamond on Åreskutan confirms regional UHP metamorphism in the Seve Nappe Complex of the Scandinavian Caledonides // Journal of metamorphic Geology. 2017. V. 35. № 5. P. 541-564.
- 108. Kooijman, E., Mezger, K., Berndt, J. Constraints on the U–Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis // Earth and Planetary Science Letters. - 2010. - V. 293. - № 3-4. - P. 321-330.
- 109. Korsakov, A.V., Hermann, J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – V. 241. – № 1-2. – P. 104-118.
- 110. Korsakov, A.V., Hutsebaut, D., Theunissen, K., Vandenabeele, P., Stepanov, A.S. Raman mapping of coesite inclusions in garnet from the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan) // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007. V. 68. № 4. P. 1046-1052.
- 111. Korsakov, A.V., Rezvukhina, O.V., Rezvukhin, D.I., Greshnyakov, E.D., Shur, V.Y. Dumortierite and tourmaline from the Barchi-Kol diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav massif): A Raman spectroscopic study and petrological implications // Journal of Raman Spectroscopy. 2019. V. №. P.
- 112. Korsakov, A.V., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., Zayachokovsky, A.A. Garnet-biotiteclinozoisite gneiss: a new type of diamondiferous metamorphic rock from the Kokchetav Massif // European Journal of Mineralogy. – 2002. – V. 14. – № 5. – P. 915-928.
- 113. 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. – V. 16. – № 3. – P. 146-151.
- 114. Kotková, J., O'Brien, P.J., Ziemann, M.A. Diamond and coesite discovered in Saxony-type granulite: Solution to the Variscan garnet peridotite enigma // Geology. 2011. V. 39. № 7. P. 667-670.
- 115. Kouketsu, Y., Nishiyama, T., Ikeda, T., Enami, M. Evaluation of residual pressure in an inclusion–host system using negative frequency shift of quartz Raman spectra // American mineralogist. 2014. V. 99. № 2-3. P. 433-442.

- 116. Krogh, E.J., Råheim, A. Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to eclogites // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1978. – V. 66. – № 1. – P. 75-80.
- 117. Landis, C.A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1971. – V. 30. – № 1. – P. 34-45.
- 118. Li, Q., Li, S., Zheng, Y.-F., Li, H., Massonne, H.J., Wang, Q. A high precision U–Pb age of metamorphic rutile in coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China: a new constraint on the cooling history // Chemical Geology. – 2003. – V. 200. – № 3-4. – P. 255-265.
- 119. Liou, J.G., Zhang, R.Y. Occurrences of intergranular coesite in ultrahigh-P rocks from the Sulu region, eastern China: implications for lack of fluid during exhumation // American mineralogist. – 1996. – V. 81. – № 9-10. – P. 1217-1221.
- 120. Liu, F., Xu, Z., Liou, J., Katayama, I., Masago, H., Maruyama, S., Yang, J. Ultrahighpressure mineral inclusions in zircons from gneissic core samples of the Chinese Continental Scientific Drilling Site in eastern China // European Journal of Mineralogy. – 2002. – V. 14. – № 3. – P. 499-512.
- 121. Liu, Q., Jin, Z., Zhang, J. An experimental study of dehydration melting of phengitebearing eclogite at 1.5–3.0 GPa // Chinese Science Bulletin. – 2009. – V. 54. – № 12. – P. 2090-2100.
- 122. Ludwig, K.R. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronological Center, Special Publication. $-2003. V. N_{\odot} P. 4$.
- Luque, F.J. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // American Journal of Science. – 1998. – V. 298. – №. – P. 471-498.
- 124. Luvizotto, G.L., Zack, T., Triebold, S., Von Eynatten, H. Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany // Mineralogy and Petrology. – 2009. – V. 97. – № 3-4. – P. 233.
- 125. Majka, J., Budzyń, B. Monazite breakdown in metapelites from Wedel Jarlsberg Land, Svalbard-preliminary report // Mineralogia. – 2006. – V. 37. – № 1. – P. 61-69.
- 126. Marakushev, A.A. Some petrological aspects of diamond genesis // Geology of Ore Deposits. – 1995. – V. 37. – №. – P. 105-121.
- 127. Maruyama, S., Ikoma, M., Genda, H., Hirose, K., Yokoyama, T., Santosh, M. The naked planet Earth: most essential pre-requisite for the origin and evolution of life // Geoscience Frontiers. – 2013. – V. 4. – № 2. – P. 141-165.

- 128. 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. – V. 9. – № 3. – P. 439-455.
- 129. Masago, H. Metamorphic petrology of the Barchi–Kol metabasites, western Kokchetav ultrahigh-pressure–high-pressure massif, northern Kazakhstan // Island Arc. 2000. V. 9. № 3. P. 358-378.
- 130. Massone, H.J., Schreyer, W. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar. phlogopite and quartz. // Mineral. Petrol. – 1987. – V. 96. – №. – P. 2-12.
- Massonne, H.-J. First find of coesite in the ultrahigh-pressure metamorphic area of the central Erzgebirge, Germany // European Journal of Mineralogy. 2001. V. 13. № 3. P. 565-570.
- 132. Massonne, H.-J. 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. – V. 216. – № 3. – P. 347-364.
- 133. Massonne, H.-J., Bernhardt, H.-J., Dettmar, D., Kessler, E., Medenbach, O., Westphal, T. Simple identification and quantification of microdiamonds in rock thin-sections // European Journal of Mineralogy. 1998. V. №. P. 497-504.
- 134. Massonne, H.-J., Nasdala, L. Characterization of an early metamorphic stage through inclusions in zircon of a diamondiferous quartzofeldspathic rock from the Erzgebirge, Germany // American mineralogist. – 2003. – V. 88. – № 5-6. – P. 883-889.
- 135. Massonne, H.-J., Szpurka, Z. Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O and K₂O-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O // Lithos. – 1997. – V. 41. – № 1-3. – P. 229-250.
- Massonne, H.J. The gneiss-eclogite unit of the central Erzgebirge as a natural laboratory for understanding processes at orogenic roots // Terra Nostra. 1999. V. 99. №. Р. 143-144.
- 137. Meyer, H.O.A. Chrome pyrope: an inclusion in natural diamond // Science. 1968. V.
 160. № 3835. P. 1446-1447.
- 138. Mezger, K., Hanson, G.N., Bohlen, S.R. High-precision U-Pb ages of metamorphic rutile: application to the cooling history of high-grade terranes // Earth and Planetary Science Letters. – 1989. – V. 96. – № 1-2. – P. 106-118.
- 139. Mikhno, A.O., Korsakov, A.V. K2O 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. – V. 23. – № 3. – P. 920-930.

- 140. Mikhno, A.O., Schmidt, U., Korsakov, A.V. Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging // European Journal of Mineralogy. – 2013. – V. 25. – № 5. – P. 807-816.
- 141. Mochida, I., Yoon, S.-H., Qiao, W. Catalysts in syntheses of carbon and carbon precursors // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2006. – V. 17. – № 6. – P. 1059-1073.
- Mosenfelder, J.L., Schertl, H.-P., Smyth, J.R., Liou, J.G. Factors in the preservation of coesite: The importance of fluid infiltration // American mineralogist. 2005. V. 90. № 5-6. P. 779-789.
- 143. Müller, A., van den Kerhof, A.M., Broekmans, M.A. Trace element content and optical cathodoluminescence of kyanite // Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). – 2012. – V. – №. – P. 453-461.
- 144. Musiyachenko, K.A., Korsakov, A.V., Shimizu, R., Zelenovskiy, P.S., Shur, V.Y. New insights on Raman spectrum of K-bearing tourmaline // Journal of Raman Spectroscopy. – 2019. – V. – №. – P.
- 145. Nakamura, K., Kitajima, M. Real-time Raman measurements of graphite under Ar+ irradiation // Applied physics letters. – 1991. – V. 59. – № 13. – P. 1550-1552.
- 146. Nasdala, L., Hofmeister, W., Harris, J.W., Glinnemann, J.r. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // American mineralogist. – 2005. – V. 90. – № 4. – P. 745-748.
- 147. Nasdala, L., Wenzel, M., Vavra, G., Irmer, G., Wenzel, T., Kober, B. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2001. – V. 141. – № 2. – P. 125-144.
- 148. Navon, O., Hutcheon, I.D., Rossman, G.R., Wasserburg, G.J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature. – 1988. – V. 335. – № 6193. – P. 784-789.
- 149. Nichols, G.T., Wyllie, P.J., Stern, C.R. Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments // Nature. 1994. V. 371. № 6500. P. 785-788.
- 150. O'Brien, P.J., Rötzler, J. High-pressure granulites: formation, recovery of peak conditions and implications for tectonics // Journal of metamorphic Geology. 2003. V. 21. № 1. P. 3-20.

- 151. Ogasawara, Y., Fukasawa, K., Maruyama, S. Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // American mineralogist. – 2002. – V. 87. – № 4. – P. 454-461.
- 152. Okamoto, K., Liou, J.G., Ogasawara, Y. Petrology of the diamond-grade eclogite in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Island Arc. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 379-399.
- 153. Ono, S. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 1998. V. 103. № B8. P. 18253-18267.
- 154. Ota, T., Kobayashi, K., Katsura, T., Nakamura, E. Tourmaline breakdown in a pelitic system: implications for boron cycling through subduction zones // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2008. – V. 155. – № 1. – P. 19-32.
- 155. Ota, T., Terabayashi, M., Parkinson, C.D., Masago, H. 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 // Island Arc. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 328-357.
- 156. Palyanov, Y.N., Borzdov, Y.M., Khokhryakov, A.F., Kupriyanov, I.N., Sobolev, N.V. Sulfide melts–graphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – V. 250. – № 1-2. – P. 269-280.
- 157. Palyanov, Y.N., Sokol, A.G., Borzdov, Y.M., Khokhryakov, A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // Lithos. 2002. V. 60. № 3-4. P. 145-159.
- 158. Palyanov, Y.N., Sokol, A.G., Borzdov, Y.M., Khokhryakov, A.F., Sobolev, N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature. 1999. V. 400. № 6743. P. 417.
- 159. 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. – V. 52. – № 1-4. – P. 215-233.
- 160. Parkinson, C.D., Katayama, I. Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy // Geology. 1999. V. 27. № 11. P. 979-982.
- 161. Perrillat, J.P., Daniel, I., Lardeaux, J.-M., Cardon, H. Kinetics of the coesite–quartz transition: application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks // Journal of petrology. 2003. V. 44. № 4. P. 773-788.
- 162. Philippot, P., Chevallier, P., Chopin, C., Dubessy, J. Fluid composition and evolution in coesite-bearing rocks (Dora-Maira massif, Western Alps): implications for element recycling

during subduction // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1995. – V. 121. – No 1. – P. 29.

- 163. Qian, J., Pantea, C., Voronin, G., Zerda, T.W. Partial graphitization of diamond crystals under high-pressure and high-temperature conditions // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. № 3. P. 1632-1637.
- 164. Ravna, K. The garnet–clinopyroxene Fe²⁺ Mg geothermometer: an updated calibration // Journal of metamorphic Geology. – 2000. – V. 18. – № 2. – P. 211-219.
- 165. Rezvukhina, O.V., Korsakov, A.V., Rezvukhin, D.I., Mikhailenko, D.S., Zamyatin, D.A., Greshnyakov, E.D., Shur, V.Y. Zircon from diamondiferous kyanite gneisses of the Kokchetav massif: Revealing growth stages using an integrated cathodoluminescence– Raman spectroscopy–electron microprobe approach // Mineralogical Magazine. – 2020a. – V. 6. – №. – P. 949-958.
- 166. Rezvukhina, O.V., Korsakov, A.V., Rezvukhin, D.I., Zamyatin, D.A., Zelenovskiy, P.S., Greshnyakov, E.D., Shur, V.Y. A combined Raman spectroscopy, cathodoluminescence, and electron backscatter diffraction study of kyanite porphyroblasts from diamondiferous and diamond-free metamorphic rocks (Kokchetav massif) // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020b. – V. 51. – № 9. – P. 1425-1437.
- 167. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschl, U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information // Carbon. – 2005. – V. 43. – № 8. – P. 1731-1742.
- 168. 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. – V. 75. – № 4. – P. 2467-2484.
- 169. Safonova, I., Litasov, K., Maruyama, S. Triggers and sources of volatile-bearing plumes in the mantle transition zone // Geoscience Frontiers. 2015. V. 6. № 5. P. 679-685.
- 170. Satish-Kumar, M. Graphite-bearing CO2-fluid inclusions in granulites: Insights on graphite precipitation and carbon isotope evolution // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69. – № 15. – P. 3841-3856.
- 171. Schertl, H.-P., Okay, A.I. A coesite inclusion in dolomite in Dabie Shan, China; petrological and rheological significance // European Journal of Mineralogy. 1994. V. 6. № 6. P. 995-1000.
- Treatise on geochemistry. The Crust / Schmidt, M., Poli, S. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., Rudnick, R.L. (Eds.). Elsevier, Amsterdam 2014. pp. 669-701.
- 173. Schmidt, M.W. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust // Science. 1996. V. 272. № 5270. P. 1927-1930.

- Schmidt, M.W., Poli, S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // Earth and Planetary Science Letters. 1998. V. 163. № 1-4. P. 361-379.
- Schmidt, M.W., Vielzeuf, D., Auzanneau, E. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica // Earth and Planetary Science Letters. 2004. V. 228. № 1-2. P. 65-84.
- 176. Schrauder, M., Navon, O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58. – № 2. – P. 761-771.
- 177. Shatskiy, A., Arefev, A.V., Podborodnikov, I.V., Litasov, K.D. Origin of K-rich diamond-forming immiscible melts and CO₂ fluid via partial melting of carbonated pelites at a depth of 180–200 km // Gondwana Research. 2019. V. №. P.
- 178. Shatsky, V.S. Diamond bearing metamorphic rocks of the Kokchetav Massif (northern Kazakhstan) // Utrahigh-pressure Metamorphism. 1995. V. №. P.
- 179. Shatsky, V.S., Jagoutz, E., Sobolev, N.V., Kozmenko, O.A., Parkhomenko, V.S., Troesch, M. Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1999. – V. 137. – № 3. – P. 185-205.
- 180. Shatsky, V.S., Pal'yanov, Y.N., Sokol, A.G., Tomilenko, A.A., Sobolev, N.V. Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Natural and experimental evidence // International Geology Review. 2005. V. 47. № 10. P. 999-1010.
- 181. Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., Carswell, D.A., Compagnoni, R. The Kokchetav massif of Kazakhstan // Ultrahigh pressure metamorphism. – 2003. – V. 5. – №. – P. 75-103.
- 182. Shchepetova, O.V., Korsakov, A.V., Mikhailenko, D.S., Zelenovskiy, P.S., Shur, V.Y., Ohfuji, H. Forbidden mineral assemblage coesite-disordered graphite in diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav Massif) // Journal of Raman Spectroscopy. – 2017. – V. 48. – № 11. – P. 1606-1612.
- 183. Shimizu, R., Ogasawara, Y. Discovery of K-tourmaline in diamond-bearing quartz-rich rock from the Kokchetav Massif, Kazakhstan // Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft. – 2005. – V. 150. – №. – P. 141.
- 184. Shimizu, R., Ogasawara, Y. Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages // Journal of Asian Earth Sciences. – 2013. – V. 63. – №. – P. 39-55.

- 185. Shimizu, R., Ogasawara, Y. Radiation damage to Kokchetav UHPM diamonds in zircon: Variations in Raman, photoluminescence, and cathodoluminescence spectra // Lithos. – 2014. – V. 206. – №. – P. 201-213.
- 186. Skuzovatov, S.Y., Shatsky, V.S., Ragozin, A.L., Wang, K.-L. Ubiquitous post-peak zircon in an eclogite from the Kumdy-Kol, Kokchetav UHP-HP Massif (Kazakhstan): Significance of exhumation-related zircon growth and modification in continental-subduction settings // Island Arc. – 2021. – V. 30. – № 1. – P. e12385.
- 187. Smith, D.C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics // Nature. – 1984. – V. 310. – № 5979. – P. 641.
- 188. Sobolev, N.V., Fursenko, B.A., Goryainov, S.V., Shu, J., Hemley, R.J., Mao, H.-K., Boyd, F.R. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2000. – V. 97. – № 22. – P. 11875-11879.
- 189. Sobolev, N.V., Schertl, H.-P., Neuser, R.D., Shatsky, V.S. Relict unusually low iron pyrope-grossular garnets in UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan // International Geology Review. – 2007. – V. 49. – № 8. – P. 717-731.
- 190. Sobolev, N.V., Schertl, H.-P., Valley, J.W., Page, F.Z., Kita, N.T., Spicuzza, M.J., Neuser, R.D., Logvinova, A.M. 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 // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. V. 162. № 5. P. 1079.
- 191. Sobolev, N.V., Shatsky, V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. – 1990. – V. 343. – № 6260. – P. 742.
- 192. Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Vavilov, M.A., Goryainov, S.V. Coesite inclusion in zircon from diamondiferous gneiss of Kokchetav massif-first find of coesite in metamorphic rocks in the USSR territory // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1991. – V. 321. – №. – P. 184-188.
- 193. Sokol, A.G., Palyanov, Y.N., Palyanova, G.A., Khokhryakov, A.F., Borzdov, Y.M. Diamond and graphite crystallization from C–O–H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond and related materials. 2001. V. 10. № 12. P. 2131-2136.
- 194. Solin, S.A., Ramdas, A.K. Raman spectrum of diamond // Physical Review B. 1970. –
 V. 1. № 4. P. 1687.
- 195. Stepanov, A.S., Hermann, J., Rubatto, D., Korsakov, A.V., Danyushevsky, L.V. Melting history of an ultrahigh-pressure paragneiss revealed by multiphase solid inclusions in garnet,

Kokchetav massif, Kazakhstan // Journal of petrology. – 2016a. – V. 57. – № 8. – P. 1531-1554.

- 196. Stepanov, A.S., Rubatto, D., Hermann, J., Korsakov, A.V. Contrasting PT paths within the Barchi-Kol UHP terrain (Kokchetav Complex): Implications for subduction and exhumation of continental crust // American mineralogist. – 2016b. – V. 101. – № 4. – P. 788-807.
- 197. Stöckhert, B., Duyster, J., Trepmann, C., Massonne, H.-J. Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical COH+ silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany // Geology. – 2001. – V. 29. – № 5. – P. 391-394.
- 198. Stoddard, E.F. Zinc-rich hercynite in high-grade metamorphic rocks: a product of the dehydration of staurolite // American mineralogist. 1979. V. 64. №. P. 736-741.
- 199. Theunissen, K., Dobretsov, N.L., Korsakov, A.V., Travin, A.V., Shatsky, V.S., Smirnova, L.V., Boven, A. Two contrasting petrotectonic domains in the Kokchetav megamelange (north Kazakhstan): difference in exhumation mechanisms of ultrahighpressure crustal rocks, or a result of subsequent deformation? // Island Arc. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 284-303.
- 200. 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. – V. 267. – № 1-2. – P. 17-31.
- 201. Tomkins, H.S., Powell, R., Ellis, D.J. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer // Journal of metamorphic Geology. 2007. V. 25. № 6. P. 703-713.
- 202. Tsuno, K., Dasgupta, R. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5–3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. V. 161. № 5. P. 743-763.
- 203. Tuinstra, F., Koenig, J. Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy // Journal of Composite Materials. 1970a. V. 4. № 4. P. 492-499.
- 204. Tuinstra, F., Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite // The Journal of Chemical Physics. 1970b. V. 53. № 3. P. 1126-1130.
- 205. Van der Molen, I., Van Roermund, H.L.M. The pressure path of solid inclusions in minerals: the retention of coesite inclusions during uplift // Lithos. 1986. V. 19. № 3-4. P. 317-324.
- 206. Vielzeuf, D., Montel, J.M. Partial melting of metagreywackes. Part I. Fluid-absent experiments and phase relationships // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1994. – V. 117. – № 4. – P. 375-393.

- 207. Vielzeuf, D., Schmidt, M.W. Melting relations in hydrous systems revisited: application to metapelites, metagreywackes and metabasalts // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2001. V. 141. N 3. P. 251.
- 208. Vry, J.K., Baker, J.A. LA-MC-ICPMS Pb–Pb dating of rutile from slowly cooled granulites: confirmation of the high closure temperature for Pb diffusion in rutile // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – № 7. – P. 1807-1820.
- 209. Walrafen, G.E. Raman spectral studies of water structure // The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 40. № 11. P. 3249-3256.
- 210. Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 151. – № 4. – P. 413.
- Weiss, Y., McNeill, J., Pearson, D.G., Nowell, G.M., Ottley, C.J. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds // Nature. 2015. V. 524. № 7565. P. 339-342.
- 212. Werding, G., Schreyer, W. Synthetic dumortierite: its PTX-dependent compositional variations in the system Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-H₂O // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1990. V. 105. № 1. P. 11-24.
- 213. Wopenka, B., Pasteris, J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite; applicability of Raman microprobe spectroscopy // American mineralogist. 1993.
 V. 78. № 5-6. P. 533-557.
- 214. Wunder, B., Kutzschbach, M., Hosse, L., Wilke, F.D., Schertl, H.-P., Chopin, C. Synthetic [4] B-bearing dumortierite and natural [4] B-free magnesiodumortierite from the Dora-Maira Massif: differences in boron coordination in response to ultrahigh pressure // European Journal of Mineralogy. 2018. V. 30. № 3. P. 471-483.
- 215. Yaxley, G.M., Brey, G.P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from
 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // Contributions to Mineralogy
 and Petrology. 2004. V. 146. № 5. P. 606-619.
- 216. Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Shatsky, V.S., Araujo, D., Griffin, W.L., Kagi, H. Mg and Fe-rich carbonate–silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // Lithos. – 2009. – V. 112. – №. – P. 638-647.
- 217. Zhang, R.Y., Li, X.-H., Yui, T.-F., Jahn, B.-M., Liou, J.G., Ling, X.-X. U-Pb geochronology of zircon and rutile from the Kokchetav metamorphic belt, northern Kazakhstan, and its tectonic implications // European Journal of Mineralogy. 2016. V. 28. № 6. P. 1203-1213.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Апатит										
SiO ₂ , мас.%	0,00	0,00	0,00	0,00						
Al_2O_3	0,00	0,36	0,00	0,00						
FeO	0,00	0,30	0,00	0,00						
CaO	55,2	55,0	55,1	55,0						
P_2O_5	42,1	42,0	42,6	42,1						
Cl	0,12	0,17	0,28	0,10						
F	3,1	2,72	2,24	2,88						
СУММА	100,5	100,5	100,2	100,1						

Таблица А1. Химический состав апатита из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Таблица А2. Химический состав монацита из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Монацит										
SiO ₂ , мас.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	2,60					
CaO	0,45	0,70	1,19	1,05	1,94					
Ce_2O_3	32,3	30,7	31,3	30,1	27,7					
La ₂ O ₃	15,9	15,6	14,1	13,8	15,9					
Pr_2O_3	3,12	3,05	3,08	3,29	2,41					
Nd_2O_3	12,2	12,0	12,2	11,7	8,0					
Sm_2O_3	1,65	1,62	0,99	1,70	1,06					
Gd_2O_3	1,27	0,61	0,99	0,63	0,78					
ThO ₂	1,51	3,88	4,24	4,15	6,88					
UO ₂	0,00	0,54	0,00	0,64	3,34					
P_2O_5	30,2	29,4	29,7	29,1	29,3					
СУММА	98,5	98,1	97,7	96,1	99,9					

	B-15-23					B-5-14											
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr	537	493	553	471	572	530	492	616	587	474	508	548	537	547	632	404	703
Fe	2191	1134	1374	1387	2000	1445	1492	1968	2012	1744	1237	1649	1207	1055	1735	2191	1830
Zr	798	536	623	750	549	623	711	649	607	776	553	580	564	620	583	625	480
Mo	44,2	99,4	100	37,6	89,5	73,7	49,9	40,8	45,3	35,8	39,5	52,4	52,7	56,5	46,4	58,4	44,6
Sb	5,25	5,20	4,96	1,84	4,82	4,30	4,38	6,89	6,59	5,64	5,41	4,52	4,39	6,55	5,85	4,93	4,70
Та	76,9	90,8	76,1	79,5	80,2	76,5	88,8	58,2	52,0	93,5	76,4	62,1	55,8	89,4	65,1	54,5	47,7
Th	0,01	0,05	0,02	0,01	н.п.	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04	0,05	0,02	0,01
U	12,7	12,1	11,8	12,4	10,9	11,3	13,2	15,6	13,0	15,0	15,7	11,7	9,40	25,5	16,0	15,1	10,6
W	22,2	48,9	33,1	23,1	26,7	25,0	36,0	25,1	21,9	33,0	36,9	28,0	27,2	53,6	31,8	28,2	18,0
Hf	13,2	9,13	10,1	12,6	8,80	10,6	13,2	11,1	9,43	14,4	10,1	10,9	9,45	11,6	10,1	9,45	7,72
Sn	491	854	658	500	714	594	601	511	531	459	655	479	451	666	628	429	573
Nb	2827	2913	2730	2798	2600	2745	3197	2229	2088	3091	2690	2150	1997	2688	2291	2067	1990
Mn	1,36	1,47	1,14	1,07	0,95	2,70	1,05	1,64	1,96	1,21	1,10	18,7	3,62	1,19	0,34	20,9	3,74
V	1841	2177	2445	2043	2311	2349	2243	2265	2091	2138	2382	2309	2165	2173	2216	1785	2392
Al	223	248	115	120	133	287	768	478	327	502	306	192	310	231	266	585	372
T,°C	900±30	857±30	873±30	893±30	860±30	873±30	887±30	878±30	870±30	897±30	860±30	866±30	863±30	873±30	866±30	873±30	846±30

Таблица АЗ. Химический состав рутила из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский, определенный методом SIMS.

Примечание: н.п. – ниже предела обнаружения. Содержания элементов приведены в ppm. Оценки температур по Watson et al. (2006) с

поправкой Stepanov et al. (2016).

Пирротин								
Fe, мас.%	58,3	60,3						
Со	0,12	0,12						
Ni	0,32	0,21						
S	40,1	40,6						
СУММА	98,9	101,2						

Таблица А4. Химический состав пирротина из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Таблица А5.Химический состав ставролита (включение в ругиле) из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

	Ставролит							
SiO ₂ , мас.%	25,4	26,4	24,4					
TiO ₂	1,53*	1,53*	1,60*					
Al_2O_3	55,4	54,2	56,4					
FeO	11,4	11,3	11,5					
MgO	2,67	2,90	2,57					
ZnO	1,67	1,63	1,68					
СУММА	98,09	98,00	98,14					

Примечание: примесь TiO₂, вероятно, относится к рутилу, ввиду небольшого размера включения.

Алланит														
SiO ₂ , мас.%	33,5	34,3	33,7	34,0	35,0	34,0	35,5	36,6	37,5	33,6	36,0	35,5	34,5	36,6
TiO ₂	0,25	0,25	0,00	0,00	0,47	0,37	0,00	0,23	0,22	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	22,0	23,0	22,2	22,5	21,6	22,9	25,5	27,1	27,5	21,9	26,1	24,9	22,6	25,6
FeO	7,22	7,00	7,27	7,14	5,31	6,68	4,05	4,67	4,63	7,50	5,09	6,05	7,26	5,98
MgO	1,39	1,43	1,43	1,29	1,03	1,38	0,56	0,70	0,58	1,41	0,86	1,04	1,31	1,04
CaO	13,3	13,7	13,3	13,3	9,2	13,7	16,8	18,5	18,5	13,2	17,6	16,1	13,9	16,5
Ce ₂ O ₃	9,25	8,43	9,08	8,42	8,88	8,36	4,51	3,84	3,44	9,09	4,78	6,47	8,41	6,36
La ₂ O ₃	4,28	3,74	4,03	3,74	3,87	3,92	2,16	1,78	1,84	4,46	2,46	3,41	3,88	2,91
Pr ₂ O ₃	0,91	1,01	0,85	1,26	0,92	1,12	0,56	0,00	0,00	0,87	0,00	0,46	1,16	0,56
Nd ₂ O ₃	3,01	3,55	3,22	3,58	3,02	3,70	1,78	1,96	1,43	3,31	1,90	2,32	3,39	2,47
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	0,64	0,00	0,00	0,59	0,00
Er ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,97	0,93	0,84	0,56	1,05	0,94	0,52	0,00	0,58	1,09	0,57	0,76	1,04	0,93
СУММА	96,1	97,4	95,9	95,9	90,3	97,0	91,9	95,9	96,7	97,4	95,3	97,0	98,0	98,9

Таблица А6.Химический состав алланита из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

Таблица А7. Химический состав дюмортьерита и турмалина из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский.

			Дюмортьерит	Турмалин				
	1C	1R	2C	2R	3	С	М	R
SiO ₂ , мас.%	29,34	30,35	28,83	31,8	29,03	34,23	34,53	35,83
TiO ₂	1,5	1,02	2,8	2,64	2,34	0,00	0,00	0,70
Al ₂ O ₃	58,04	58,23	56,32	56,82	57,07	28,25	31,42	31,21
FeO	0,16	0,15	0,14	0,13	0,15	20,53	14,22	5,63
MgO	0,71	0,87	0,64	0,72	0,69	0,83	3,05	8,37
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,36	1,61
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,66	2,74	1,79
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,08
СУММА	89,75	90,62	88,73	92,11	89,28	86,87	86,43	85,22