На правах рукописи

A. llupaef

МИХНО Анастасия Олеговна

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ И ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА

25.00.05 - минералогия, кристаллография

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата геологоминералогических наук

Новосибирск - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИГМ СО PAH).

Научный руководитель:

Корсаков Андрей Викторович, доктор геологоминералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Официальные оппоненты:

Добрецов Николай Леонтьевич, академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Сафонов Олег Геннадьевич, доктор геологоминералогических наук, заведующий лабораторией Института экспериментальной минералогии РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «2» октября 2015 г. в 13.00 часов на заседании совета Д 003.067.02, созданного лиссертационного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, в конференц-зале.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3 Факс: (383) 333-27-92, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан «15» августа 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.Г.-М.Н.

Дания О.Л. Гаськова

введение

Актуальность исследования. Метаморфические породы сверхвысоких лавлений являются vникальными изучения для процессов, протекающих в сублукционно-коллизионных обстановках на глубинах до 200 км (Sobolev & Shatsky, 1990; Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Chopin & Sobolev, 1995; De Corte et al., 1998, 2000; Ogasawara et al., 2000, 2002; Katayama et al., 2000, 2002; Massonne, 2003, 2011; Добрецов, 2003; Добрецов и др., 2006; Korsakov et al., 2004; 2011; Korsakov & Hermann, 2006; Hermann et al., 2006; Schertl & Sobolev, 2013). Среди метаморфических пород сверхвысоких давлений особое место занимают породы Кокчетавского массива Кумдыблока. как они являются наиболее глубоко Кольского так субдуцированными (Р = 6-7 ГПа, Т=1000-1100 °С) породами континентальной коры (Ogasawara et al., 2000; Massonne, 2003; 2011; Mikhno & Korsakov, 2013). Высокие содержания алмаза (до 3000 карат/тонна) наряду с контрастной алмазоносностью давно привлекли внимание петрологов к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива (Sobolev & Shatsky, 1990; Dobrzhinetskaya et al., 1994; Shatsky et al., 1995; De Corte et al., 1998; Лаврова и др., 1999; Шацкий и др., 2006; Ситникова и Шацкий, 2009). Исследования изотопного состава азота и углерода в алмазах, а также кислорода в гранатах и пироксенах свидетельствуют о коровом происхождении карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (De Corte et al., 1998; Cartigny et al., 2001; Sobolev et al., 2011, Imamura et al., 2013; Shirey et al., 2013, Schertl & Sobolev, 2013). B paforax (Korsakov et al., 2004; Korsakov & Hermann, 2006, Шацкий и др., 2006) было высказано предположение, согласно которому карбонатно-силикатные породы с калийсодержащим клинопироксеном, являются продуктом взаимодействия карбонатных пород с высококалиевым флюидом/расплавом. Однако, Перчуком с соавторами (Перчук и др., 1996, Перчук и Япаскурт, 1998) и Сумино с соавторами (Sumino & Dobrzhinetskaya 2010, Simino et al., 2011) предполагается, что карбонатно-силикатные породы Кокчетавского массива имеют мантийное происхождение. Таким образом, на данный момент не существует единого мнения относительно образования карбонатносиликатных пород Кокчетавского массива, а также, относительно источника флюида/расплава, принимавших участие в формировании этих пород.

<u>Объектами исследования</u> являются карбонатно-силикатные породы метаморфизма сверхвысоких давлений Кокчетавского массива (месторождение Кумды-Коль).

<u>Целью работы</u> является реконструкция метаморфической истории карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) Выявление минералого-петрографических особенностей карбонатно-силикатных пород.

2) Изучение химического состава акцессорных и породообразующих минералов карбонатно-силикатных пород.

3) Исследование пространственного распределения флюидных и полифазных твердофазных включений в гранате и клинопироксене.

4) Определение фазового и химического состава включений минералообразующей среды.

5) Реконструкция условий образования карбонатно-силикатных пород.

Фактический материал и методы исследования. В работе была использована коллекция образцов карбонатно-силикатных пород, состоящая из 28 образцов. Коллекция образцов была частично собрана автором в результате полевых работ (2011 и 2014 год) и частично предоставлена д.г.-м.н. А.В. Корсаковым. Автором было изготовлено и просмотрено 100 шлифов и 70 препаратов для исследований флюидных и расплавных включений. Проведено 60 термометрических и криометричеких опытов с расплавными и флюидными включениями. Выполнено 3000 микрозондовых анализов и анализов на сканирующем электронном микроскопе породообразующих минералов И акцессорных минералов, рассчитаны Р-Т параметры образования карбонатно-силикатных пород. Получено 200 изображений в отраженных электронах. Методом КР-спектроскопии получено и расшифровано 150 индивидуальных КР-спектров породообразующих минералов и минералов-включений. Получено 20 КР-карт флюидных и твердофазных включений минералов.

Защищаемые положения.

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

2) В составе продуктов раскристаллизации расплавных включений в порфиробластах клинопироксена карбонатно-силикатной породы Кокчетавского массива был обнаружен калиевый кимрит (KAlSi₃O₈*H₂O) в одной ассоциации с кокчетавитом (KAlSi₃O₈). Сосуществование калиевого кимрита и кокчетавита в полифазных включениях указывает на то, что формирование кокчетавита во включениях происходило путем дегидратации калиевого кимрита при P < 4.5 ГПа.

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

Научная новизна. Впервые в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива были выявлены включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по К₂О. Эти находки позволили реконструировать заключительный этап прогрессивной стадии метаморфизма для пород алмаз-пироповой субфации метаморфизма. Наличие прогрессивного этапа в формировании карбонатносиликатных пород позволяет однозначно исключить гипотезу их мантийного происхождения. Калиевый кимрит, ранее известный лишь в качестве продукта высокобарических экспериментов, был впервые идентифицирован в природных объектах, а именно в полифазных порфиробластах клинопироксена включениях в карбонатносиликатных пород Кокчетавского массива. Находки калиевого кимрита (KAlSi₃O₈*H₂O) в одной ассоциации с кокчетавитом (KAlSi₃O₈), свидетельствует о том, что кокчетавит образуется путем дегидратации калиевого кимрита. Ранее этот механизм образования кокчетавита был предложен Хвангом с соавторами (Hwang et al., 2005), но отвергнут в пользу его метастабильной кристаллизации. Состав расплава, реконструированный по вторичным включениям в трещине, является карбонатитовым (SiO₂≈18%, MgO ≈7.5%, CaO ≈41%, CO₂ ≈32%). Впервые было продемонстрировано, что сульфидный расплав существовал в условиях близких к пику метаморфизма в карбонатносиликатных породах Кокчетавского массива.

<u>Практическая значимость работы.</u> Результаты данного диссертационного исследования могут послужить основой для построения геодинамических моделей субдукционно-коллизионных зон. Выявление природного калиевого кимрита в карбонатносиликатных породах Кокчетавского массива может способствовать утверждению нового минерального вида.

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

<u>Структура и объем работы.</u> Квалификационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 134 страницы и сопровождается 49 рисунками и 19 таблицами. Список литературы состоит из 151 наименования.

Благодарности. Исследования по данной теме проводятся с 2008 г. лаборатории минералов высоких давлений И алмазных в месторождений ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. Корсакова А.В., которому автор выражает глубокую признательность за поддержку и внимание на всех этапах работы. Автор выражает особую благодарность академику Соболеву Н.В., академику Добрецову Н.Л., академику Похиленко Н.П. и член-корреспонденту СО РАН Шацкому В.С. за критические замечания в работе. Особую признательность за плодотворные дискуссии автор выражает д.г.-м.н. Томиленко А.А., д.г.-м.н. Э.В. Сокол, д.г.-м.н., д.г.-м.н. А.Г. Соколу, к.г.-м.н. Смирнову С.З., д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизову, д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому, д.г.-м.н. А.И. Чепурову, д.г.-м.н. К.Д. Литасову, к.г.-м.н. Хлестову В.В и д.г.-м.н. Туркиной О.М. За помощь в освоении методов и ценные советы автор благодарит д.г.-м.н. О.Л. Гаськову, О.А. Козьменко, М.А. Рябуху, С.В. Ращенко, Т.А. Алифирову, к.г.-м.н. Е.Н.Соколову, к.г.-м.н. Т.Ю. Тимину, д.г.-м.н. О.Г. Сафонова, к.г.-м.н. И.С. Шарыгина, к.г.-м.н. А.М. Дымшиц, к.г.-м.н. Е.В. Щукину, к.г.-м.н. Ю.И. Овчинникова и к.г.-м.н. А.С. Степанова. Автор выражает благодарность за помощь в проведении аналитических работ к.г-м.н. Е.Н. Нигматулиной, к.г-м.н. Н.С. Карманову и М.В. Хлестову. За помощь во время полевых работ автор выражает благодарность к.г.-м.н. А.Ю. Селятицкому, Д.С. Михайленко, О.В. Щепетовой и С.В. Стрижову.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (12-05-31431, 13-05-00367, 14-05-31465), Президента РФ (МД-1260.2013.5), Министерства образования и науки РФ (№ 14.В25.31.0032).

Глава 1. Характеристика объекта исследования

Кокчетавский массив находится в Северном Казахстане и представляет собой зону мегамеланжа длиной 80 км и шириной 17 км (Рис. 1.), которая простирается с северо-запада на юго-восток (Dobretsov et al., 1995). Кокчетавский массив состоит из блоков, субдуцированных на глубины 150-200 км и сформировавшихся в различных режимах температур и давлений (Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995). Породы неалмазоносного (восточного) Кулетского и алмазоносного (западного) Кумды-Кольского блока, отвечают ультравысокобарическим условиям и разделены зоной Чаглинского разлома (Theunissen et al., 2000). Кумды-Кольский блок сложен биотитовыми сланцами и гнейсами, метапелитами, карбонатновысококалиевым клинопироксеном, силикатными породами с кварцитами и эклогитами (Shatsky et al., 1995). Возраст пика метаморфизма для пород Кумды-Кольского блока оценивается в 530 млн. лет (Claoué-Long et al., 1991; Shatsky et al., 1999; Hermann et al., 2001; Katayama et al., 2001). Кумды-Кольский и Кулетский блоки были совмещены в Кокчетавский мегамеланж в результате быстрого подъёма на среднекоровый уровень (515-517 млн. лет). Korsakov & Hermann (2006), а также Шацкий и др. (2006) оценивают условия пика метаморфизма Кумды-Кольского блока в Т=1000 °С, Р=4-6 ГПа. В то же время, существует большое количество работ (Okamoto et al., 2000; Zhu & Ogasawara, 2002, Massonne, 2003, Dobrzhinetskaya et al., 2006) c более высокими оценками (6-7 ГПа и 1000-1100 °С).

Глава 2. Методы исследования

Определение химического состава породообразующих минералов и минералов полифазных включений производилось на сканирующих электронных микроскопах JEOL JXM-6510LV и TESCAN MIRA 3 LMU JSM 6510LV и рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JXA-8100 в аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). КР-спектры в интервале от 50 до 4500 см⁻¹ были получены с использованием спектрометров T64000 Horiba Jobin Yvon и LabRam Horiba Jobin Yvon в аналитических центрах ИГМ СО РАН и НГУ (г. Новосибирск). Конфокальное КР-картирование (Confocal Raman Imaging) флюидных и полифазных включений было выполнено с использованием высокоскоростного КР-спектрометра на базе Confocal Raman Imaging alpha 300 R (WiTec Ltd) в г. Ульм, Германия.

Криометрические и термометрические исследования флюидных и расплавных включений производились с помощью термокамеры ТНМЅG600 (ИГМ СО РАН) и на микротермокамере оригинальной конструкции Н.Ю. Осоргина и А.А. Томиленко (Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А. Микротермокамера / Авт. свидетельство № 1562816 СССР от 07.05.1990). Определение редких сидерофильных и халькофильных элементов в сульфидах производилось методом индукционно-связанной плазменной масс-спектрометрии с лазерной абляцией (LA-ICP-MS).в Университете г. Мюнстер (Германия).

<u>Глава 3. Минералого-петрографическая характеристика</u> образцов

Образцы карбонатно-силикатных пород были отобраны в разведочной штольне, расположенной на южном берегу озера Кумды-Коль, и ее отвалах (Лаврова и др., 1999). Среди карбонатносиликатных пород выделяются алмазоносные и неалмазоносные разновидности. По модальному содержанию карбонатных минералов их можно разделить на две группы: гранат-пироксеновые породы (<50% карбонатов) и мраморы (>50% карбонатов). В карбонатносиликатных породах встречаются калийсодержащий клинопироксен (Sobolev & Shatsky, 1990; Chopin & Sobolev., 1995), высококремнистый сфен (Ogasawara et al., 2002) и Ca-Mg гранат с низким содержанием Fe (Sobolev et al., 2007), которые наряду с алмазом и коэситом являются неопровержимыми индикаторами ультравысокобарического метаморфизма. Карбонатно-силикатные породы характеризуются полосчатыми текстурами, чередованием выраженными слоев, крупно- и среднезернистым клинопироксеном обогащенных И гранатом и карбонатных слоев.

Первичные породообразующие минералы карбонатно-силикатных представлены гранатом, клинопироксеном, пород доломитом. арагонитом/кальцитом и флогопитом. В качестве акцессорных минералов в карбонатно-силикатных породах были диагностированы кварц, калиевый полевой шпат, рутил, ильменит, апатит, циркон, фенгит, титанит, алланит, алмаз, корунд, халькопирит, сфалерит, пирротин и пирит. Вторичные минералы представлены цоизитом, роговой обманкой и хлоритом. Их формирование происходило на регрессивном этапе метаморфизма при РТ-параметрах, отвечающих амфиболитовой и зеленосланцевой фациям метаморфизма (Shatsky et al., 2003). Гранаты и клинопироксены карбонатно-силикатных пород образуют порфиробласты размером до 4 см. Находки включений гранатов в порфиробластах клинопироксена и клинопироксена в порфиробластах граната свидетельствуют об их одновременной кристаллизации. Фенгит диагностирован в виде включений в гранате и клинопироксене и отсутствует в матриксе. Сульфиды наблюдаются в качестве включений в высокобарических минералах (гранатах и пироксенах), а также в матриксе карбонатно-силикатных пород.

карбонатно-силикатных Клинопироксены пород являются натровыми авгитами (Рис. 2.). Составы клинопироксенов различаются для разных образцов главным образом по количеству и распределению примеси калия (содержание K₂O варьируется от 0 до 1.2 мас.%). Предполагается, что калий входит в структуру клинопироксена в виде калиевого аналога жадеита KAlSi₂O₆ (Соболев и др., 1972; Перчук и др., 1996; Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2002; 2005; Bindi et al., 2003). В образах К98-4 и К20/115 были идентифицированы включения клинопироксена с прогрессивной зональностью по К₂О, которая не отмечалась в предыдущих работах (Перчук и др., 1996; Перчук и Япаскурт, 1998; Perchuk et al., 2002; Korsakov et al., 2004). Во всех порфиробластах и включениях образца К98-14 и К20/115 можно выделить ядро и внешнюю зону (до 250 мкм), состав которой резко отличается от состава центральных частей клинопироксенов. Они характеризуются пониженным содержанием диопсидового минала, отсутствием примеси калия и низкой магнезиальностью, по отношению к центральным частям. Содержание примеси калия в порфиробластах клинопироксена убывает от 0.45 мас.% в центре кристалла до 0 в краевых зонах (регрессивная зональность). В клинопироксенах-включениях можно выделить лве зоны в соответствии с изменением содержания К₂О. Зона I (центральная) с прогрессивной зональностью по калию (0.3 мас.% К₂О в центре и 0.64 мас. % в краевой части зоны). Зона II образует кайму вокруг зоны I и показывает регрессивную зональность по содержанию калия (К2О снижается от 0.71 до 0 мас.%). Исследование данных включений методом КР-спектроскопии позволило исключить возможность частичной амфиболизации калиевого клинопироксена (Рис. 3.).

Гранаты карбонатно-силикатных пород относятся к пиропальмандин-гроссуляровому ряду и сильно различаются для разных образцов (Рис.4.). Состав гранатов-включений в порфиробластах клинопироксена соответствует составу порфиробластов гранатов. Примесь титана в гранатах достигает 0.97 мас.%. Гранаты мраморов являются более по отношению гранатам магнезиальными к карбонатно-силикатных Гранаты образца породам. Gak150 характеризуются высоким содержанием Fe³⁺ (до 0.50 ф.е.). Гранаты образца Gak103 являются наиболее железистыми и по составу близки к гранатам эклогитов месторождения Кумды-Коль.

Карбонатные минералы. Кальциты гранат-клинопироксеновых пород характеризуются низким содержанием примесей (Mg, Mn, Fe), что может свидетельствовать том, что они изначально являлись арагонитами (Ogasawara et al., 2000; Korsakov et al., 2009; 2011). Кальциты с примесью магния наблюдаются как в кальцитовых, так и в доломитовых мраморах. Примесь магния в кальцитах может достигать 3.05 мас.%, а примесь Fe не превышает 0.85 мас.%. Доломиты характеризуются однородным составом и следующей формулой: Ca_{1.01}. 1.06Mg_{0.91-0.98}Fe_{0.01-0.05} (CO₃)₂. Однако, в работах Schertl et al. (2004) и Korsakov et al. (2009) отмечались неоднородности составов доломитов карбонатно-силикатных пород. Примеси Mg, Mn и Fe в арагонитах (Обр. Gak101) ниже предела обнаружения.

Акцессорные минералы. Содержание SiO₂ во включениях фенгита в порфиробластах клинопироксена достигает 3.45 ф.е., что свидетельствует о высоких давлениях кристаллизации фенгита (Ravna & Terry, 2004). Титаниты характеризуются примесью Al₂O₃ (~5.8 мас.%) и примесью фтора до 3.07 мас.%. В некоторых образцах титаниты содержат ламели кварца, которые также являются признаком высоких давлений (Ogasawara et al., 2002). Содержание калия в роговой обманке достигает 0.25 мас.%. Калиевый полевой шпат содержит примесь альбитового компонента до 0.3 мол. %. Содержание FeO в цоизите не превышает 2.03 мас.%. В состав алланита входит до 2.96 мас.% Nd₂O₃, до 8.89 мас.% Ce₂O₃, до 3.62 мас.% La₂O₃.

<u>Глава 4. Флюидные и расплавные включения в</u> породообразующих минералах.

Первичные флюидные включения сосуществуют с полифазными включениями силикатного состава в ядрах порфиробластов граната и клинопироксена (Рис. 5), а также встречаются в виде единичных включений. Большая часть первичных флюидных включений газовожидкие, однако, также встречаются однофазные (жидкость) и трехфазные (газ+жидкость+твердая фаза). Твердые фазы, кальцит и фенгит, диагностированные во флюидных включениях методом КРпредположительно, картирования, являются дочерними. Криометрические исследования флюидных включений позволили продемонстрировать, что состав флюида является преимущественно водным и содержание солей относительно низкое (от 0.88 до 8.81 мас. % в NaCl эквиваленте). Углекислота, азот и метан не были обнаружены во включениях методом криометрии и КР-спектроскопии. Гомогенизация газа и жидкости во включениях происходит в температурных интервалах от 190 до 225 °C и от 340 до 409 °C. Предполагается, что второй интервал характерен для частично



Рис. 5. Фотографии калийсодержащего порфиробласта клинопироксена. (а) Зональность клинопироксена, обусловленная распределением включений. (b) Сосуществование флюидных (FI) и полифазных (PI) включений в центральной зоне порфиробласта клинопироксена (c)-(d) Фазовый состав флюидных и полифазных включений (проходящий и отраженный свет, G - газ, L - жидкость).

декрипитированных включений. Первый интервал температур гомогенизации соответствует высокой плотности (0.83-0.85 г/см³).

Полифазные силикатные включения в гранате и клинопироксене исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и КР- спектроскопии, что позволило идентифицировать следующие фазы: кальцит, кварц, α-кристобалит, плагиоклаз, фенгит/мусковит, обманка, кокчетавит (KAlSi₃O₈), калиевый роговая кимрит (KAlSi₃O₈*H₂O) и лёллингит (Рис. 6.). Ранее, калиевый кимрит наблюдался в продуктах высокобарических экспериментов и не был идентифицирован в природных объектах. Закономерностей в изменении состава полифазных включений от центра к краю порфиробластов не было выявлено. Следовательно, составы расплавов не претерпевали значительных изменений по мере роста гранатов и клинопироксенов. Однако, составы расплавов, реконструированные для разных образцов карбонатно-силикатных пород, различаются между собой по содержанию K₂O и CaO. Наблюдается корреляция содержания калия в расплаве с содержанием калия во включениях К-



Рис. 6. КР-карты и представительные КР-спектры полифазных включений силикатного состава: (a,d) КР-карты двух полифазных силикатных включений в клинопироксене. (b) - КР-спектр калиевого кимрита (c) - КР-спектр калиевого кимрита в диапазоне частот от 3000 до 3700 см⁻¹. (e,f)- КР-спектры в диапазоне частот от 50 до 3700 см⁻¹ и от 3000 до 3700 см⁻¹, соответствующие КР-карте (d). Звездочкой показана характерная линия для кальцита при 1086 см⁻¹. К-сут – калиевый кимрит, Срх – клинопироксен, Кок – кокчетавит, Lollingite – лёллингит.

Срх в гранате, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2005).

Включения карбонатного состава фиксировались в образцах гранат-клинопироксеновых пород высокой составляющей с карбонатных минералов (10-20 об.% - Let1, K98-4) и в мраморе (A8). В образце Let1 карбонатные включения представлены кальцитом и сосуществуют в одной ростовой зоне клинопироксена с полифазными включениями, которых был идентифицирован силикатными в калиевый кимрит. В образце мрамора А8 полифазные включения стремятся к форме отрицательного кристалла и наблюдаются в зонах залеченных трещин в калиевом клинопироксене (Рис.7, а). В этих зонах не наблюдается изменения состава и, в частности, снижения содержания К₂О, что свидетельствует об ультравысокобарической вторичными полифазными природе трешин с включениями. Вторичные полифазные включения сложены кальцитом, лёллингитом, α-кристобалитом и калишпатом. Валовый состав вторичных включений в клинопироксене является карбонатитовым.



Рис. 7. (а) Фотография в обратно-рассеянных электронах вторичных полифазных включений в клинопироксене. Эти включения трассируют залеченные трещины (Образец А8). (b) Фотографии включений сульфидов в порфиробласте калиевого клинопироксена с ламелями калишпата в обратно-рассеянных электронах. Включения сульфидов сосуществуют с полифазными включениями силикатного состава.

<u>Сульфидные включения</u> представлены пирротином и сфалеритом и сосуществуют с полифазными силикатными включениями в центральных частях порфиробластов клинопироксена с ламелями (Рис.7, b). При этом, в ядрах калиевого клинопироксена с сульфидами ламели не нарушены, что указывает на ультравысокобарическую природу сульфидов. Различий в редкоэлементном составе сульфидов матрикса с сульфидов-включений не было выявлено. Этот факт, наряду с низкими концентрациями платиноидов свидетельствует в пользу корового происхождения сульфидов карбонатно-силикатных пород Кокчетавкого массива.

<u>Глава 5. Реконструкция условий формирования карбонатно-</u> силикатных пород

Для реконструкции РТ-тренда эволюции гранатклинопироксеновых пород были использованы составы клинопироксена-включения с прогрессивной зональностью по K₂O вдоль профиля и состав граната вблизи клинопироксена-включения с применением геотермометра (Ravna, 2000) и геобарометра (Сафонов и др., 2005). В главе 4 было показано, что состав расплава не претерпевал изменений во время роста зерен калиевого клинопироксена. Соответственно, расчеты РТ-параметров были основаны на допущении о том, что активности K, Al, Si в расплаве являются постоянными величинами.

оценкам, давление Согласно полученным И температура увеличиваются вместе с содержанием К₂О в клинопироксене (Рис. 8.). Оценки температур и давлений, полученные для ядра клинопироксена с прогрессивной зональностью составляют 5.5 ГПа и 960 °С, тогда как на границе с богатой калием зоной увеличиваются до 7.3 ГПа и 1100 °С. В зоне с регрессивной зональностью по К₂О в клинопироксене температуры и давления резко падают до 950 °С и 4.6 ГПа. Полученные оценки согласуется с оценками условий метаморфизма (Ogasawara et al., 2002; Massonne, 2003; 2011). Таким образом, находки клинопироксенов-включений с прогрессивной зональностью по калию фрагменты прогрессивной vстановить позволили сталии метаморфизма для карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (Рис.9.).

Анализ экспериментальных данных о составе и полях стабильности высокобарических фаз в условиях близких к пику метаморфизма Реконструированный РТ-тренд эволюции карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива (Hermann et al., 2001; Korsakov & Hermann., 2006; Mikhno & Korsakov., 2013) перекрывается полем стабильности калиевого кимрита в области высоких температур от 800 °С до 1100 °С. Следовательно, кристаллизация данной фазы происходит при давлениях, превышающих 4.5 ГПа. Harlow & Davies (2004) было показано, что калиевый кимрит может кристаллизоваться только из расплава, в котором H₂O эквимолярно KAlSi₃O₈. Согласно исследованиям (Mosenfelder et al., 2005), высокие скорости эксгумации и отсутствие воды в системе необходимо для сохранения минераловиндикаторов UHP-метаморфизма. Однако, находки калиевого кимрита в качестве дочерней фазы полифазных силикатных включений сосуществующих с флюидными включениями свидетельствуют о высокой активности воды до или на пике метаморфизма. Таким образом, сохранение калиевого кимрита в водонасыщенных условиях требует еще более высоких скоростей эксгумации. Совместное нахождение кимрита калиевого кокчетавита. наряду И с экспериментами по прокаливанию калиевого кимрита (Thompson et al., 1998; Kanzaki et al., 2012) свидетельствует о том, что кокчетавит формируется путем дегидратации калиевого кимрита. Hwang et al. (2013) идентифицировали кокчетавит в качестве минерала ламелей в клинопироксене, тогда как в предшествующих работах (Shatsky et al.,



Рис. 9. Модель формирования различных генераций клинопироксена и РТ-эволюция карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива. Сплошная красная линия - РТтренд эволюции карбонатно-силикатных пород, реконструированный по данным изучения калийсодержащих клинопироксенов. Прерывистая желтая линия регрессивная ветвь метаморфизма и этапы B, C, D по данным (Hermann et al., 2001), штрих-пунктирная линия – по данным (Dobretsov & Shatsky, 2004). Переход графит/алмаз – (Chatterjee, 1991) и кварц/коэсит – (Bohlen & Boettcher, 1982), переход коэсит/стишовит (Liu et al., 1996), K-cym=Kfs+H2O - (Davies & Harlow, 2002), Kfs+Phl=Ph+Qz+H₂O – (Massonne, 1992), остальные линии заимствованы из работы (Hwang et al., 2004). Кfs - калиевый полевой шпат, Phl - флогопит, Ph - фенгит, m расплав, St - стишовит, Сое - коэсит, Qz -кварц, Grt - гранат, К-сут - калиевый кимрит, Н₂О - жилкая вода.

1995: Перчук и др., 1996: Zhu, 2003: Korsakov & Hermann, 2006) в ламелях фиксировался калиевый полевой шпат. Присутствие ламелей кокчетавита в клинопироксене, являющегося продуктом дегидратации калиевого кимрита (P > 4.5 ГПа, T ~ 1000 °C), свидетельствует о начале формирования этих ламелей в поле устойчивости калиевого кимрита. Т.к. сегодняшний момент на не существует экспериментальных данных о трансформации калишпата в кокчетавит. наиболее вероятно, что формирование ламелей калишпата то происходит в поле стабильности калиевого полевого шпата (P < 4.5 ГПа).

<u>Агрегатное состояние минералообразующей среды на пике</u> <u>метаморфизма.</u> Находки включений силикатного и карбонатитового состава, а также флюидных включений в одной ростовой зоне клинопироксена указывают на то, что в условиях, близких к пику метаморфизма, в карбонатно-силикатных средах существовали флюид, силикатный и карбонатитовый расплавы. Сосуществование несмешивающихся флюида и силикатного расплава в карбонатносиликатной системе указывают на то, что даже РТ-параметры пика метаморфизма были ниже второй критической точки для карбонатносиликатной системы.

Составы силикатных расплавов, реконструированные для разных образцов карбонатно-силикатных пород, сильно варьируют по содержанию калия и кальция. Вариации в содержании калия могут быть объяснены несколькими этапами плавления метапелитов, сегрегации и миграции расплава в карбонатные прослои (Stepanov et al., 2014). Первые выплавки, обогащенные калием, способствуют формированию карбонатно-силикатных пород с К-Срх. Различия в концентрациях кальция силикатного расплава в составе И наличие/отсутствие включений карбонатитового расплава объясняются различным вкладом карбонатной составляющей и гранитного расплава в процесс формирования карбонатно-силикатных Сосуществование пород. включений силиктаного расплава, содержащих калиевый кимрит, с включениями преимущественно карбонатного состава свидетельствуют о том, что карбонатитовый и силикатный расплав имеют поле несмесимости в области давлений порядка 4.5 -7 ГПа и температур 950-1100 °С.

Первичные карбонатные включения, по данным Korsakov & вероятно, Hermann (2006),наиболее представляют собой «карбонатитовый» раскристаллизованный расплав. Появление карбонатитового расплава при Т ~ 1000-1100 °С могло быть вызвано плавлением метакарбонатов в присутствии свободной флюидной фазы Schmidt. 2008: Poli. 2012). Состав (Thompson & расплава. реконструированный по вторичным включениям в залеченной трещине в калийсодержащем клинопироксене, также является карбонатитовым (SiO₂≈18%, MgO≈7.5%, CaO≈41%, CO₂≈32%). Однако, для кристаллизации калиевого клинопироксена в зоне трещины необходимо наличие высококалиевого силикатного расплава. предполагаем, калийсодержаший B связи что с ЭТИМ мы клинопироксен кристаллизовался в присутствии карбонатитового и силикатного расплава.

Сосуществование сульфидных и полифазных силикатных включений в центральных частях порфиробластов калийсодержащего клинопироксена с ламелями свидетельствует в пользу

высокобарического образования (1000-1100 °С и 6-7 ГПа), по крайней мере, части сульфидов. Согласно экспериментальным работам в условиях высоких температур и давлений (T > 1000 °С, P ~ 7 ГПа) сульфиды не растворяются в силикатном расплаве и присутствуют в системе в виде сульфидного расплава (Литвин и др., 2005; Pal'yanov et al., 2007). Таким образом, наиболее вероятно, несмешивающиеся сульфидный и силикатный расплавы сосуществовали в карбонатно-силикатных породах в условиях близких к пику метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

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

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

3) Находки реликтов калиевого кимрита (KAlSi₃O₈*H₂O) в породах сверхвысоких давлений свидетельствует об очень высоких скоростях эксгумации.

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

5) Находки сульфидных включений совместно с полифазными силикатными включениями в центральной зоне порфиробласта калийсодержащего клинопироксена указывают на то, что сульфиды присутствовали в карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива в условиях близких к пику метаморфизма. Наличие признаков декрипитации сульфидных включений, наряду с экспериментальными данными свидетельствует о существовании несмешивающихся сульфидного и силикатного расплавов в условиях близких к пику метаморфизма (6-7 ГПа, 1000-1100 °C).

15

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

Михно А.О., Корсаков А.В. Прогрессивная зональность по К в клинопироксене ультравысокобарных неалмазоносных гранатклинопироксеновых пород месторождения Кумды-Коль (Кокчетавский массив) // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 447. – С.552-556.

Mikhno A.O., Korsakov A.V. K_2O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system. // Gondwana Research. – 2013. – V. 23. – P. 920-930.

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: Evidences from Confocal Raman Imaging. // European Journal of Mineralogy. – 2013. – V. 25. – P. 807-816.

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.

Тезисы конференций:

Korsakov A.V., Golovin A.V., **Mikhno A.O.**, Dieing T., Toporski J., Fluid inclusions in rock-forming minerals from Kokchetav garnetclinopyroxene diamondgrade metamorphic rocks. // 3th Biennial Conference on Asian Current Research On Fluid Inclusions, Novosibirsk, Russia. Abstract Book. – 2010. P. – 98-99.

Mikhno A.O., Korsakov A.V., Prograde zonation of K_2O in clinopyroxene in diamond-grade UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav massif. // 9th International Eclogite Conference, August 6-9, Marianske Lazne, Czech Republic. Abstract Volume. – 2011. – P. 48.

Mikhno A.O., Korsakov A.V., Schmidt U., Raman imaging of polyphase inclusions in clinopyroxene from UHPMcalc-silicate rocks (Kokchetav Massif): Is kokchetavite anhydrous mineral? // Abstract for 10th GeoRaman International Conference, Nancy, France. – 2012. – P. 257.

Korsakov A.V., **Mikhno A.O.**, Schmidt U., Raman imaging of fluid and "melt" inclusions in K-bearing clinopyroxene: Second critical end point for UHPM garnet-clinopyroxene rocks (Kokchetav massif, Kazakhstan) // 4th Biennial Conference on Asian Current Research on Fluid Inclusions, 2012, Brisbane, Australia. Abstract Book. – 2012. – P. 88-90.

Mikhno A.O., Investigation of polyphase and fluid inclusions in clinopyroxene from diamond-grade calc-silicate rocks of Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan) // Abstracts of the 6th International Siberian Early Career Geoscientists Conference, Novosibirsk, Russia. – 2012. – P. 105.

Mikhno A., Shchepetova O., Mikhaylenko D., Korsakov A., Sulfides in ultrahigh pressure rocks of the Kokchetav massif // Advances in High Pressure Research, Novosibirsk, Russia. – 2014. – P. 48-49.

Mikhno A., Gao X.-Y., Korsakov A., Sulfide associations in diamond-grade dolomitic marble from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan): Evidence for the sulfide melt presence at the UHP-conditions // Interntional Association for Gondwana Research, Beijing China. – 2014. – P. 96-98.

Mikhno A.O., Korsakov A.V. Evidence for existence of UHP sulfide melt in calc-silicate rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) XI International Eclogite Conference // January 31 – February 7, 2015, Dominican Republic. Abstract Volume. – 2015. – P. 79.

Подписано к печати 29 июля 2015 г. Формат 60×84/32. Печать офсетная Печ. л. 1,0. Тираж 120. Зак. №182

Издательство СО РАН 630090 Новосибирск, Морской пр., 2 Отпечатано в Издательстве СО РАН



Рис. 1. Геологическая схема центральной части Кокчетавского метаморфического пояса (Добрецов и др., 1998). Породы: НР - высоких, МР - средних, LP - низких давлений.



Рис. 2. (a) Соотношение Ca, Mg и Fe+Mn в клинопироксенах карбонатно-силикатных пород. (b) Точки составов клинопироксенов карбонатносиликатных пород на диаграмме авгит-акмитжадеит.



Рис. 3. (а) - КР-карта включения калийсодержащего клинопироксена с прогрессивной зональностью, (b) КР-спектры соответствующие клинопироксену-включению и вмещающему гранату. Обозначения: Grt – гранат, Срх – клинопироксен.



Рис. 4. (а) Составы гранатов различных образцов карбонатно-силикатных пород, нанесенные на диаграмму Са - Mg - (Mn+Fe). (b) Поля составов гранат-пироксеновых пород и мраморов на диаграмме Са - Mg - (Mn+Fe). Синей линией обозначено поле гранатов карбонатно-силикатных пород, приведенное в работе (Sobolev et al., 2007, Sobolev et al., 2011), красной - поле составов гранатов карбонатно-силикатных пород из работы (Katayama & Maruyama, 2009).



Рис. 8. Включение калийсодержащего клинопироксена с прогрессивной зональностью. (a) Карта по Κ распределению во включении клинопироксена. (b) Распределение К₂О, изменение магнезиальности во калийсодержащего включении клинопироксена. (с) расчетные значения температур (фиолетовая линия) и давлений (синяя линия).