УДК 552.16:552.4

# ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ПАРАГЕНЕЗИСА ГРАНАТОВ УЛЬТРАВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ИЗВЕСТКОВО-СИЛИКАТНЫХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА (Северный Казахстан)

(Северный Кизилстин)

# Н.В. Соболев, Г.-П. Шертл\*, Р.Д. Нойзер\*

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия \* Институт геологии, минералогии и геофизики, Рурский университет, Бохум, D-44780, Германия

В результате исследования серии образцов однородных и неоднородных (полосчатых) известковосиликатных пород с контрастной алмазоносностью из месторождения метаморфогенных алмазов Кумдыколь (Северный Казахстан) выявлено исключительно широкое разнообразие состава пироп-гроссуляровых гранатов, ассоциирующих с доломитом, Мд-кальцитом, магнезитом, диопсидом, содержащим до 1,5 мас.% К<sub>2</sub>О, форстеритом, Ті-клиногумитом, флогопитом. Впервые для этих пород выявлен перовскит в качестве включения в форстерите. В ряде образцов сложного состава алмазсодержащие прослои чередуются с прослоями без алмазов. Гранаты образуют серию составов с широкими колебаниями Мg# [100Mg/(Mg + Fe)] от 70 до 95 и Са# [100Ca/(Ca + Mg + Fe + Mn)] от 42 до 85, что установлено впервые для этих пород. Выявлены широкие вариации зональности гранатов с понижением Са# в каймах. Обнаружено систематическое присутствие реликтов гранатов особо магнезиальных составов, впервые установленных в природных условиях, в виде светлых пятен неправильной формы, содержащих уникально низкую примесь FeO в пределах 1-2 мас.% (Mg# = 92-95 и Ca# = 60-66). Эти реликты составляют от 5 до 70 % площади соответствующих зерен в шлифе и фиксируются только в катодолюминесцентном (КЛ) излучении примерно в 10-20 % зерен гранатов для каждого образца. Таким образом, эти необычные реликты являются типичными для широкой серии изученных образцов, и состав их является относительно однородным. Внешние зоны большинства таких гранатов полностью соответствуют типичным хорошо изученным составам с Mg# = 70-80 и Ca# = 40-55. Предполагается, что данные реликты представляют наиболее ранние гранаты, образовавшиеся в условиях, соответствующих пику метаморфизма сверхвысоких давлений. Эти гранаты часто окружены реакционными, неравномерно развитыми вокруг зерен каймами, состоящими из симплектита, сложенного клинопироксеном и шпинелью. Изредка в этих каймах фиксируются сапфирин и корунд. Парагенезис симплектита образовался в результате регрессивного метаморфизма, в ранние стадии эксгумации и представляет прямое свидетельство условий гранулитовой фации, вероятно, при  $P \sim 1.8$  ГПа и  $T \sim 900$  °

Метаморфизм сверхвысоких давлений, известково-силикатные породы, алмаз, Mg-Ca-гранат.

## COMPOSITION AND PARAGENESIS OF GARNETS FROM ULTRAHIGH-PRESSURE CALC-SILICATE METAMORPHIC ROCKS OF THE KOKCHETAV MASSIF

(northern Kazakhstan)

#### N.V. Sobolev, H.-P.Schertl, and R.D. Neuser

Study of a series of samples of homogeneous and inhomogeneous (banded) calc-silicate rocks with contrasting diamond contents from the Kumdy-Kol' deposit of metamorphic diamonds (northern Kazakhstan) has revealed an exteremely wide diversity of compositions of pyrope-grossular garnets in association with dolomite, Mg-calcite, magnesite, diopside with up to 1.5 wt.% K<sub>2</sub>O, forsterite, Ti-clinohumite, and phlogopite. Perovskite as an inclusion in forsterite has been discovered in these rocks for the first time. In some samples of complex composition, interbeds with and without diamond alternate. Garnet forms a series of compositions with wide variations in Mg# [100Mg/(Mg+Fe)] from 70 to 95 and Ca# [100Ca/(Ca+Mg+Fe+Mn)] from 42 to 85, which has first been established for these rocks. Wide variations in garnet zoning have been revealed, with a decrease in Ca# towards the rims. Relict Mg-rich garnets first recognized under natural conditions persistently occur as light irregular spots, with a uniquely low amounts of FeO, within 1-2 wt.% (Mg# = 92-95 and Ca# = 60–66). These relics make up 5 to 70 % of the respective grain surfaces in thin section and are revealed only by cathodoluminescentce (CL) irradiation in approximately 10-20% of garnet grains for each sample. Thus, these unusual relics are typical of a wide series of the studied samples, and their composition is relatively homogeneous. The outer zones of most of these garnets completely correspond to typical well-studied compositions with Mg# = 70-80 and Ca# = 40-55. Supposedly, these relics are the earliest garnets formed under the conditions corresponding to the peak of ultrahigh-pressure metamorphism. These garnets are often surrounded by reactionary rims irregularly developed around the grains made up of clinopyroxene and spinel symplectite. Occasionally, sapphirine and corundum are found in these rims. Symplectite paragenesis formed as a result of retrograde metamorphism, in the early stages of exhumation, and is direct evidence for the granulite facies conditions, probably, 1.8 GPa and about 900 °C.

Ultrahigh-pressure metamorphism, calc-silicate rocks, diamond, Mg-Ca-garnet

#### © Н.В. Соболев, Г.-П. Шертл, Р.Д. Нойзер, 2006

### введение

Как известно, гранат является одним из главнейших породообразующих минералов метаморфических пород, и его состав зависит как от особенностей состава и парагенезиса самих пород, так и от *P-T*-условий их образования. Особенно важна роль граната как индикатора давления в метаморфических породах, образовавшихся в условиях сверхвысоких давлений в парагенезисе с коэситом и(или) с алмазом, в которых коэсит или алмаз, как правило, фиксируется именно в виде включений в гранатах [1—3].

Среди серии разнообразных метаморфических пород, содержащих алмаз, в Кокчетавском массиве особый интерес представляют такие, в состав которых входят преимущественно карбонаты, включая доломит и кальцит, с переменным содержанием высокомагнезиального (Mg# [100MgO/(MgO + FeO)] от 70 до 80) граната повышенной кальциевости (Ca# [100CaO/(CaO + MgO + FeO)] от 40 до 80) и диопсида. В них фиксируются в подчиненном количестве форстерит, титаноклиногумит, флогопит, фенгит [3—8]. Исключительно только в виде включений в цирконе, гранате и алмазе отмечены магнезит [4, 8, 9] и коэсит [10], сохранившиеся благодаря уникальным свойствам граната и, в особенности, циркона как идеальных контейнеров первичных минералов метаморфических пород сверхвысоких давлений [11]. Особое значение здесь имеют новые методические возможности изучения наноразмерных минеральных включений в микроалмазах [9]. В особо редких случаях отмечены гранаты с уникально высокой Mg# = 90—92 [12]. Гранаты из карбонатсодержащих пород характеризуются разнообразной зональностью как с понижением содержания CaO во внешних каймах, так и с повышением, вплоть до отсутствия таковой и широкими колебаниями состава в пределах одного и того же образца [4, 7, 8]. Эти породы описаны под разными названиями, наиболее часто употребляемое — пироксен-карбонатные породы [3, 4, 7]. Некоторые исследователи предпочитают называть эти породы доломитовыми мраморами [6].

Нам представляется, что термин "известково-силикатные породы" по аналогии с известково-силикатным парагенезисом включений в алмазах [13] является наиболее удачным [8, 12]. Именно в известковосиликатных породах зафиксированы максимально высокие содержания микроалмазов, достигающие и даже превышающие 3 тыс. карат на тонну. Такая совокупность уникальных особенностей, включающая особенности минерального состава и алмазоносность, не характерна ни для одного иного типа алмазсодержащих пород Кокчетавского массива. Это и послужило причиной проведения дополнительного изучения этих пород и сопоставления с данными предыдущих исследований. Основное внимание при исследованиях акцентировалось на особенностях состава и парагенезиса гранатов в однородных образцах и полосчатых образцах сложного состава и сопоставлении с составами гранатов из некоторых глубинных пород, представленных преимущественно серией редких ксенолитов из кимберлитов.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одним из основных методов исследования явилась катодолюминесцентная микроскопия, примененная, прежде всего, для диагностики всего возможного разнообразия карбонатов и их соотношений, выявления калишпата и апатита, а также для поисков и изучения слабо люминесцирующих минералов, к числу которых относится диопсид с очень низкой примесью железа..

Катодолюминесцентные исследования выполнялись при помощи микроскопа с горячим катодом по методике, разработанной в Рурском университете (Бохум, ФРГ) [14, 15]. При этом исследуются те же полированные шлифы, покрытые углеродом, обычно используемые для анализа минералов с помощью электронного микроскопа. Рабочие условия следующие: энергия 14 кэВ, плотность тока пучка — приблизительно 9 мкА/мм<sup>2</sup> [15, 16]. Следует отметить, что на цвет люминесценции могут оказать влияние не только примеси, структурные дефекты или различные кристаллографические направления, но также и температура образца. Рентгеноспектральный микроанализ минералов выполнялся с помощью микроанализаторов Саmebax-Місго SX-50 в Бохуме и JEOL-8100 в Новосибирске. Ускоряющее напряжение 15 кВ, ток на образце 15 нА.

#### ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ ИЗВЕСТКОВО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Известково-силикатные породы с переменным содержанием карбонатов и силикатов составляют в сумме не более 15 % всех алмазсодержащих пород месторождения микроалмазов Кумдыколь. Остальные 85 % представлены биотитовыми гнейсами. Геологическое положение алмазсодержащей толщи, а также всех метаморфических пород высоких и сверхвысоких давлений Кокчетавского массива подробно охарактеризовано в серии публикаций [17—20]. Возраст пика метаморфизма определен как 530 млн лет [21, 22], и попытки его дальнейших уточнений не привели к принципиально новым результатам.

Известково-силикатные породы распространены в виде линз и прослоев в гранат-биотитовых гнейсах, характеризующихся, как правило, размерами, не превышающими нескольких метров в поперечнике. Непрерывный интервал наибольшей протяженности (>30 м) этих пород, отчетливо смятых в складки, вскрыт в орте 45 разведочной штольни [8, 23]. В большинстве образцов резко преобладают карбонаты, среди которых наиболее распространен доломит, в меньшей степени Mg-кальцит. Единичные включения магнезита обнаружены только в цирконе [4], гранате [8] и микроалмазе [9]. Силикаты, представленные гранатом, диопсидом и флогопитом, распространены неравномерно, часто в виде шлиров, выделения граната и(или) диопсида достигают нескольких сантиметров. Во многих образцах гранат и диопсид распределены равномерно в доломитовой или кальцитовой основной массе.

Особый интерес представляют образцы известково-силикатных пород с полосчатой текстурой, обусловленной переслаиванием зон, обогащенных, соответственно, карбонатами и силикатами. Такие образцы, демонстрирующие сложность и неоднородность состава этих пород, можно рассматривать в качестве своеобразных микрообнажений, фиксирующих взаимоотношения ряда парагенезисов как с алмазом, так и без него [12, 15].

Повышенный интерес исследователей именно к известково-силикатным породам хорошо представлен в публикациях о составе их минералов, парагенезисах и флюидных включениях в алмазах, отражающих состав среды их образования [3—8, 12, 15, 24]. Ниже приведены данные по составам гранатов и парагенезисам серии дополнительных образцов, включая образцы сложного состава. Внимание уделялось особенностям состава гранатов и характеру их зональности как в пределах отдельных образцов, так и в сравнении ряда образцов, которые для исследования тщательно отбирались и в отвалах разведочной штольни месторождения Кумдыколь, и в самой штольне.

Цель настоящей работы — поиски и изучение зональных гранатов, а также реликтов Mg-Ca гранатов с уникально низким содержанием FeO. Во многих образцах, как отмечалось ранее [4—6 и др.], зональность гранатов проявлена слабо или фиксируется в тонких внешних каймах (не более 0,1-0,15 мм) с понижением содержания CaO во внешних зонах. Однако в отдельных образцах зафиксирована четкая зональность с существенным повышением CaO в каймах [8]. Нами рассматривается зональность граната в изученных образцах: K91-103c и K91-105b (рис. 1, 2, таблица). Наиболее контрастна она в одном из крупных (3,5 мм) зерен граната в обр. K91-103c. Это зерно неправильной формы, вероятно, представляет собой сросток двух зерен граната. На рис. 1, a представлено изображение зерна в излучении Mg: темная центральная часть наиболее обеднена Mg с постепенным повышением его содержания (серый тон) и, наконец, с максимальной примесью Mg и минимальной Ca в кайме. Явно выраженная кайма имеет здесь толщину около 0,5 мм. Содержания Fe и Mn, как видно из концентрационного профиля (см. рис.  $1, \delta$ ), практически не меняются. В соответствии с примененной программой, количество катионов пересчитано на 24 атома кислорода. Содержание CaO от центра к краю зерна понижается на 5 мас.% (см. таблицу).



**Рис. 1. Зональное зерно граната обр. К91-103с** (*а*) и концентрационный профиль по линии А—В (б). Изображение зерна в излучении Мg: темное — область с наиболее низкой, серое — с промежуточной, светлое — с повышенной концентрацией Мg. Размер зерна — 3,5 мм.



### Рис. 2. Зональное зерно граната обр. К91-105b.

Изображение зерна в излучении Mg. Темное — область с наиболее низкой, светлое — с наиболее высокой концентрацией Mg. Размер зерна по длинной оси — 6 мм. В центральной зоне граната преобладают включения кальцита, а в периферической — доломита.

Еще более крупное зерно обр. К91-105b, достигающее 6 мм по наибольшему удлинению, характеризуется подобной зональностью, отличающейся меньшей контрастностью. Элементная карта зерна (см. рис. 2), снятая в аналогичных условиях, демонстрирует четко выраженные центральную и периферическую зоны с гораздо меньшим (около 2 мас.%) различием в содержании СаО (см. таблицу).

Один из наиболее интересных образцов полосчатых известково-силикатных пород сложного строения (К98-11а) предварительно охарактеризован нами ранее [15]. Его характерной особенностью является наличие четко выраженных зон, более светлых в верхней части образца, содержащих гранат оранжевого цвета, и более темных, содержащих гранат красного цвета. Соответственно, более темные зоны обогащены силикатами. Микроскопическое исследование данного образца позволило выделить 8 прослоев [15], в которых с применением катодолюминесцентной (КЛ) микроскопии удалось выявить относительную распространенность и соотношение доломита и Mg-кальцита. В трех из этих прослоев визуально установлены алмазы.

В дальнейшем обнаружена целая серия подобных образцов полосчатых известково-силикатных пород, характеризующихся сложным, контрастным составом различных зон. К числу таких, кроме упомянутого выше

обр. К98-11а, относятся обр. К98-8, К301, К304 (см. таблицу). Характерно, что отдельные зерна гранатов, содержащие реликты высокомагнезиального состава, выявлены только в результате тщательных целенаправленных поисков с применением КЛ микроскопии. При изучении шлифов такие реликты фиксировались только в 10—20 % всех зерен гранатов. Как показано на рис. 3 (левая колонка:  $a, c, \mathcal{H}, \kappa, h$ ), реликты имеют весьма причудливую форму и составляют, в совокупности с аналогичными материалами [15, рис. 3, a, d], от 5 до 70 % площади соответствующих зерен гранатов в шлифе. Пример различного характера распределения люминесцирующих реликтов в одном и том же шлифе (обр. К304) см. на рис.  $3, \kappa, n$ . Здесь в доломитовом матриксе зафиксированы ксеноморфные зерна гранатов, для трех из которых ( $\kappa$ ) наблюдается различное соотношение реликтов и темных частей зерен. Для пяти зерен (n), содержащих обильные включения доломита с каймами кальцита и находящихся в шлифе на расстоянии 5 мм от группы зерен, представленных на рис.  $3, \kappa$ , люминесцирующие реликты не установлены вообще.

Специально для демонстрации необычного характера люминесцирующих реликтов для каждого образца в том же масштабе сделаны фотографии тех же зерен в скрещенных (см. рис. 3, 6, e, n) и параллельных (см. рис. 3, 6, e, m) николях, чтобы показать отсутствие каких-либо посторонних включений, соответствующих положению люминесцирующих реликтов.

Как уже отмечено, гранаты, содержащие люминесцирующие, светлые реликты (см. рис. 3,*a*, *c*, *ж*, *к*, *н*), находятся в доломитовом матриксе с незначительной ролью Mg-кальцита (например, см. рис. 3,*ж*). В ассоциации с такими гранатами находятся диопсид, а также, изредка, форстерит и Тi-клиногумит.

Химический состав необычного, люминесцирующего реликтового граната впервые охарактеризован для одного из образцов (К98-8) известково-силикатных пород сложного состава [12]. Эти данные см. в таблице. Обращает на себя внимание обособленный характер внутренней зоны этого образца (см. рис. 3,*н*). Состав зерна граната, имеющего размер по удлинению до 2 мм, определен в 60 точках, из которых 11 относятся к люминесцирующей светлой области. Как следует из таблицы, состав этой внутренней зоны отличается исключительной однородностью. Состав каймы также однороден, отличаясь повышенным содержанием TiO<sub>2</sub> и пониженным — MnO. Переходная область (см. рис. 4, штриховка) характеризуется сложным, неоднородным составом, соответствующим, однако, общему тренду изменения состава данного граната.

Компонент	K91-103c		K91-105b		K98-8				
	С	R	С	R	<i>X</i> <sub>11</sub> (C)	σ	$X_5(\mathbf{R})$	σ	
SiO <sub>2</sub>	30,3	41,0	40,4	40,8	41,0	0,17	41,5	0,14	
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,27	0,09	0,34	0,17	0,06	0,54	0,10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,6	23,1	23,2	23,1	23,1	0,15	23,0	0,07	
FeO	6,10	5,71	5,55	5,32	1,37	0,08	3,52	0,28	
MnO	0,70	0,62	0,72	0,64	1,17	0,04	0,85	0,10	
MgO	7,65	11,6	8,79	10,4	9,98	0,17	13,4	0,30	
CaO	23,3	18,3	21,8	20,0	23,4	0,11	17,6	0,45	
Сумма	99,7	100,6	100,6	100,6	100,2	_	100,4		
Mg#	69,3	78,4	73,8	77,7	92,9	_	87,1		
Ca#	60,3	47,1	56,8	51,8	59,6	_	44,4		

Особенности состава гранатов из ультравысокобарических известково-силикатных метаморфических пород Кокчетавского массива

Компонент	K98-11a								
	1	2	3	4	5	6	7		
SiO <sub>2</sub>	40,6	40,8	40,8	39,6	40,9	41,1	39,7		
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,15	0,54	0,60	0,20	0,47	0,28		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,9	23,0	22,1	21,7	23,0	23,2	22,1		
FeO <sub>общ</sub>	3,61	1,61	3,09	2,19	1,27	2,62	12,0		
MnO	0,68	0,99	0,65	0,44	0,95	0,80	0,76		
MgO	10,3	10,0	10,4	4,44	9,90	13,4	7,88		
CaO	22,0	23,5	22,1	31,0	23,8	18,8	17,3		
Сумма	99,8	100,1	99,7	100,0	100,0	100,4	100,1		
Mg#	83,5	91,9	85,0	78,3	93,3	90,1	53,8		
Ca#	56,3	60,3	56,0	78,9	61,7	47,6	46,0		

Компонент	K304-1		K304-3		K301-1		K301-2	
	С	R	С	R	С	R	С	R
SiO <sub>2</sub>	40,9	41,4	41,2	40,9	41,3	40,8	40,5	41,3
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,64	0,07	0,83	0,22	0,71	1,06	1,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,7	20,9	22,4	22,4	22,6	21,8	20,6	20,8
FeO <sub>общ</sub>	1,38	6,75	1,70	6,17	1,09	6,28	4,34	4,18
MnO	1,47	1,11	1,51	1,05	0,85	1,01	0,67	0,61
MgO	9,10	12,5	9,29	11,1	9,24	11,6	9,59	10,5
CaO	23,8	15,6	23,6	18,1	24,0	17,3	22,3	21,0
Сумма	99,4	98,9	99,8	100,6	99,3	99,5	99,1	99,4
Mg#	92,2	76,7	90,6	76,2	93,8	76,7	79,8	81,7
Ca#	63,4	40,8	62,3	47,2	62,5	44,2	57,1	54,0

Примечание. С — центральная часть, R — внешняя кайма зерна. Для обр. К98-11а: 1 — темная, нелюминесцирующая часть крупного зерна; 2 — светлая, люминесцирующая часть зерна; 3, 4 — включения мелких зерен граната в крупном зерне кальцита, находящемся внутри крупного зерна граната; 5 — центральная, светлая и 6 — внешняя, темная зоны другого зерна граната; 7 — гранат с повышенным содержанием железа из зоны, обогащенной мелкозернистым пироксеном. Примесь Na<sub>2</sub>O оказалась для всех образцов гранатов ниже чувствительности анализа (<0,01 мас.%).



Рис. 3. Зерна гранатов из образцов известково-силикатных пород, содержащие реликты особо магнезиальных составов.

Видимые только при исследовании с помощью катодолюминесцентного (КЛ) микроскопа ( $a, c, x, \kappa, h$ ), те же зерна сфотографированы в скрещенных ( $\delta, d, s, n, o$ ) и параллельных николях (e, e, m). Серия зерен граната в доломитовом матриксе с включениями доломита и каймами кальцита (n), не содержащих люминесцирующих реликтов. Образцы: K301-3 ( $a, \delta, e$ ); K301-2 (c, d, e); K98-11a (x, s, u); K304 ( $\kappa, n, m, n$ ); K98-8 (n, o). Размер поля зрения по длинной оси: 1 мм для (a - m) и 2,3 мм — для (n - n).

#### Рис. 4. Особенности состава Mg-Са гранатов:

1-6-известково-силикатных метаморфических пород Кокчетавского массива; 7-ксенолитов гроспидитов тр. Загадочная, Якутия [25, 26]; 8 — ксенолита корундового эклогита из кимберлитовой тр. Обнаженная, Якутия [27]. Наиболее магнезиальные центральные люминесцирующие части зерен гранатов из серии нескольких образцов (1); краевые части тех же зерен (2); краевые (3) и центральные (4) части зерен серии гранатов из разных образцов; центральные (5) и краевые (6) части зерен гранатов из обр. К91-103с и К91-105b. Заштрихованная область — пределы колебания состава темной нелюминесцирующей части зерна граната обр. К98-8 [12]. В случае отсутствия видимой зональности показаны только центральные зоны гранатов (4). Источник данных: таблица и неопубликованные данные авторов. Штриховая линия — для гранатов, имеющих Mg# = 85, слева от нее — область составов, "запрещенных" для известных ранее [31] природных гранатов. Овал — область состава выявленных люминесцирующих реликтов граната. Здесь же отдельно показаны составы гранатов с пониженной Ме# из образцов сложного состава.



Как показано выше (см. рис. 3), специальные исследования привели к обнаружению новых образцов, содержащих гранаты с люминесцирующими реликтами. В отличие от обр. К98-8, в них зональность является существенно более контрастной. Внешние зоны гранатов обр. К301 и К304 (см. таблицу) практически полностью соответствуют по составу типичным гранатам, известным для известково-силикатных пород Кокчетавского массива. Состав таких гранатов исключительно разнообразен и близкие аналоги известны только среди гранатов гроспидитов [25, 26], корундовых эклогитов из кимберлитов [27], а также среди включений в алмазах из россыпей Нового Южного Уэльса (Австралия) [13, 28, 29].

В образцах сложного состава, наряду с гранатами, содержащими люминесцирующие реликты, в зонах, обогащенных мелкозернистым пироксеном, присутствуют идиоморфные гранаты с существенно более высоким содержанием FeO. В таблице (обр. К98-11а, 7) приведен состав такого граната.

В данной работе мы не останавливаемся специально на характеристике состава ассоциирующих пироксенов, подчеркивая их сходство с уже описанными многочисленными образцами [3—8, 12, 15 и др.]. Общей особенностью пироксенов является очень низкая примесь Na<sub>2</sub>O, не превышающая 0,5 мас.%, и переменная примесь K<sub>2</sub>O, достигающая 1,56 мас.% [3—8]. В парагенезисе с гранатами, содержащими люминесцирующие реликты, пироксен содержит не более 0,05 мас.% K<sub>2</sub>O.

Форстерит и псевдоморфозы по форстериту присутствуют в виде овальных зерен, равномерно распределенных в доломитовом матриксе. Состав форстерита изменяется в узких пределах по содержанию FeO от 2,91 до 4,05 мас.%, что соответствует очень незначительным колебаниям содержаний форстеритового компонента 96—97 мас.%. Характерной особенностью форстерита, однозначно отличающей его от форстерита магматических пород, является почти полное отсутствие NiO (<0,01 мас.%), подтвержденное микрозондированием и повышенная примесь MnO, достигающая 0,3 мас.%. К сожалению, эти однозначные особенности состава форстерита типичные для метаосадочных пород, не принимаются во внимание некоторыми авторами [30].

Наряду с форстеритом, в парагенезисе с необычными гранатами зафиксирован Ті-клиногумит, содержащий от 1,42 до 3,49 мас.% TiO<sub>2</sub>. Перовскит обнаружен только в виде включения в форстерите (обр. K98-11a), что является возможным подтверждением участия в образовании этих пород флюида (расплава), близкого к карбонатовому.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований гранатов, содержащих люминесцирующие реликты, выявилась четко обособленная область их составов с Mg# от 90,6 до 93,8 и Ca# от 60,3 до 63,4. Эти составы располагаются в ранее неизвестной "запрещенной" области состава природных гранатов. Именно штриховая линия (см. рис. 4), соответствующая Mg# = 85, является своеобразной границей для пироп-гроссуляровых гранатов, известных в природных парагенезисах. Это хорошо подтверждается результатами обобщения материалов по составам гранатов эклогитового (Э-типа) парагенезиса, ассоциирующих с алмазами во включениях и алмазоносных эклогитах [31]. Единственное исключение имеется для практически чистого пиропа из коэситсодержащих кварцитов Дора Майра (Италия) [1].

Ранее подчеркивалась четко выраженная положительная корреляция присутствия микроалмазов с содержанием примеси K<sub>2</sub>O в ассоциирующих пироксенах известково-силикатных пород [4—8], причем особое внимание обращалось на полное отсутствие алмазов в образцах, содержащих диопсид без примеси

 $K_2O$  и без ламеллей калишпата [6]. Обзор экспериментальных данных [32] и материалов по природным алмазсодержащим парагенезисам эклогитового типа, известным в кимберлитах и лампроитах [24, 26, 33—35], свидетельствует о важной роли калийсодержащих флюидов в алмазообразующей среде как для образования алмазов эклогитового типа верхней мантии [36], так и высокобарических метаморфических пород. Признавая ведущую роль таких флюидов, вместе с тем следует обратить внимание на явные аномалии, связанные с практически полным отсутствием примеси  $K_2O$  в ряде включений клинопироксенов из алмазов россыпей Урала [26], севера Сибирской платформы [33], а также в отдельных алмазах известных месторождений. Хорошо известны также примеры многократного понижения содержания примеси  $K_2O$  в пироксенах алмазоносных эклогитов по сравнению с включениями пироксена в алмазе, впервые зафиксированные в одном образце [36], и затем многократно подтвержденные, в том числе и для внешних зон алмаза в процессе его роста [37]. Такие аномалии и, в первую очередь, примеры полного отсутствия  $K_2O$  в ряде включений пироксена в алмазах, вероятно, могут свидетельствовать о возможности образования алмазов также и в среде с дефицитом калия. В связи с этим нельзя исключить возможность отдельных находок алмазов в ассоциации с пироксенами, в которых отсутствует примесь калия.

При сопоставлении многочисленных данных по минералогии известково-силикатных пород (доломитовых мраморов) Кокчетавского массива, полученных различными коллективами авторов, особое внимание на себя обращают некоторые существенные аномалии, связанные с определением примесей в гранатах. Так, в работе [6], затем практически полностью повторенной в монографии [20], приведены противоречивые данные по содержанию примеси  $Na_2O$  в гранатах. В табл. 3 из работы [6] как для обр. Y660, так и для обр. XX01 для различных зерен граната приведены содержания  $Na_2O$  (мас.%) от 0 до 0,5 и от 0 до 0,6. Известно, что примесь  $Na_2O$  в гранатах является индикатором высоких давлений [38], и ее содержание коррелируется с содержанием  $Na_2O$  в ассоциирующих пироксенах. Примесь  $Na_2O$ , равная 0,6 мас.%, в природных гранатах, не содержащих примеси мэйджорита (твердого раствора пироксена), практически не фиксировалась, и ее выявление требует дополнительных объяснений, которые, однако, в работе [6] отсутствуют. Пироксены известково-силикатных пород почти не содержат  $Na_2O$  [3—8], а в гранатах, ранее изученных в многочисленных образцах [3—5, 7, 8], а также описанных в настоящей работе (см. таблицу) признаки присутствия примеси  $Na_2O$  не установлены. В работе [6] примесь  $Na_2O$  в гранатах фиксируется, но никак не обсуждается. Мы полагаем, что эти данные связаны с аналитическими погрешностями и не должны приниматься во внимание.

Особенностью полосчатых известково-силикатных пород сложного состава, содержащих люминесцирующие реликты необычного граната, является развитие реакционных кайм вокруг зерен граната. Эти каймы развиты очень неравномерно, иногда почти полностью замещая гранат (см. например, рис. 3,  $\infty$ ) и имеют радиально-лучистое строение. Показано [12, 15], что эти каймы сложены симплектитом, состоящим из пироксена и шпинели. В виде отдельных редких зерен в них зафиксированы сапфирин и корунд [12]. Характерно, что именно такие "сухие" реакционные каймы развиваются вокруг граната, содержащего реликты. Судя по экспериментальным данным [39], присутствие сапфирина и ассоциирующих минералов, относящихся к регрессивному этапу метаморфизма, может служить прямым доказательством проявления условий гранулитовой фации метаморфизма на наиболее раннем регрессивном этапе эксгумации при  $P \sim 18$  кбар и  $T \sim 900-950$ °.

Само присутствие пироп-гроссуляровых гранатов, практически не содержащих примеси железа, независимо от других признаков высоких давлений подтверждает, в соответствии с экспериментальными данными, проявления сверхвысоких давлений [40]. Это соответствует абсолютному большинству попыток оценки условий пика метаморфизма, хотя детали такой оценки расходятся. Особое значение для таких оценок имеют независимые критерии, в частности, использование коэсита после открытия эклогитового парагенезиса коэсита в мантийных условиях [41]. Для мантийных парагенезисов алмазов такая оценка максимального давления образования алмаза при  $T \sim 1200$  ° соответствует  $55 \pm 5$  кбар, полученная по сдвигу пика спектра КР коэсита, включенного в алмазе [42]. Аналогичный подход к включению коэсита в цирконе и гранате из ультравысокобарических метаморфических пород Кокчетавского массива продемонстрировал гораздо менее отчетливый сдвиг пика спектра КР коэсита [43].

Многочисленные экспериментальные данные, выполненные в конце XX и начале XXI веков, убедительно свидетельствуют о значительной роли карбонатсодержащих расплавов (флюидов) в образовании природных алмазов [44—48]. Особое значение имеют здесь также данные о роли СОН флюидов [48], что получает новое дополнительное подтверждение в результате прямых исследований алмазсодержащих парагенезисов и алмазов [24, 35, 48—53]. Представляется, что дальнейшие детальные исследования известково-силикатных и других пород Кокчетавского массива будут способствовать уточнению условий их метаморфизма и эксгумации [54, 55].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований впервые выявлена широкая распространенность люминесцирующих реликтов пироп-гроссуляровых гранатов в известково-силикатных метаосадочных ультравысокобарических метаморфических породах Кокчетавского массива (Северный Казахстан). Эти реликты содержат уникально низкую примесь FeO, что определяет их положение среди природных гранатов в качестве новых, ранее неизвестных составов.

Эти реликты рассматриваются в качестве наиболее ранних гранатов, образовавшихся в условиях давлений 45—50 кбар и температур около 1000 °С в условиях пика метаморфизма. Периферические зоны этих гранатов часто соответствуют типичным составам большинства гранатов из известково-силикатных пород Кокчетавского массива.

# ЛИТЕРАТУРА

- Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: a first record and some consequences // Contr. Miner. Petrol., 1984, v. 86, p. 107—118.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С. Включения минералов углерода в гранатах метаморфических пород// Геология и геофизика, 1987 (7), с. 77—80.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature, 1990, v. 343, p. 742—745.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // Ultrahigh Pressure Metamorphism / Eds. R.G. Coleman, X. Wang. Cambridge, Cambridge University Press, 1995, p. 427–455.
- Zhang R.Y., Liou J.G., Ernst W.G. et al. Metamorphic evolution of diamond-bearing rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // J. Metamorph. Geol., 1997, v. 15, p. 479–496.
- Ogasawara Y., Ohta M., Fukasawa K. et al. Diamond-bearing and diamond-free metacarbonate rocks from Kumdy-Kol in the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // The Island Arc, 2000, v. 9, p. 400–416.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V. The Kokchetav massif Kazakhstan // Ultrahigh Pressure Metamorphism / D.A. Carswell, R. Compagnoni (eds.). EMU Notes in Mineralogy, 2003, v. 4, p. 75–100.
- Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Соболев Н.В. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и геофизика, 2006, т. 47, с. 105—118.
- Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Green H.W. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // Earth Planet. Sci. Lett., 2006, v. 243, p. 85—93.
- 10. Katayama I., Ohta M. and Ogasawara Y. Mineral inclusions in zircons from diamond-bearing marble in the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // Eur. J. Miner., 2002, v. 14, p. 1103—1108.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В. Циркон высокобарических метаморфических пород складчатых областей как уникальный контейнер включений алмаза, коэсита и сосуществующих минералов // Докл. РАН, 1994, т. 334, с. 488—492.
- 12. Соболев Н.В., Шертл Г.П., Бурхард М., Шацкий В.С. Необычный пироп-гроссуляровый гранат и его парагенезис из алмазосодержащих известково-силикатных пород Кокчетавского массива, Казахстан // Докл. РАН, 2001, т. 380, № 2, с. 237—241.
- Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. Преобладающая известково-силикатная ассоциация кристаллических включений в алмазах из россыпных месторождений Юго-Восточной Австралии // Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 130—135.
- 14. Neuser R.D. A new high-intensity cathodoluminescence microscope and its application to weekly luminescing minerals // Bochumer geol. u. geotech. Arb., 1995, v. 44, p. 116–118.
- Schertl H.-P., Neuser R.D., Sobolev N.V., Shatsky V.S. UHP-metamorphic rocks from Dora Maira (Western Alps) and Kokchetav (Kazakhstan): new insights using cathodoluminescence petrography // Eur. J. Miner., 2004, v. 16, p. 49—57.
- Шертл Г.-П., Меденбах О., Нойзер Р.Д. Ультрабарические метаморфические породы массива Дора-Майра (Западные Альпы): катодолюминесцентный анализ кремнезема и двойникование коэсита // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 1345—1351.
- 17. Coleman R.G., Wang X. (Eds). Ultrahigh pressure metamorphism. Cambridge, Cambridge University Press, 1995, 528 p.
- Добрецов Н.Л., Теннисен К., Смирнова Л.В. Структурная и геодинамическая эволюция алмазосодержащих метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) // Геология и геофизика, 1998, т. 39, с. 1645—1666.
- Добрецов Н.Л., Буслов М.М., Жимулев Ф.И. Кемброордовикская тектоническая эволюция Кокчетавского метаморфического пояса (Северный Казахстан) // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 806—816.

- 20. Parkinson C.D. Katayama I., Liou J.G., Maruyama S. (Eds). The diamond-bearing Kokchetav massif, Kazakhstan. Universal Academy Press Inc-Tokyo, Japan, 2002, 527 p.
- Claoue Long J.C., Sobolev N.V., Shatsky V.S., Sobolev A.V. Zircon response to diamond pressure metamorphism in the Kokchetav massif, USSR // Geology, 2001, v. 19, p. 710—713.
- 22. Shatsky V.S, Jagoutz E., Sobolev N.V. et al. Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northen Kazakhstan) // Contr. Miner. Petrol., 1999, v. 137, p. 185—205.
- 23. Sobolev N.V., Shatsky V.S., Liou J.G. et al. US-Russian Civilian Research and Development Fund Project: an origin of microdiamonds in metamorphics rocks of the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // Episodes, 2003, v. 26, p. 290—294.
- 24. Hwang S.L., Shen P., Chu H.T. et al. Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 231, p. 295—306.
- 25. Sobolev N.V., Kuznetsova I.K., Zyuzin N.I. The petrology of grospydite xenoliths from Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // J. Petrol., 1968, v. 9, p. 253–280.
- 26. **Sobolev N.V.** Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of upper mantle composition / F.R. Boyd (ed.). Washington D.C., Amer. Geophys. Union, 1977, 279 .
- 27. **Чу Чи, Тэйлор Л.А., Снайдер Г.А. и др.** Уточненные данные по петрологии и геохимии редкого корундового эклогитового ксенолита из трубки Обнаженная (Якутия) // Геология и геофизика, 1997, т. 38, с. 233—244.
- 28. Мейер Х.О.А., Милледж Х.Дж., Сазерлэнд Ф.Л., Кенневел П. Необычные алмазы и уникальные включения из Нового Южного Уэльса, Австралия // Геология и геофизика, 1997, т. 38, с. 289—314.
- 29. Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Andrew A.S. Unusual diamond inclusions and carbon isotopes of alluvial diamonds from Bingara, eastern Australia // Lithos, 2003, v. 69, p. 51-66.
- 30. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Зотов И.А. Проблема петрологии мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39, с. 1750—1755.
- 31. Sobolev N.V., Sobolev V.N., Snyder G.A. et al. Significance of eclogitic and related parageneses of natural diamonds // Intern. Geol. Rev., 1999, v. 41, № 2, p. 129–140.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А. Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 1318—1334.
- Соболев Н.В., Галимов Э.М., Смит К.Б. и др. Сравнительная характеристика морфологии, включений и изотопного состава углерода алмазов из аллювиальных отложений Кинг Джордж Ривер и лампроитового месторождения Аргайл (Западная Австралия) // Геология и геофизика, 1989 (12), с. 1—19.
- 34. Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M.DeR et al. Unusual upper mantle beneath Guaniamo, Gyana shield, Venezuela: Evidence from diamond inclusions // Geology, 1998, v. 26, p. 971—974.
- 35. Hwang S.L., Chu H.T., Yui T.F. et al. 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 Planet. Sci. Lett., 2006, v. 243, p. 94—106.
- 36. Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 164—167.
- 37. Буланова Г.П., Новгородов П.Г., Павлова Л.А. Первая находка расплавного включения в алмазе из трубки Мир // Геохимия, 1988 (5), с. 756—765.
- 38. Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures // Contr. Miner. Petrol., 1971, v. 31, p. 1—12.
- Massonne H.J. Experimental and petrogenetic study of UHPM // Ultrahigh-pressure Metamorphism / R.G. Coleman and X. Wang (eds.). Cambridge, Cambridge University Press, 1995, p. 33—95.
- 40. **Boyd F.R.** Garnet peridotites and the system CaSiO<sub>3</sub>—MgSiO<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1970, v. 3, p. 63—75.
- 41. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Коптиль В.С. и др. Включения коэсита, граната и омфацита в якутских алмазах первая находка парагенезиса коэсита // Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 1442—1444.
- 42. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V. et al. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: coesite-in-diamond barometer // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
- 43. Parkinson C.D., Katayama I. Present day ultra-high pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy // Geology, 1999, v. 27, p. 979–982.
- 44. Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature, 1999, v. 400, p. 417—418.

- 45. Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // Amer. Miner., 2002, v. 87, p. 1009–1013.
- Литвин Ю.А., Курат Г., Добоши Г. Экспериментальные исследования формирования алмазитов в карбонатно-силикатных расплавах: модельное приближение к природным процессам // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 1304—1317.
- 47. Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Фазовые отношения при плавлении алмазообразующих карбонат—силикат—сульфидных систем // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 1335—1344.
- 48. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46, с. 1290—1303.
- 49. Navon O. Diamond formation in the earth's mantle // Proceedings of the 7th International kimberlite conference / Eds. J.J. Gurney et al. Cape Town, Red Roof Design, 1999, p. 584—604.
- 50. Taylor L.A., Keller R.A., Snyder G.A. et al. Diamonds and their mineral inclusions and what they tell us: A detailed "pull-apart" of a diamondiferous eclogite // Intern. Geol. Rev., 2000, v. 42, p. 959—983.
- 51. Shatsky V.S., Pal'yanov Y.N., Sokol A.G. et al. Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav massif (northern Kazakhstan): natural and experimental evidence // Intern. Geol. Rev., 2005, v. 47, p. 999–1019.
- 52. De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S. et al. Evidence of inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, v. 62, p. 3765—3773.
- 53. Cartigny P., De Corte K., Shatsky V.S. et al. The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study // Chem. Geol., 2001, v. 176, p. 265–281.
- 54. Соболев В.С., Соболев Н.В. Новые доказательства погружения на большие глубины эклогитизированных пород земной коры // Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 683—685.
- 55. **Dobretsov N.L., Shatsky V.S.** Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // Lithos, 2004, v. 78, p. 307—318.

Поступила в редакцию 14 марта 2006 г.