——— МИНЕРАЛОГИЯ ———

УДК 549.01 + 549.08 + 549.765.2

ВКЛЮЧЕНИЯ СИЛИКАТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ КОКЧЕТАВСКОГО ВЫСОКОБАРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КАЗАХСТАН)

© 2021 г. Д. С. Михайленко^{1,2,*}, А. В. Корсаков¹, Х. Охфуджи³, академик РАН Н. В. Соболев¹

Поступило 09.11.2020 г. После доработки 16.11.2020 г. Принято к публикации 17.11.2020 г.

Представлены результаты исследования минеральных включений в кубических алмазах из гранатклинопироксеновой породы Кокчетавского массива. Прецизионные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали совместное нахождение флюидных и силикатных включений в центральной части алмаза из образца G0. Силикатные включения представлены срастаниями граната и слюды, пространственно сопряженными с карбонатными и флюидными включениями. Первая находка силикатных включений в кубических кристаллах алмаза из UHPкомплекса за более чем полувековую историю их изучения, вероятнее всего, связана с избирательностью захвата силикатных минералов при кристаллизации алмаза из карбонатсодержащего С–О– H-флюида. Кристаллизация алмаза в метаморфических глубоко субдуцированных породах и породах верхней мантии, выносимых на поверхность кимберлитовыми расплавами, имеет очень много общих закономерностей.

Ключевые слова: алмаз, включения, карбонаты, метаморфизм, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686739721020110

Метаморфические алмазы были детально изучены и достоверно задокументированы *in situ* только в породах Кокчетавского метаморфического комплекса (Северный Казахстан) и в массиве Эрцгебирге (Германия) [1–3]. С момента открытия алмазов в коровых породах существуют две модели их образования: метастабильное [4, 5] и стабильное в UHP-условиях [1]. Тем не менее происхождение метаморфических алмазов остается дискуссионным [5] как в случае реконструкции механизмов их кристаллизации, так и понимания источника С–О–Н-флюида/расплава, так как присутствующие в породе минералы до сих пор не установлены в виде включений в кристаллах алмаза [1, 6].

Уникальным контейнером минеральных включений в UHP-породах является циркон. В цирконах из пород Кокчетавского массива впервые были обнаружены сростки коэсита и алмаза, а также диопсида и алмаза, а в цирконах из пироповых кварцитов массива Дора-Майра и гнейсов Даби-Шан — неизмененный коэсит [7].

Изучению включений в метаморфических алмазах из различных UHP-комплексов были посвящены многочисленные исследования, опубликованные в целом ряде работ (обзоры [6, 8, 9]). Отсутствие силикатных включений породообразующих минералов в кристаллах алмаза не позволяет установить минеральный и химический состав породы на пике метаморфизма при кристаллизации алмаза. Флюидные карбонат-содержащие включения в кристаллах алмаза свидетельствуют об участии С-О-Н-флюида в процессе кристаллизации алмаза [10]. Использование просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволило изучить субмикронные включения различного состава: SiO₂, ZrSiO₄, MgCO₃, CaCO₃ (арагонит) и др. [8, 11].

В данном сообщении мы представляем первую находку силикатных включений породообразующих минералов в метаморфических алмазах из пород Кокчетавского UHP-комплекса, свидетельствующую об идентичности механизма образования алмаза в метаморфических породах и алмазов, выносимых на поверхность Земли кимберлитовыми расплавами.

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² Институт Геохимии Китайской Академии наук,

Гуанчжоу, просп. Кехуа, Тианхе, 510640, Китай

³ Геодинамический исследовательский центр,

университет Эхиме, Мацуяма, 790-8577, Япония

^{*}E-mail: pazilovdenis@igm.nsc.ru

ВКЛЮЧЕНИЯ СИЛИКАТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

	Гранат (Зерно 1)		Гранат (Зерно 2)		Гранат				Слюда	
	EMPA+	EMPA+	EMPA+	EMPA+	TEM-EDS*	TEM-EDS*	TEM-EDS*	TEM-EDS*	TEM-EDS*	EMPA ⁺
	Центр	Кайма	Центр	Кайма	Центр	Центр	Центр	Центр	Центр	Центр
SiO ₂	40.0	39.8	38.9	39.6	40.6	41.1	41.4	41.2	38.0	38.7
TiO ₂	0.14	0.27	0.10	0.20	0.47	0.34	0.38	0.55	0.96	3.35
Al_2O_3	21.4	21.4	21.3	21.6	22.1	22.0	22.1	21.9	21.4	14.4
Cr ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07
FeO	11.6	12.2	9.44	10.0	5.53	5.80	6.15	6.17	9.14	8.34
MnO	0.96	0.82	1.09	1.0	1.10	0.97	0.80	0.71	н.п.	0.19
MgO	4.27	6.83	2.66	6.38	1.67	1.95	2.41	2.89	16.9	19
CaO	21.1	17.4	25.1	20.9	28.6	27.9	26.8	26.6	0.2	0.2
Na ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
K ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.3	10.4
Сумма	99.4	98.8	98.7	99.6	100.0	100.0	100.0	100.0	94.9	94.8
Grs	55	44	66	52	77	76	74	71		
Pyr	17	26	19	24	6	8	10	11		
Alm	23	24	10	19	11	12	13	12		

Таблица 1. Представительные химические составы граната и слюды

Примечание. * – TEM–EDS-анализы включений граната и слюды в кристалле алмаза (наши данные); ⁺ – EPMA-анализы граната и слюды из матрикса породы согласно данным из работы [7]; Grs – гроссуляр; Руг – пироп; Alm – альмандин.

Подготовка пластинок ($10 \times 15 \times 0.15$ мкм) для дальнейшего изучения на просвечивающем электронном микроскопе (далее ТЕМ) осуществлялась с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB) Dual-Beam (FEI-SCIOS) в Геодинамическом исследовательском центре (Мацуяма, Япония). Напыление образцов производилось осмием (пленка толщиной 5 нм) на установке Osmium Coater Neoc-STB (Meiwafosis, Япония). Электронная дифракция на отдельных участках (SAED) были получена на микроскопе TEM-JEOL (JEM-2100F; ускоряющее напряжение 200 кВ), оборудованном камерой высокого разрешения CCD (Gatan, Orius 200D; UltraScan1000XP). Химический состав силикатов был получен на микроскопе TEM-JEOL, оборудованном кремниевым дрейфовым EDS-детектором (JEOL, EDS-JED-2300T) с размером пучка 25 нм и временем набора 20 с. Для калибровки использовались синтетические стандарты, разработанные в Геодинамическом Исследовательском центре.

Образец G0 является крупнозернистой светлоокрашенной полосчатой гранат-клинопироксеновой породой. Детальное описание образца приведено в работе [12]. Гранат в изученном образце характеризуется высоким содержанием гроссулярового компонента (Alm₁₉₋₃₈Spe₁₋₇Grs₅₀₋₆₆Pyr₂₋₂₀) с гомогенной центральной частью и тонкой каймой с зональным составом (табл. 1). Клинопироксен является диопсидом с низким содержанием Al_2O_3 и FeO, при концентрации K_2O до 1.5 мас. %. По химическому составу слюда является биотитом с высоким содержанием ТіО₂, вплоть до 3 мас. %. Акцессорные минералы представлены сульфидами, фенгитом, графитом и алмазом. Ярко-желтые кристаллы алмаза кубического габитуса (>100 мкм) с графитовой рубашкой диагностированы как в виде включений в гранате и клинопироксене (рис. 1), так и в межзерновом пространстве.

В центральных частях алмазов оптически диагностированы многочисленные флюидные и твердофазные включения, в том числе чешуйки графита [12]. Из разных кристаллов алмаза в пределах одного образца G0 было вырезано 8 пластинок. В одной из пластинок (№ 1) мы обнаружили 10 силикатных включений, которые в большинстве случаев являются срастаниями граната и

МИХАЙЛЕНКО и др.



Рис. 1. (а) Обзорная фотография участка шлифа G0 с включениями алмазов в гранате; (б) Увеличенный фрагмент рисунка (а) с желтыми кубическими алмазами, содержащими многочисленные флюидные и минеральные включения.



Рис. 2. Светлопольные изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (TEM): (a) Алмазная пластинка с многочисленными включениями и дислокациями, вырезанная из центральной части кристалла алмаза с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB); (б) Увеличенный фрагмент изображения (a) с включением срастания граната и слюды в алмазе; (в) Вскрытое флюидное включение с кальцитом.

слюды, размером от 0.5 до 1 мкм (рис. 2). Для определения минералов и установления кристаллографических закономерностей между гранатом и слюдой был использован метод SAED. Флюидные включения (>100 нм) также присутствуют в изученной пластинке. Включение кальцита (~200 нм) обнаружено рядом с включением граната и слюды, на расстоянии ~700 нм (рис. 2в). Химический состав включений граната в алмазе характеризуется следующими вариациями: Alm₁₁₋₁₃Grs₇₁₋₇₇Pyr₆₋₁₁ (табл. 1). По химическому составу слюда занимает промежуточное положение между флогопитом и биотитом и характеризуется более низкими концентрациями TiO₂, MgO и повышенными FeO (≥10 мас. %) по сравнению со слюдой из матрикса породы.

Водно-солевые и карбонатные включения в Кокчетавских метаморфических алмазах свидетельствуют об участии карбонатсодержащего С-О-Н-флюида при кристаллизации алмазов [13–15]. Изучение включений в кристаллах алмаза с использованием TEM/FIB и ИК, показало, что основным компонентом при кристаллизации алмазов являлся С-О-Н-флюид с высокой концентрацией Сl, S, P и K [10]. Установлено, что флюидные включения в метаморфических кубических алмазах имеют схожий состав с включениями в волокнистых алмазах из кимберлитов [16].

Химический состав граната и слюды из включений в кристаллах алмаза значительно разнится с составом этих минералов в матриксе породы (табл. 1). Экспериментально было показано, что содержание гроссулярового компонента в гранате уменьшается с уменьшением давления [17]. Примерно 80% гранатов из алмазоносных пород Кокчетавского массива имеют обогащенное СаО-ядро по сравнению с их каймами. Включения алмазов в этих породах были обнаружены как в центральной части гранатов, отвечающих пику метаморфизма, так и в краевых, ретроградных, зонах. Образование граната, захваченного кристаллом алмаза, вероятнее всего, происходило на пике метаморфизма, о чем свидетельствует высокая концентрация CaO (~27.6 мас. %), что значительно выше содержания CaO в породообразующем гранате (~22 мас. %).

Многочисленные флюидные включения, а также включения кальцита, трассирующие направление [111] в изученном кристалле алмаза, указывают на присутствие карбонат-содержащего С-О-Н-флюида при кристаллизации кристалла алмаза на пике метаморфизма, что хорошо согласуется с результатами, полученными в предыдущих исследованиях. Как было отмечено ранее, волокнистые алмазы из кимберлитов и кубические алмазы из UHP метаморфических пород имеют ряд сходств, что, несомненно, указывает на сходные механизм и условия их образования [18]. Согласно теоретическим и экспериментальным представлениям [19], алмазы кубического габитуса с волокнистым внутренним строением, в отличие от алмазов октаэдрического габитуса, образуются в результате нормального механизма роста при высокой скорости кристаллизации в условиях больших пересыщений углерода. Плохая смачиваемость алмаза жидкостями, особенно для грани (100) [20] совместно с быстрым ростом из ультра-высокоплотного флюида может объяснять крайнюю редкость находок силикатных минералов и избирательность захвата включений в этих разновидностях алмаза.

Первая находка силикатных включений в кубических кристаллах алмаза из высокобарических комплексов за довольно длительную историю их изучения, вероятнее всего, является следствием избирательности захвата силикатных включений при кристаллизации алмаза из высокоплотного карбонатсодержащего С-О-Н-флюида. Дальнейшее изучение включений в кубических кристаллах алмаза из UHP-комплексов прецизионными методами, такими как TEM-FIB, должно предоставить больше информации о составе среды кристаллизации алмаза в условиях UHP-метаморфизма.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность рецензентам, замечания которых позволили существенно улучшить статью.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (полевые исследования и отбор материалов) и при финансовой поддержке РНФ 18-17-00186 (FIB-TEM-исследования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. 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. 742–746.
- 2. *Massonne H.J.* A New Occurrence of Microdiamonds in Quartzofeldspatic Rocks of the Saxonian Erzgebirge Germany and Their Metamorphic Evolution // In: Gurney, J.J., Gurney, L.G., Pascoe, M.D., Richardson, S.H. (Eds.), Proc. 7th Int. Kimberlite Conf. 1999. V. 2. Cape Town, South Africa. P. 533–539.
- 3. Шацкий В.С., Соболев Н.В., Заячковский А.А., Зорин Ю.М., Вавилов М.А. Новое проявление микроалмазов в метаморфических породах как доказательство регионального характера метаморфизма сверхвысоких давлений в Кокчетавском массиве // Доклады АН СССР. 1991. Т. 321. № 1. С. 189–193.
- 4. Летников Ф.А. Образование алмазов в глубинных тектонических зонах // ДАН СССР. 1983. Т. 271. № 2. С. 433–436.
- 5. *Pechnikov V.A., Kaminsky F.V.* Diamond Potential of Metamorphic Rocks in the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan// European Journal of Mineralogy. 2008. № 20 (3). P. 395–413.
- Schertl H.P., Sobolev N.V. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: "Type Locality" of Diamond-bearing UHP Metamorphic Rocks // Journal of Asian Earth Sciences. 2013. V. 63. P. 5–38.
- 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 // Доклады РАН. 1994. Т. 334. № 4. С. 488–492.
- Dobrzhinetskaya L.F. Microdiamonds Frontier of Ultrahigh-pressure Metamorphism: A Review // Gondwana Research. 2012. V. 21. № 1.
- Korsakov A.V., Perraki M., Zedgenizov D.A., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H. Diamond–graphite Relationships in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan // Journal of Petrology. 2010. V. 51. P. 763–783.
- 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). P. 3765–3773.
- 11. 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.
- 12. 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.
- 13. Korsakov A.V., Rezvukhina O.V., Jaszczak J.A., Rezvukhin D.I., Mikhailenko D.S. Natural Graphite Cuboids // Minerals. 2019. № 9 (2). P. 110.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 496 № 2 2021

- 14. Михайленко Д.С., Щепетова О.В., Мусияченко К.А., Корсаков А.В., Охфуджи Х., Пеков И.В. Новые данные о взаимоотношениях графита и алмаза в гнейсах кокчетавского массива (Северный Казахстан) // ДАН. 2018. Т. 480. № 6. С. 713–716.
- 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. P. 428– 438.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetsius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg Carbonatitic Microinclusions in Some Yakutian Diamonds – a New Type of Diamond-forming Fluid // Lithos. 2009. V. 112. P. 648–659.
- 17. *Poli S., Schmidt M.W.* H₂O Transport and Release in Subduction Zones: Experimental Constraints on Ba-

saltic and Andesitic Systems // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 1995. V. 100. № B11. P. 22299–22314.

- Шацкий В.С., Рылов Г.М., Ефимова Э.С., 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.
- Sunagawa I. Morphology of Natural and Synthetic Diamond Crystals/ Materials Science of the Earth's interior. 1984. P. 303–330.
- Островская Л.Ю., Пашинин А.С., Ральченко В.Г., Бойнович Л.Б., Ашкинази Е.Е., Большаков А.П. Смачивание низкоиндексных граней алмаза: динамические измерения// Физическая химия. 2014. Т. 88. № 5. С. 822–829.

SILICATE INCLUSIONS IN METAMORPHIC DIAMONDS FROM THE ULTRA-HIGH PRESSURE KOKCHETAV COMPLEX (KAZAKHSTAN)

D. S. Mikhailenko^{*a,b,#*}, A. V. Korsakov^{*a,b*}, Hiroaki Ohfuji^{*c*}, and Academician of the RAS N. V. Sobolev^{*a*}

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ^b State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, Kehua street, Tianhe district, 510640 China

^c Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

[#]E-mail: pazilovdenis@igm.nsc.ru

In this article, we present the results of the study of the mineral inclusions in cubic diamonds from the Kokchetav garnet-clinopyroxene rocks. Precision studies by transmission electron microscopy (TEM) showed the simultaneous occurrence of the fluid and silicate inclusions in the central part of the diamond from sample G0. Silicate inclusions, represented by garnet and mica intergrowths, spatially conjugated with carbonate and fluid inclusions. The first finding of the silicate inclusions in cubic diamond crystals from the UHP complex for more than half a century of their study is most likely associated with the selectivity of the capture of silicate minerals during the crystallization of diamond from a carbonate-containing C-O-H fluid. Crystallization of diamond in deeply subducted metamorphic rocks and kimberlitic diamond has many similarities.

Keywords: diamond, inclusions, carbonates, UHP metamorphism, TEM