

УДК 549.01 + 549.08 + 549.765.2

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ ГРАФИТА В ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ (НА ПРИМЕРЕ КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА, СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН)

© 2021 г. Д. С. Михайленко^{1,2,*}, А. В. Корсаков¹, Х. Охфуджи³,
О. В. Резвухина¹, член-корреспондент РАН И. В. Пеков⁴

Поступило 16.11.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принято к публикации 20.11.2020 г.

Детально исследовано включение графита в цирконе из алмазоносных турмалинсодержащих пород Кокчетавского массива (Северный Казахстан). Данное включение идентифицировано в краевой зоне зерна циркона и ассоциирует с кристаллами алмаза. КР-спектр включения графита характеризуется наличием интенсивной полосы в районе 1350 см^{-1} , что является свидетельством значительной степени разупорядоченности его структуры. Исследования этого включения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что оно состоит из отдельных разноориентированных высокоупорядоченных субмикронных зерен графита без реликтов алмаза. Таким образом, наличие в КР-спектрах графита интенсивной полосы в районе 1350 см^{-1} не обязательно свидетельствует о его низкой степени упорядоченности и, в частности, его образования в результате графитизации алмаза. Происхождение поликристаллических агрегатов, состоящих из субмикронных зерен высокоупорядоченного графита, вероятнее всего, связано с быстрой кристаллизацией графита из высокоплотного С–О–Н-флюида.

Ключевые слова: алмаз, включения, графит, калийсодержащий турмалин, просвечивающая электронная микроскопия, циркон, Кокчетавский массив

DOI: 10.31857/S2686739721030087

В природе углерод встречается в виде различных соединений или же в самородной форме, в зависимости от условий его образования (давление, температура, окислительно-восстановительные условия и др.) и нахождения. Для ультравысокобарических (УНР) метаморфических пород характерны карбонаты и две модификации элементарного углерода – графит и алмаз. Надо отметить, что графит имеет широкое распространение в породах различной степени метаморфизма – от зеленосланцевой фации до алмазной субфации [1, 2].

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является хорошо зарекомендовавшим себя методом при оценке степени упорядоченности (кристалличности) графита [3], а также в исследованиях, направленных на его использование в качестве геотермометра в диапазоне от 330 до 660°C [4]. Стоит отметить, что в нашей работе под термином “упорядоченность/кристалличность графита” подразумевается изменение межслоевого расстояния между отдельными слоями графита, обусловленное присутствием других атомов (О, Н или N), замещающих С (гетероатомов), или иных структурных дефектов. Разупорядоченность в структуре графита определяется по характерным полосам в КР-спектрах – D_1 в районе 1350 см^{-1} и D_2 на 1620 см^{-1} (см. рис. 1). С ростом температуры степень кристалличности графита увеличивается в результате удаления гетероатомов, что приводит к уменьшению межслоевого расстояния. Приобретенная степень упорядоченности графита остается неизменной в ходе регрессивных преобразований [4]. В УНР-породах графит, как правило, имеет высокую степень упорядоченности, а находки разупорядоченного графита в этих породах рядом исследователей интерпрети-

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

² Институт геохимии Китайской академии наук,
Гуанчжоу, Китай

³ Геодинамический исследовательский центр,
университет Эхиме, Эхиме, Мацуяма, Япония

⁴ Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: pazilovdenis@igm.nsc.ru

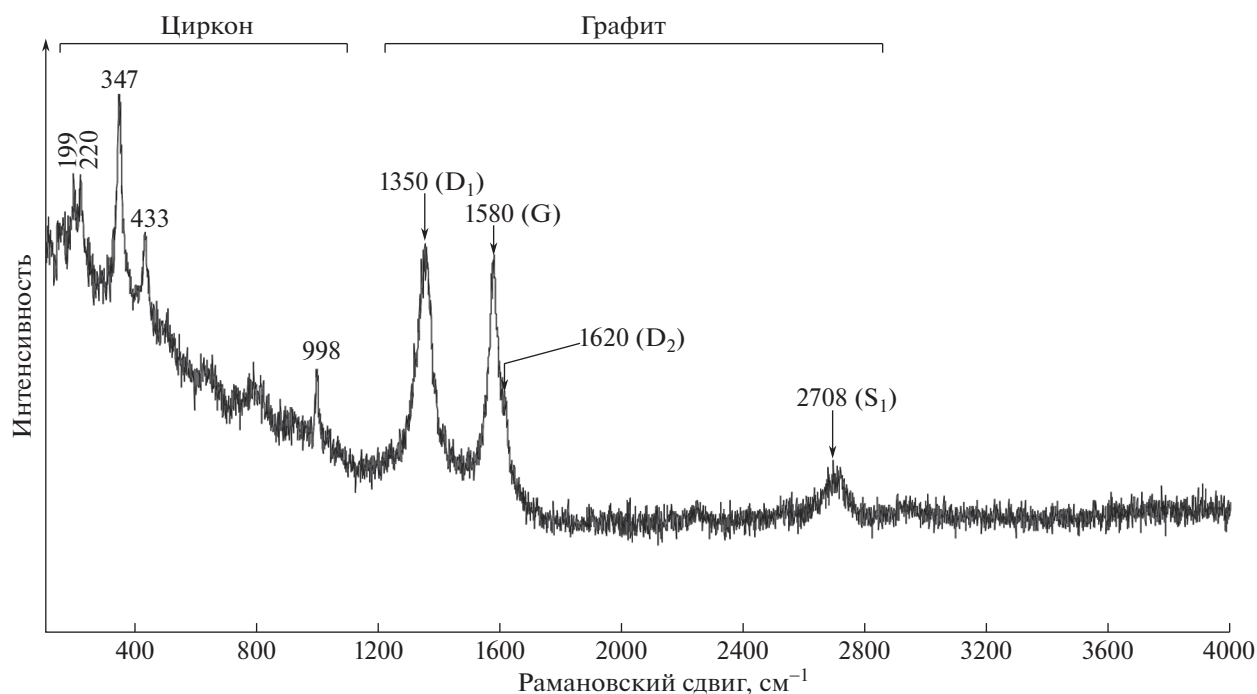


Рис. 1. КР-спектр включения графита в цирконе. D_{1-2} (disordered) – КР-полосы, характерные для разупорядоченного графита; G (graphite) – основная КР-полоса графита; S_1 (second-order region) – КР-полосы второго порядка.

руются как продукт частичной или полной графитизации алмаза [5]. Совместное нахождение графита и алмаза в различных петрографических типах пород, включая турмалинсодержащие породы Кокчетавского УНР-массива (Северный Казахстан), в большинстве работ также объясняется как результат графитизации алмаза (например, в [5]).

В данной работе мы представляем новые данные о структурном состоянии графита в алмазосодержащих метаморфических породах Кокчетавского массива. Наши данные свидетельствуют о том, что КР-спектры графита из УНР-пород, содержащие интенсивную полосу в районе 1350 см^{-1} , не являются свидетельством его низкой степени упорядоченности и образования в результате графитизации алмаза.

Микроструктуры включения графита в цирконе из турмалинсодержащих пород Кумды-Кольского месторождения микроалмазов, связанного с Кокчетавским массивом, были изучены в пластинках при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ). Подготовка пластины ($10 \times 15 \times 0.15\text{ мкм}$) осуществлялась с помощью сфокусированного ионного пучка (Focused Ion Beam – FIB) Dual-Beam (FEI-SCIOS) в Геодинамическом исследовательском центре (Мацуяма, Япония). Изученное включение находилось на глубине 3–5 микрон, что позволило предотвратить агрессивное воздействие ионов Ga на образец при вырезании пластинок. Выбор это-

го включения графита обусловлен также тем, что графит, не выходящий на поверхность, в процессе пробоподготовки к ТЕМ-исследованиям определенно не был механически поврежден. Напыление образцов производилось осмием (пленка толщиной 5 нм) на установке Osmium Coater Neos-STB (“Meiwafosis”, Япония). Электронная дифракция на отдельных участках (SAED) была изучена с помощью электронного микроскопа ТЕМ – “JEOL” (JEM-2100F; ускоряющее напряжение 200 кВ), оборудованного камерой высокого разрешения CCD (Gatan, Orius 200D; UltraScan1000XP) и кремниевым дрейфовым детектором (“JEOL”, JED-2300T). КР-спектры включения графита были получены на спектрометре LabRam Horiba “Jobin Yvon”, оснащенный лазером с длиной волны 532 нм ($\sim 10\text{ мВ}$) и диаметром пучка $\sim 2\text{ мкм}$.

Алмазосодержащие турмалинсодержащие породы имеют полосчатую текстуру, с толщиной отдельных кварц-мусковит-полевошпатовых слоев от нескольких мм до нескольких см. Породы характеризуются гранобластовой или пойкилобластовой микроструктурой с модалным содержанием кварца 45–55 об. %, ортоклаза 5–25 об. % и K-содержащего турмалина до ~ 20 об. %. Акцессорные минералы представлены цирконом, апатитом, титанитом, рутилом, гематитом, графитом и алмазом.

Ксеноморфные или субидиоморфные зерна турмалина имеют темно-коричневые ядра и свет-

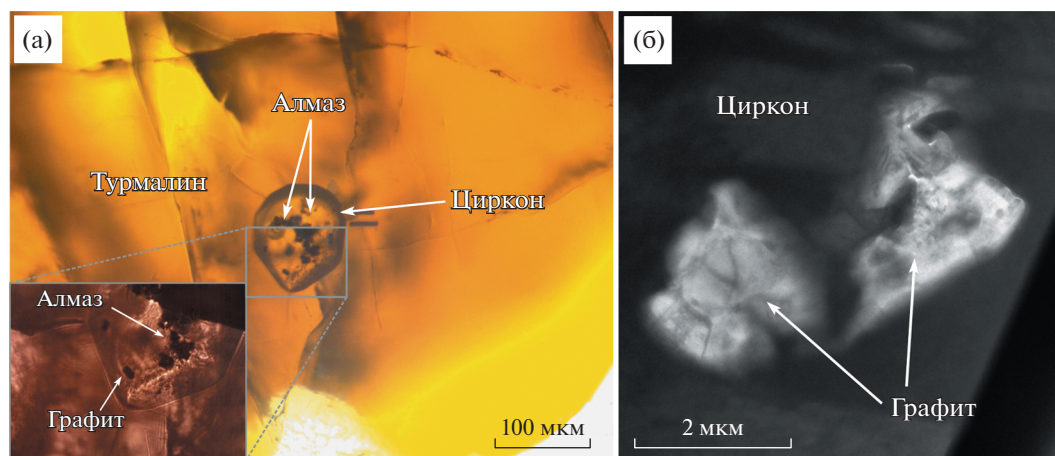


Рис. 2. (а) – Зерно К-содержащего турмалина с включением циркона из алмазоносного турмалин-полевошпат-кварцевого гнейса (Кумды-Коль, Кокчетавский массив, Северный Казахстан); (б) – Светлопольное изображение включений графита, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

ло-коричневые каймы. Турмалин является калиевой разновидностью дравита и имеет неоднородное (пятнистое) распределение K_2O , с максимальным содержанием ~ 1.8 мас. % [6, 7]. Включения графита и алмаза диагностированы во всех ростовых зонах кристалла турмалина, и их положение не коррелирует с содержанием K_2O в минерале-хозяине. Идиоморфные зерна графита (< 20 мкм), как правило, ассоциируют с кристаллами алмаза (< 15 мкм), нередко образуя срастания.

Циркон наряду с алмазом является минералом, устойчивым к процессам диафореза, протекающим на фоне эксгумации глубинных пород. Включения алмаз- и графитсодержащих кристаллов циркона были идентифицированы в различных ростовых зонах изученного турмалина. Исследованное включение циркона (50×50 мкм) находится в высококалийной зоне кристалла турмалина (рис. 2а). В этом зерне циркона, наряду с графитом, диагностированы включения кристаллов алмаза. КР-спектры включения в цирконе графита свидетельствуют о его высокой степени разупорядоченности, что подтверждается сильной полосой D_1 в области ~ 1350 cm^{-1} и слабой полосой в районе 1620 cm^{-1} (рис. 1). КР-спектры также имеют мощную полосу G на 1580 cm^{-1} и менее интенсивную полосу S_1 в области на ~ 2708 cm^{-1} .

Наши ТЕМ-исследования позволили установить, что включение графита является сростком девяти отдельных зерен высокоупорядоченного графита (рис. 3). Ориентировка зерен графита в поликристаллическом агрегате незаконномерная. Размер зерен варьирует от 0.2 до 0.6 мкм (рис. 2б). Картины электронной дифракции на отдельных участках, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разре-

шения (HRTEM), указывают на одновременное образование кристаллов графита в пределах поликристаллического агрегата. Согласно данным электронной дифракции, реликтов алмаза не обнаружено. Поэлементное картирование поликристаллического агрегата графита в FIB-пластинке не выявило и каких-либо других минеральных включений.

Образование графита в метаморфических породах, как правило, связывают с трансформацией органического вещества при увеличении PT -параметров метаморфизма (см., например, [3]). Графит, образующийся при различных температурах, имеет разную степень упорядоченности, что позволяет реконструировать условия его образования. Находки высокоупорядоченного графита крайне редки, в то время как слабоупорядоченный графит встречается гораздо чаще в различных геологических обстановках [8, 9]. Степень упорядоченности графита может быть использована для расчета температуры образования метаморфических пород от низких ($\sim 330^\circ C$) до высоких ($\sim 650^\circ C$) ступеней метаморфизма [3]. Интенсивная полоса D_1 в КР-спектре является свидетельством разупорядоченности графита, и при этом увеличение ее интенсивности относительно полосы G напрямую коррелирует со степенью разупорядоченности [4, 10]. В спектрах графита из пород высоких ступеней метаморфизма полоса D_1 практически отсутствует, тогда как в образцах из пород низких ступеней метаморфизма эта полоса значительно интенсивнее полосы G [4].

Полосы в КР-спектрах, характерные для разупорядоченного графита, могут быть обусловлены: (i) механической деформацией кристалла графита в процессе полировки [11], (ii) образованием кристаллов графита в ходе прогрессивного этапа метаморфизма [4], или же (iii) формирова-

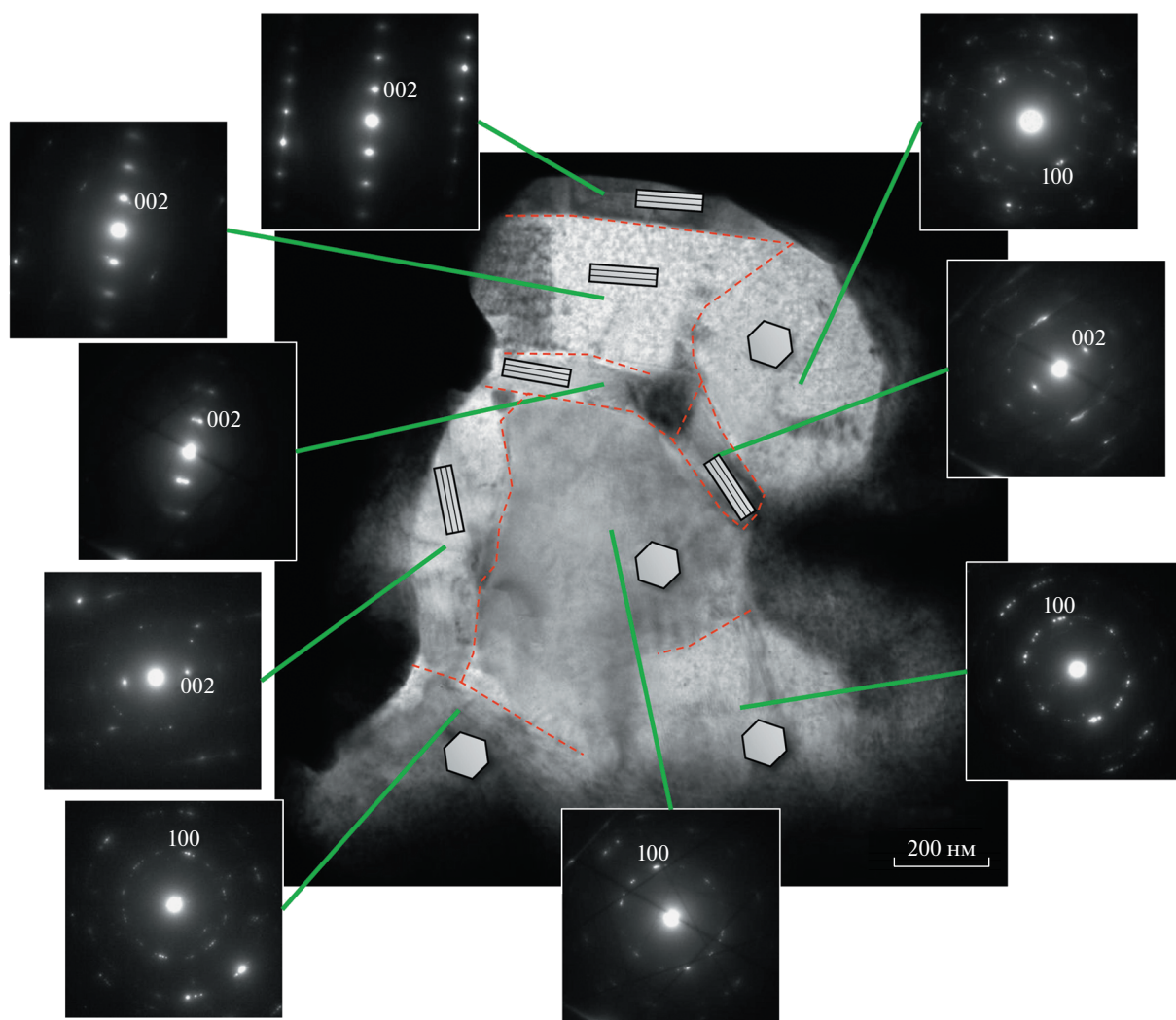


Рис. 3. Светлопольное изображение поликристаллического агрегата графита, демонстрирующее различную ориентировку отдельных зерен графита (Кумды-Коль, Кокчетавский массив, Северный Казахстан). Дифракционные картины отдельных чешуек графита показывают высокую степень упорядоченности в них.

нием графита за счет частичной или полной графитизации кристаллов алмаза [12]. Последняя гипотеза базируется на нетипичной морфологии агрегатов графита, имеющих форму кубоидов, а также на КР-спектрах с полосами, характерными для низкоупорядоченного графита в области 1350 см^{-1} . Согласно нашим экспериментальным исследованиям, параморфозы графита по алмазу имеют иное строение [13] и действительно сопровождаются присутствием низкоупорядоченных/аморфных фаз углерода [14]. Однако следует отметить, что КР-спектры позволяют получить информацию о степени упорядоченности графита лишь в очень тонком приповерхностном слое [15].

Наши данные демонстрируют, что КР-спектры включения графита в Кокчетавском цирконе соответствуют КР-спектрам разупорядоченного графита (полосы D_1 и D_2). Последующее ТЕМ-

изучение показало, что отдельные зерна графита в поликристаллическом агрегате имеют высокоупорядоченную структуру, а различная ориентировка этих индивидов друг относительно друга, в свою очередь, приводит к появлению в КР-спектрах полос, характерных для разупорядоченного графита. Диаметр пучка лазера КР-спектрометра ($\sim 2\text{ мкм}$) сопоставим с размером поликристаллического агрегата, но значительно превышает размер отдельных зерен в нем ($0.2\text{--}0.6\text{ мкм}$). При взаимодействии света с поликристаллическим агрегатом рассеяние происходит не от отдельного высокоупорядоченного зерна графита с одинаковым межслоевым расстоянием, а от поликристаллического агрегата в целом, в котором зерна расположены незакономерно. Согласно данным SAED и HRTEM, поликристаллический агрегат не содержит признаков графитизации алмаза, а

ориентировка индивидов графита в агрегате является незакономерной. Вместе с тем при графитизации алмаза наблюдаются закономерная ориентировка граней пинакоида графита {0001} параллельно граням октаэдра {111} кристалла алмаза и сохранение морфологии кристалла последнего [13]. Согласно недавним экспериментальным исследованиям [14], графитизация кристаллов алмаза в присутствии водного флюида при давлениях >1 ГПа и 1300°C протекает через три промежуточные стадии. Ни одного из продуктов этих стадий (“глобулярный углерод”, линейные углеродные цепочки или неупорядоченный графит) не было установлено в нашем образце.

Изучение включений кристаллов алмаза в цирконе из Рудных гор (Германия) показало, что в большинстве своем они являются поликристаллическими агрегатами, с размером отдельных кристаллов от 1 до 3 мкм. Зигзагообразная граница между отдельными кристаллами алмаза и наличие многочисленных дефектов указывают на экстремально высокую скорость кристаллизации поликристаллических агрегатов алмаза из надкритического С–О–Н-флюида [16]. Кристаллы алмаза в метаморфических породах Кокчетавского массива в основном представлены кубоидами при небольшом количестве кристаллов октаэдрической формы. Изучение кристаллов алмаза из мраморов Кокчетавского массива показало, что они представлены двумя разновидностями, отвечающими S- и R-типам [17]. Кристаллы алмаза S-типа имеют прозрачную центральную монокристалльную часть (~10 мкм) и внешнюю поликристаллическую зону – “окантовку” с размером отдельных кристаллов до 1 мкм; алмазы R-типа полупрозрачны, имеют округлую форму при размере ~10 мкм и состоят из множества субмикронных индивидов. Образование подобных поликристаллических агрегатов связывают с быстрой кристаллизацией из высокоплотного С–О–Н-флюида [16, 17].

Согласно нашим данным, наличие поликристаллического агрегата графита с незакономерной ориентировкой отдельных индивидов свидетельствует о множестве центров нуклеации. Возможной причиной значительного пересыщения системы углеродом может являться изотермическая декомпрессия [18] и/или “осушение” системы вблизи пика метаморфизма [19]. Кристаллизация поликристаллического агрегата графита, вероятно, началась после смены окислительных условий на восстановительные при значительном уменьшении роли воды во флюиде/расплаве [19]. Смена условий с окислительных на восстановительные была показана на примере исследования флюидных включений в цирконе из пород Кокчетавского массива [20].

Таким образом, КР-спектры графита с интенсивной полосой в районе 1350 см^{-1} не являются

однозначным свидетельством низкой степени упорядоченности его структуры и, в частности, образования этого графита в результате графитизации алмаза. Кристаллизация поликристаллического агрегата графита в нашем случае, вероятнее всего, происходила из высокоплотного С–О–Н-флюида.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фации регионального метаморфизма высоких давлений. Москва: Недра, 1974. 328 с.
2. 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.
3. Buseck P.R., Beyssac O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization // *Elements*. 2014. V. 10. № 6. P. 421–426.
4. Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.N. Raman Spectra of Carbonaceous Material in Metasediments: A New Geothermometer // *Journal of Metamorphic Geology*. 2002. V. 20. № 9. P. 859–871.
5. Shimizu R., Ogasawara Y. Diversity of Potassium-bearing Tourmalines in Diamondiferous Kokchetav UHP Metamorphic Rocks: A Geochemical Recorder from Peak to Retrograde Metamorphic Stages // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2013. V. 63. P. 39–55.
6. Михайленко Д.С., Шенетова О.В., Мусяченко 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.
7. Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Shimizu R., Zelenovskiy P.S., Shur V.Y. New Insights on Raman Spectrum of K-bearing Tourmaline // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. V. 51. P. 1415–1424.
8. Shchepetova O.V., Korsakov A., Mikhailenko D., Zelenovskiy P., Shur V., Ohfuji H. Forbidden Mineral Assemblage Coesite-disordered Graphite in Diamond-bearing Kyanite Gneisses (Kokchetav Massif) // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017. V. 48. P. 1606–1612.
9. Rezyukhina O.V., Korsakov A.V., Rezyukhin D.I., Zamyatin D.A., Zelenovskiy P.S., Greshnyakov E.D., Shur V.Y. A Combined Raman spectroscopy, Cathodoluminescence, and Electron Backscatter Diffraction Study of Kyanite Porphyroblasts from Diamondiferous and Diamond-free Metamorphic Rocks (Kokchetav Massif) // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. V. 51. P. 1425–1437.
10. Mikhailenko D.S., Korsakov A.V., Zelenovskiy P.S., Golovin A.V. Graphite-Diamond Relations in Mantle

- Rocks: Evidence from an Eclogitic Xenolith from the Udachnaya Kimberlite (Siberian Craton) // *American Mineralogist*. 2016. V. 101. P. 2155–2167.
11. *Beyssac O., Brunet F., Pettit J.-P., Goffé B., Rouzaud J.-N.* Experimental Study of the Microtextural and Structural Transformations of Carbonaceous Materials under Pressure and Temperature // *European Journal of Mineralogy*. 2003. V. 15. P. 937–951.
 12. *Leech M., Ernst W.G.* Graphite Pseudomorphs after Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Study of Graphite Cuboids from the Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998. V. 62. № 12. P. 2143–2154.
 13. *Korsakov A.V., Zhimulev E.I., Mikhailenko D.S., Demin S.P., Kozmenko O.A.* Graphite Pseudomorphs after Diamonds: An Experimental Study of Graphite Morphology and the Role of H₂O in the Graphitisation Process // *Lithos*. 2015. T. 236. C. 16–26.
 14. *O'Bannon E., Xia G., Shi F., Wirth R., King R.A., Dobrzhinetskaya L.* The Transformation of Diamond to Graphite: Experiments Reveal the Presence of an Intermediate Linear Carbon Phase // *Diamond and Related Materials*. 2020. 107876.
 15. *Korsakov A.V., Rezvukhina O.V., Jaszczak J.A., Rezvukhin D.I., Mikhailenko D.S.* Natural Graphite Cuboids // *Minerals*. 2019. № 9(2). P. 110.
 16. *Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Green H.W., Schreiber A., O'Bannon E.* First Find of Polycrystalline Diamond in Ultrahigh-pressure Metamorphic Terrane of Erzgebirge, Germany // *Journal of Metamorphic Geology*. 2013. V. 31. № 1. P. 5–18.
 17. *Ishida H., Ogasawara Y., Ohsumi K., Saito A.* Two Stage Growth of Microdiamond in UHP Dolomite Marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan // *Journal of Metamorphic Geology*. 2003. V. 21. № 6. P. 515–522.
 18. *Huizenga J.M.* Thermodynamic Modelling of a Cooling C–O–H Fluid–graphite System: Implications for Hydrothermal Graphite Precipitation // *Mineralium Deposita*. 2011. V. 46. № 1. P. 23–33.
 19. *Hermann J., Spandler C., Hack A., Korsakov A.V.* Aqueous Fluids and Hydrous Melts in High-pressure and Ultra-high Pressure Rocks: Implications for Element Transfer in Subduction Zones // *Lithos*. 2006. V. 92. № 3–4. P. 399–417.
 20. *Mikhno A.O., Musiyachenko K.A., Shchepetova O.V., Korsakov A.V., Rashchenko S.V.* CO₂-bearing Fluid Inclusions Associated with Diamonds in Zircon from the UHP Kokchetav Gneisses // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017 V. 48. № 11. P. 1566–1573.

ON THE PROBLEM OF FORMATION OF POLYCRYSTALLINE GRAPHITE AGGREGATES IN HIGH-PRESSURE METAMORPHIC ROCKS FROM THE KOKCHETAV MASSIF, NORTHERN KAZAKHSTAN

**D. S. Mikhailenko^{a,b,#}, A. V. Korsakov^{a,b}, Hiroaki Ohfuji^c,
O. V. Rezvukhina^a, and Corresponding Member of the RAS I. V. Pekov^d**

^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, China*

^c *Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Ehime, Japan*

^d *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

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

An inclusion of graphite in zircon from the diamond- and tourmaline-bearing rocks of the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) has been studied in details. The inclusion, associated with the diamond crystals, has been identified within the marginal part of the zircon grain. An obtained Raman spectrum of the graphite inclusion is characterized by the presence of an intense band at 1350 cm⁻¹, which is indicative for the high degree of disorder of its structure. An investigation of this inclusion with using of the transmission electron microscopy (TEM) allowed identifying two randomly oriented high-ordered submicron grains of graphite without relics of diamond. Thus, the presence of the intense band at 1350 cm⁻¹ in the Raman spectra of graphite is not a necessary evidence of its low degree of crystallinity and particularly its formation as a result of graphitization of diamond. The derivation of the polycrystalline aggregates, consisting of the high-ordered submicron grains of graphite, might have been related to the fast crystallization from the high-density C–O–H fluid.

Keywords: diamond, inclusion, graphite, K-bearing tourmaline, transmission electron microscopy, zircon