**———** ГЕОХИМИЯ =

УДК 552.42+549.01+549.08

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГРАФИТА В АЛМАЗОНОСНЫХ КОМПЛЕКСАХ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

### О. В. Щепетова<sup>1,\*</sup>, А. В. Корсаков<sup>1</sup>, П. С. Зеленовский<sup>2</sup>, Д. С. Михайленко<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Н.В. Соболевым 18.07.2016 г.

#### Поступило 01.08.2016 г.

Были детально исследованы кианитовые гнейсы участка "Новый Барчинский" (Кокчетавский массив), характерная особенность которых — зональное распределение полиморфных модификаций С и SiO<sub>2</sub> в порфиробластах кианита: (1) ядра порфиробластов с включениями графита и кварца и (2) чистая кайма с включениями кристаллов алмаза кубоктаэдрического габитуса. При КР-картировании включений полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> впервые была обнаружена запрещённая в высокотемпературных алмазоносных породах ассоциация "разупорядоченный графит + коэсит". Единственным механизмом образования разупорядоченного графита (РГ) в высокотемпературных алмазоносных породах считается графитизация алмаза. Однако отсутствие РГ в ассоциации с алмазом в порфиробластах кианита из кианитовых гнейсов участка "Новый Барчинский" исключает процесс графитизации алмаза на регрессивном этапе. Кристаллизация РГ, вероятно, происходила на регрессивном этапе из ультравысокобарического СОН-флюида.

*Ключевые слова:* метаморфизм сверхвысоких давлений, алмаз, графит, остаточные напряжения, Кокчетавский массив, КР-спектроскопия.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524842215-219

Проблема образования разупорядоченного графита в коровых алмазоносных метаморфических породах представляет повышенный интерес, поскольку формирование такого графита обычно связывают с графитизацией алмаза при эксгумации этих пород с глубин ≥ 120 км [1]. Известно несколько механизмов образования разупорядоченного графита.

1. Кристаллизация графита в результате твёрдофазного преобразования углистого вещества при ≥330°С [2], при этом > 650°С графит приобретает хорошо упорядоченную структуру, а максимальная степень его упорядоченности остаётся неизменной в ходе дальнейшей тектоно-метаморфической эволюции пород [3].

2. Осаждение из С-О-Н флюида в процессе закалки в экспериментальных модельных системах [4] и в природных образцах, подтверждающееся находками разупорядоченного графита на стенках флюидных включений [5]. 3. Разрушение поверхностного слоя графита в результате полировки при изготовлении шлифов [5].

В нашей работе впервые описана "запрещенная" в высокотемпературных алмазоносных породах ассоциация коэсита с разупорядоченным графитом. Наличие этой ассоциации в породах Кокчетавского массива с условиями пика метаморфизма > 4 ГПа, 900—1100°С [6] позволяет предложить механизм образования разупорядоченного графита в комплексах сверхвысоких давлений, не связанный с графитизацией алмаза на регрессивном этапе метаморфизма.

Кокчетавская субдукционно-коллизионная зона — один из ярких примеров алмазсодержащих комплексов сверхвысоких давлений, представляющий собой тектонический коллаж из деформированных фрагментов докембрийского Кокчетавского микроконтинента, венд-кембрийского мегамеланжа и раннеордовикского аккреционного клина [7]. Участок Барчинский относится к Кумдыкольскому алмазоносному блоку и представлен чередованием различных типов пород: эклогиты, амфиболиты, мигматиты, гнейсы, гранат-клинопироксеновые и карбонатно-силикатные породы [8]. Участок "Новый Барчинский" — юго-западное продолжение участка Барчинский, представлен теми же разновидностями пород, но с преобладанием кианитовых гнейсов.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт естественных наук и математики,

Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>\*</sup>*E-mail: olgashchepetova@igm.nsc.ru* 

Исследованные в нашей работе образцы кианитовых гнейсов (рис. 1а) состоят из крупных порфиробластов кианита (1–2 см) и граната (до 5 мм), окружённых мелкозернистым кварц-полевошпат-слюдяным матриксом. Акцессорные минералы: апатит, монацит, алланит, циркон, дюмортьерит, магнетит, барит, рутил, реликты высокобарических фаз: алмаз, коэсит (10–15 мкм).

Химический состав минералов определён на рентгеновском микроанализаторе Jeol JXA-8100 в ИГМ СО РАН (Новосибирск) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 20 нА и диаметре пучка зонда 2–3 мкм. Изученные гранаты практически незональны — имеют гомогенное ядро (Alm<sub>59</sub>Grs<sub>20</sub>Prp<sub>21</sub>Sps<sub>1</sub>). Зональность проявляется лишь в узких каймах, что выражается в увеличении и сопряженном уменьшении содержаний альмандинового и гроссулярового миналов соответственно (Alm<sub>61</sub>Grs<sub>18</sub>Prp<sub>21</sub>Sps<sub>1</sub>). Содержание Si в фенгите не более 3,37 ф.е., что, согласно экспериментальным данным, свидетельствует о давлениях > 3 ГПа [9]. Фенгит часто замещён биотитом, в котором содержание Si не достигает 3 ф.е., что предполагает его образование на регрессивном этапе метаморфизма [9]. Калиевый полевой шпат содержит до 1,3 мас.% Na<sub>2</sub>O, 0,43 мас.% СаО, что свидетельствует об его кристаллизации на регрессивном этапе при < 900°С. Содержание Zr в рутиле не превышает 900 ppm. Согласно экспериментальным исследованиям [10], содержание Zr в рутиле в ассоциации с кварцем и цирконом надёжный геотермометр. Отсутствие клинопироксена в исследованных ассоциациях делает его единственно пригодным для оценки температуры

пика метаморфизма. Вместе с тем исследования [10] проводили при более низких давлениях, чем существующие оценки *PT*-параметров пика метаморфизма для алмазоносных пород Кокчетавского массива [6]. А. С. Степанов с соавторами предложили поправку, позволяющую использовать этот геотермометр для алмаз-пироповой субфации метаморфизма [11]. Полученные оценки температур пика метаморфизма даже с этой поправкой не > 940°С при 5,5 ГПа. Оценки *PT*-условий регрессивного этапа метаморфизма по гранат-фенгитовому геотермометру [12] 720°С, 3 ГПа.

Характерная особенность кианитовых гнейсов участка "Новый Барчинский" — зональное распределение полиморфных модификаций С, SiO<sub>2</sub> в порфиробластах кианита (рис. 1б): (1) ядра порфиробластов с многочисленными включениями графита, кварца и (2) чистая кайма с включениями кристаллов алмаза кубоктаэдрического габитуса (до 20 мкм). Найденные в богатом графитом ядре порфиробласта кианита реликты высокобарических фаз — алмаз, коэсит свидетельствуют о начале кристаллизации кианита в условиях, близких к пику метаморфизма (рис. 2). Алмазы не имеют графитовой рубашки в богатых графитом ядрах и чистых каймах порфиробластов кианита. Следует подчеркнуть, что разупорядоченного графита в ассоциации с алмазом не было обнаружено ни при оптических наблюдениях, ни при исследованиях методом КР-спектроскопии. На расстоянии первых микрон от кристаллов алмаза были диагностированы исключительно идиоморфные кристаллы высокоупорядоченного графита (рис. 2). Наряду с полиморфными



**Рис. 1.** а — Образец кианитового гнейса с крупными порфиробластами кианита и граната (участок "Новый Барчинский", Кокчетавский массив). б — Порфиробласт кианита с зональным распределением полиморфных модификаций углерода и SiO<sub>2</sub> из кианитовых гнейсов участка "Новый Барчинский".



**Рис. 2.** а — Обзорная фотография порфиробласта кианита из кианитовых гнейсов участка "Новый Барчинский". б, в — Увеличенные области фотографии а: б — кубооктаэдрические кристаллы алмаза, в — богатое графитом ядро, содержащее включения, представленные коэситом и разупорядоченным графитом. г — Представительные КР-спектры включений алмаза (пунктирная линия) и коэсита (сплошная линия), идентифицированные в богатом графитом ядре порфиробласта кианита.

модификациями углерода в ядрах порфиробластов кианита идентифицированы включения SiO<sub>2</sub> двух типов: монокристаллический кварц и находящийся в подчинённом количестве кварц с реликтами коэсита. Идентификация полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> была произведена методами оптической микроскопии и КР-спектроскопии. КР-картирование включений SiO<sub>2</sub> было выполнено с использованием системы для конфокальной КР-спектроскопии WITec alpha300AR (УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ, Екатеринбург) лазером с длиной волны 488 нм; размер картируемой области 70 х 70 мкм, разрешение 140 х 140 точек с интервалом накопления 0,2 с. КР-спектры были получены с помощью спектрометра LabRam HR-800 (Horiba Jobin Yvon) с лазерами с длинами волн 514 и 532 нм.

Оба типа включений SiO<sub>2</sub> характеризуются смещением основных пиков в КР-спектре, что свидетельствует о наличии остаточных напряжений. Наиболее зависимы от давления в КР-спектрах кварца пики 206, 464 см<sup>-1</sup>, коэсита — 116, 176; 521 см<sup>-1</sup> [13]. Величины остаточных напряжений, рассчитанных для включений SiO<sub>2</sub>, незакономерно изменяются от центра к краю порфиробласта кианита. Вмонокристаллическомкварцеэтинапряженияварьируют 0-1, в кварце с реликтами коэсита -0,08-0,8 и 0,03-1,5 ГПа для кварца и коэсита соответственно. Эти величины не зависят от среднего размера включений и глубины их расположения в объёме порфиробласта кианита. Следовательно, вариации остаточных напряжений во включениях SiO<sub>2</sub> контролируются локальными неоднородностями реологических свойств минерала-хозяина — кианита. При исследовании включений полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> методом КР-картирования был обнаружен оптически неразличимый разупорядоченный графит (рис. 3а), в КР-спектре которого помимо пика на 1580 присутствует пик на 1350 см<sup>-1</sup>, указывающий на дефекты в структуре. Разупорядоченный графит находится на границе реликтов коэсита и регрессивной кварцевой каймы (рис. 3б). Однако ассоциация "разупорядоченный графит + коэсит" — запрещённая в высокотемпературных алмазоносных породах, так как на РТ-диаграмме отсутствует область, где они могут кристаллизоваться совместно. Сохранность коэсита в комплексах сверхвысоких давлений на регрессивном этапе метаморфизма связывают с высокими скоростями эксгумации, наличием прочного минерала-хозяина и "сухостью" системы [14]. Экспериментальные исследования показали, что наличие флюида значительно ускоряет кинетику перехода коэсита в кварц на регрессивном этапе метаморфизма [14]. Так, при > 600°С полиморфный переход коэсита в кварц происходит в течение 3-6 ч даже в "сухой" системе. Следовательно, хорошая сохранность включений коэсита в порфиробластах кианита из алмазоносных пород Кокчетавского массива обуславливается аномально высокими скоростями эксгумации. Находки флюидных включений в алмазах [15] и наличие жидкой воды наряду с CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, идентифицированных методом КР-спектроскопии в многочисленных флюидных включениях из богатого графитом ядра порфиробласта кианита, подтверждает, что Кокчетавские алмазоносные породы содержали СОН-флюид на протяжении

(B) (a) 524 Coe Интенсивность, у.е. Otz Gr Kv <u>5 мкм</u> 400 800 1200 1600 2000 Волновое число, см-1 (б) (г) Интенсивность, у.е. Кy Coe 400 800 1200 1600 2000 5 мкм Волновое число, см<sup>-1</sup>

**Рис. 3.** а — Фотография срастания коэсита с оптически неразличимым графитом. б — КР-карта исследованного включения коэсита с разупорядоченным графитом. в, г — Индивидуальные КР-спектры фаз, идентифицированных во включении коэсита с разупорядоченным графитом.

всей метаморфической истории. В ряде флюидных включений методом КР-спектроскопии был идентифицирован оптически неразличимый разупорядоченный графит в ассоциации с СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>.

Таким образом, в метаморфических породах сверхвысоких давлений наиболее вероятный сценарий образования разупорядоченного графита его кристаллизация на регрессивном этапе из ультравысокобарического СОН-флюида, захваченного включениями коэсита при росте порфиробласта кианита вблизи пика метаморфизма (5,5 ГПа, 940°С). Наличие С-О-Н-флюида способствовало большей степени трансформации коэсита в кварц, что привело к резкому увеличению объёма включения, растрескиванию минерала-хозяина (кианита), сопряжённого с декрепитацией флюидных включений, и осаждением разупорядоченного графита. Отсутствие разупорядоченного графита в ассоциации с алмазом в порфиробластах кианита из исследованных образцов кианитовых гнейсов участка "Новый Барчинский" свидетельствует о том, что процесс графитизации алмаза не происходил на регрессивном этапе метаморфизма Кокчетавских пород сверхвысоких давлений. Следовательно, графитизацию алмаза нельзя рассматривать как единственно возможный механизм

образования разупорядоченного графита на регрессивном этапе эволюции высокотемпературных алмазоносных пород.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 15–17–30012). Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования "Современные нанотехнологии" Уральского федерального университета, Екатеринбург.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schertl H.P., Sobolev N.V. // J. Asian Earth Sci. 2013. V. 63. P. 5–38.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N. // Contribs Mineral. and Petrol. 2002. V. 143. №. 1. P. 19–31.
- Luque F.J., Pasteris J.D., Wopenka B., Rodas M., Barrenechea J.F. // Amer. J. Sci. 1998. V. 298. P. 471-498.
- 4. Sokol A.G., Palyanova G.A., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. №. 19. P. 5820–5834.
- 5. Wopenka B., Pasteris J.D. // Amer. Mineral. 1993. V. 78. № 5/6. P. 533–557.
- 6. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* // Nature. 1990. V. 343. №. 6260. P. 742–746.

- 7. Добрецов Н.Л., Буслов М.М., Жимулев Ф.И., Тра- 12. Green T.H., Hellman P.L. // Lithos. 1982. V. 15. № 4. вин А.В., Заячковский А.А. // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 4. С. 428-444.
- 8. Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachokovsky A. A. // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. № 5. P. 915-928.
- 9. Hermann J. // Lithos. 2003. V. 70. №. 3. P. 163–182.
- 10. Tomkins H.S., Powell R., Ellis D.J. // J. Metamorp. Geol. 2007. V. 25. No. 6. P. 703-713.
- 11. Stepanov A.S., Rubatto D., Hermann J., Korsakov A.V. // Amer. Mineral. 2016. V. 101. № 4. P. 788-807.

- P. 253-266.
- 13. Hemley R.J. // High-Pressure Res. Mineral. Phys.: a Volume in Honor of Syun-iti Akimoto. Tokyo, 1987. P. 347-359.
- 14. Perrillat J.P., Daniel I., Lardeaux J.M., Cardon H. // J. Petrol. 2003. V. 44. №. 4. P. 773–788.
- 15. Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Liou J.G., Sobolev N.V., Shatsky V.S. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2005. V. 231. №. 3. P. 295-306.

## THE MECHANISM OF DISORDERED GRAPHITE FORMATION IN UPH DIAMOND-BEARING COMPLEXES

O. V. Shchepetova, A. V. Korsakov, P. S. Zelenovskiy, D. S. Mikhailenko

Presented by Academician of the RAS N.V. Sobolev July 18, 2016

#### Received August 1, 2016

Kyanite gneiss from the "New Barchinsky" locality (Kokchetav Massif) was studied in detail. This rock is characterized by zonal distribution of the C and SiO2 polymorphs in kyanite porphyroblasts: (1) porphyroblast cores with graphite and quartz inclusions; (2) clean overgrowth zone with inclusions of cuboctahedral diamond crystals. The Raman mapping of SiO2 polymorphs originally showed the presence of an association of disordered graphite + coesite "prohibited" in HT diamond-bearing rocks. Graphitization of diamond is the only likely mechanism of the disordered graphite formation in HT diamond-bearing rocks. However, the absence of disordered graphite in association with diamond in kvanite porphyroblasts from kvanite gneiss from the "New Barchinsky" locality eliminates the process of diamond graphitization at the retrograde stage. Most likely, crystallization of disordered graphite occurred at the retrograde stage from the UHP C-O-H fluid.

Keywords: UHPM, diamond, graphite, coesite, quartz, Kokchetav massif, Raman spectroscopy.