УДК 552.16:552.1

ПОВЕДЕНИЕ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАВЫСОКОБАРИЧЕСКОГО МЕТАМОРФИЗМА

(на примере пород Кокчетавского массива)

В.С. Шацкий, Е.С. Ситникова, О.А. Козьменко, С.В. Палесский, И.В. Николаева, А.А. Заячковский*

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия * АО "Кокшетаугидрогеология", 475010, Акмолинская обл., Кокшетау, пос. Чайкино, ул. Парковая, 1, Казахстан

Алмазоносные известково-силикатные породы встречаются на месторождении Кумдыколь в виде прослоев и линз среди биотитовых гнейсов и сланцев. Имеющаяся в нашем распоряжении коллекция образцов, отобранная в 45-м орте разведочной штольни, дала возможность на представительном материале провести исследование геохимических особенностей пород с контрастной алмазоносностью, привязанных к разрезу. Кроме того, исследовались образцы карбонатных пород с ярко выраженной полосчатостью, а также гранат-пироксеновая порода с ураганной алмазоносностью, отобранные в отвалах штольни. При изучении этих пород использовались методы ИСП-МС и ИСП-АЭС, что дало возможность одновременного определения широкого набора элементов-примесей с низкими пределами обнаружения.

Полученные данные по содержанию несовместимых элементов свидетельствуют о том, что алмазоносные известково-силикатные породы не являются смесью глин и карбонатов. Необходимо допускать смешение карбонатов не только с глинами, но и с конечным членом, который по составу отличается от протолитов гранат-биотитовых гнейсов и сланцев. Показано, что субдуцированная континентальная кора на разных стадиях метаморфической эволюции, включая стадию эксгумации, может быть источником высокоплотных флюидов или расплавов, метасоматизирующих верхнюю мантию. В то же время взаимодействие этих флюидов с прослоями карбонатов, присутствующих среди субдуцированных осадков, может препятствовать их значительной миграции.

Метаморфизм сверхвысоких давлений, алмаз, известково-силикатные породы, Северный Казахстан.

BEHAVIOR OF INCOMPATIBLE ELEMENTS DURING ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM (by the example of rocks of the Kokchetav massif)

V.S. Shatsky, E.S. Sitnikova, O.A. Koz'menko, S.V. Palessky, I.V. Nikolaeva, and A.A. Zayachkovsky

Diamondiferous calc-silicate rocks occur at the Kumdy-Kol' deposit as separate layers and lenses among biotite gneisses and schists. The most frequent alternation of these rocks is observed in crosscut 45 of the adit driven during the exploration of this metamorphogene-diamond deposit. Our collection of samples taken from this crosscut permitted research into the geochemistry of rocks with contrasting contents of diamonds. Study was also given to carbonate rocks with distinct banding and garnet-pyroxene rocks with abnormally high contents of diamonds taken from the adit spoil heaps. These rocks were analyzed by ICP MS and ICP AES, which ensured a simultaneous determination of a wide spectrum of trace elements with low detection limits.

The determined contents of incompatible elements evidence that the diamondiferous calc-silicate rocks are not a mixture of carbonates with clays only. It is not ruled out that carbonates are also mixed with an end-member compositionally different from protoliths of garnet-biotite gneisses and schists. It is shown that at different stages of metamorphic evolution, including exhumation, subducted continental crust might have been the source of high-density fluids or melts metasomatizing the upper mantle. At the same time, the interaction of these fluids with carbonate partings present among the subducted sediments might have hindered their far migration.

Ultrahigh-pressure metamorphism, diamond, calc-silicate rocks, northern Kazakhstan

введение

Несмотря на то что в последние годы появился ряд сообщений о находках алмазов в метаморфических породах в различных регионах мира [1—3], Кокчетавский массив остается уникальным объектом для изучения пород, субдуцированных на глубины, превышающие 120 км. Это объясняется большой площадью распространения алмазоносных пород, а также их литологическим разнообразием [4—6]. Проводимые ранее исследования касались главным образом петрологических и минералогических аспектов алмазоносных пород [7—13]. Значительно меньше внимания уделялось изучению их геохимических особенностей [5, 14]. В то же время остается целый ряд вопросов, требующих проведения детальных геохимических исследований. Прежде всего, это важно в контексте изучения поведения несовместимых элементов в процессе субдукции пород земной коры на глубины, отвечающие верхней мантии.

© В.С. Шацкий, Е.С. Ситникова, О.А. Козьменко, С.В. Палесский, И.В. Николаева, А.А. Заячковский, 2006

Как правило, в качестве источника флюидов, метасоматизирующих мантию, рассматривается субдуцированная океаническая кора [15—17]. В то же время, как показывают исследования метаморфических комплексов сверхвысоких давлений массива Дора-Майра [18, 19], а также Кокчетавского массива [5, 20], породы континентальной коры могут быть субдуцированы на глубины, превышающие 100 км. Согласно экспериментальным исследованиям в системах, моделирующих субдуцированные осадки [21—25] при *P-T* параметрах, определенных для алмазоносных пород Кокчетавского массива [4, 5, 7], в них должно наблюдаться плавление. До настоящего времени в этих породах не было установлено прямых признаков присутствия расплава. Первые доказательства плавления получены при изучении алмазоносных полосчатых карбонатных пород [26]. В гранатах обр. Кар-4 обнаружены округлые включения доломита, в центральной части которых наблюдаются глобулы сложного состава, состоящие из магнезита, аморфного кремнезема с высоким содержанием воды, доломита и кальцита. Ранее на основании исследования радиогенных изотопов и содержания редких и рассеянных элементов было высказано предположение, что алмазоносные гранат-биотитовые гнейсы и гранат-пироксен-кварцевые породы претерпели этап частичного плавления [14, 27]. Эти породы деплетированы легкими редкими землями и рядом других несовместимых элементов. Следовательно, они могут рассматриваться в качестве источника расплавов или флюидов, метасоматизирующих мантию.

Еще одним моментом, важным в контексте изучения процессов алмазообразования в метаморфических породах земной коры, является контрастная алмазоносность гранат-биотитовых гнейсов и карбонатных пород. Особенно в этом плане выделяются известково-силикатные, а также гранат-пироксеновые породы [26]. Ранее на основании экспериментальных и минералогических исследований этих типов алмазоносных пород было высказано предположение, что алмазы кристаллизовались из карбонатитового расплава в равновесии с высококалиевым флюидом [28]. Участие высококалиевого флюида в процессах кристаллизации алмаза подтверждают и данные изучения флюидных включений в микроалмазах из известково-силикатной породы [29]. Однако источник флюида остается невыясненным.

Известково-силикатные породы встречаются на месторождении Кумдыколь в виде прослоев и линз среди биотитовых гнейсов и сланцев. Особенно часто чередование этих пород отмечено в 45-м орте в штольне, пройденной в период разведки месторождения метаморфогенных алмазов. Имеющаяся в нашем распоряжении коллекция образцов, отобранная в этом орте, дает возможность на представительном материале провести исследование геохимических особенностей пород с контрастной алмазоносностью, привязанных к разрезу. Кроме того, исследовались образцы карбонатных пород с ярко выраженной полосчатостью, а также гранат-пироксеновая порода с ураганной алмазоносностью, отобранные в отвалах штольни. При изучении этих пород использовались методы ИСП-МС и ИСП-АЭС, что дало возможность одновременного определения широкого набора элементов-примесей с низкими пределами обнаружения.

ПЕТРОГРАФИЯ

Как видно на рис. 1, в разрезе, вскрытом в 45-м орте, известково-силикатные породы встречаются в виде прослоев в гнейсах и сланцах. Мощность прослоев изменяется от нескольких десятков сантиметров до 3 м. На этом же рисунке приведены данные об относительной величине алмазоносности пород. Определение относительной величины алмазоносности проводилось в плоскопараллельных пластинках оптическим методом. Корреляции между алмазоносностью и степенью вторичного замещения пород не установлено.

Минеральный состав исследованных пород из 45-го орта представлен в табл. 1. Макроскопически известково-силикатные породы, сложенные доломитом, пироксеном, гранатом и флогопитом, представляют собой неравномерно зернистую породу желто-коричневого цвета, размер зерен составляет от 50 мкм до 5—10 мм. Структура пород порфиробластовая, текстура полосчатая, выраженная чередованием пироксен-гранатовых, пироксеновых, гранатовых и карбонатных слоев, мощность прослоев варьирует от 0,5 до 2 см. Вторичные минералы представлены: хлоритом — 10 %, амфиболом — 10 %, графитом — 5—10 %, турмалином — до 5 %. Акцессорные минералы: рутил, апатит, циркон, графит, алмаз (их содержания не превышают 5 %). Карбонаты в основной ткани породы представлены крупными ксеноморфными зернами размером до 1 мм. Кроме того, карбонаты встречаются в каймах замещения вокруг зерен пироксенов и гранатов различного размера от 2—5 до 15 мкм.

Породообразующий пироксен образует субидиоморфные зерна размером 0,4—2,2 мм. Пироксены характеризуются наличием в них ламеллей калиевого полевого шпата, фенгита и игл кварца. В пироксене установлены включения карбонатов, слюд, рутила, графита, микроалмазов, которые образуют срастания: графит с алмазом, графит со слюдой, алмаз со слюдой, рутил со слюдой. Породообразующий гранат представлен ксеноморфными зернами размером от 50 до 100 мкм. В гранате часто наблюдается большое количество минеральных включений, представленных карбонатом, микроалмазом, графитом, слюдами, апатитом, цирконом, рутилом, пироксеном. Встречаются срастания микроалмаза с графитом или слюдой, реже с цирконом; пироксена со слюдой; графита со слюдой; рутила со слюдой. Акцессорные минералы:





I — гранат-биотит-пироксеновые, гранат-биотитовые, двуслюдяные гнейсы; *2* — гранат-пироксен-карбонатные породы; *3* — долериты. Показана величина относительной алмазоносности пород: высоко- (4), средне- (5), низкоалмазоносные (6) и неалмазоносные (7).

алмаз, графит, циркон и рутил, апатит установлены как в форме минеральных включений в породообразующих минералах, так и в основной массе пород.

Гранат-слюдяные гнейсы и сланцы сложены кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, гранатом, пироксеном, слюдами. В качестве акцессорных минералов встречаются: алмаз, графит, сфен, апатит, циркон, рутил. Вторичные минералы: амфибол, эпидот, хлорит, турмалин, карбонат. Зерна гранатов ксеноморфны, в них установлено наличие включений слюд, графита, плагиоклазов, карбоната, рутила, сфена, циркона и микроалмаза. Отмечается замещение граната хлорит-слюдяным агрегатом и эпидотом. Зерна породообразующего пироксена ксеноморфны, размер зерен пироксена варьирует от 100 до 500 мкм. Графит в основной массе породы крупночешуйчатый, нередко размеры чешуй достигают 100 мкм. Включения графита в гранате представлены либо отдельными зернами, размер которых не превышает первых десятков микрометров, либо сростками. Включения микроалмазов диагностированы только в гранате и в развивающемся по нему хлорит-слюдяном агрегате. Размер включений варьирует от 20 до 100 мкм. Встречаются отдельные кристаллы, размер которых достигает 300 мкм. Наблюдается замещение биотита хлоритом, калиевого полевого шпата — серицитом.

Ранее нами были опубликованы результаты исследований карбонатных пород с контрастной алмазоносностью, отобранных из отвалов штольни [26]. Они сложены преимущественно гранатом, пироксеном и карбонатом. Характерной особенностью этих пород, отличающих их от пород, упомянутых ранее, является грубая полосчатость, выраженная в чередовании слоев, обогащенных гранатом и пироксеном, со слоями, в которых преобладает карбонат. Толщина слоев варьирует от 2 до 10 см. В отдельных разновидностях появляется большое количество биотита, калиевого полевого шпата и амфибола. Среди акцессорных минералов присутствуют рутил, сфен, циркон, сульфиды, алмаз и графит. Образец Кар-4 характеризуется высоким содержанием алмазов. Отдельные зерна граната содержат до нескольких сотен алмазов. В то же время в обр. Кар-98-6 установлено только несколько кристаллов алмазов, а обр. Кар-200 вообще не содержит алмазов. Проведенные ранее исследования показали широкие вариации состава гранатов в разных слоях обр. Кар-200. Толщина слоев составляет от 3 до 7 см. Размер зерен гранатов варьирует в широких пределах от 0,3 до 30 мм. В пределах образца были выделены 7 слоев, из них выпилены пластинки, в которых определялось содержание главных элементов и элементов-примесей. Наиболее детально изучены контрастные слои А, С, D, Е и G. В слоях А и G преобладают карбонаты, а в слоях С и D — гранат и пироксен, слой Е существенно гранат-пироксеновый, А отличается от других слоев повышенной примесью калия в пироксене, а также присутствием большого количества включений фенгита в гранате [26].

Алмазоносная гранат-пироксеновая порода обр. 2-4 сложена главным образом гранатом и клинопироксеном с небольшим количеством карбоната и калиевого полевого шпата. В пироксене наблюдаются ламелли калиевого полевого шпата. Амфибол и хлорит встречаются как вторичные минералы. В образце

Т	a	б	л	И	ц	а	1
---	---	---	---	---	---	---	---

Минеральный состав образцов из 45-го орта

Образец	Q	Pl	Kfs	Bi	Mu	Phe	Phl	Grt	Срх	Chl	Rut	Car	Tur	Sph	Ap	Zr	С	Diam
45-22	+		+					+	+	+	+						+	+
45-39				—	_		+	+	+	+	+	+	_			+	+	+
45-46	_	—	—	—	—	_	+	+	_	+	+	+	—	_	_	+	+	+
45-52	+	+	—	+	—	_	—	+	_	+	+	+	+	+	+	+	+	—
45-58	_	—	—	—	_	_	—	—	_	_	_	_	—	_	_	_	—	—
45-59	+				—		+		+	+	+	+			+	+	+	_
45-60	+			—	—		+	+	+	+	+	+	_			+		+
60,5	+						+	+	+	+	+	+				+	+	+
45-72,5	+	+	+	+		+		+	+	+	+		+		+	+	+	_
45-78	+			—	—		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
45-82		—	—	—	—		+	+	+	+	+	+	+			+	+	+
45-93	+	—	+	+	+			+		+	+	+		+	+	+	+	—
45-97	+	—	—	—	—		+			+	+	+				+	+	+
45-105	+	+	+	—	—			+			+				+	—	+	+
45-106	+			+	—			+		+	+		+		_	+	+	+
45-113	+	—	—	+			_			—			_			—	+	_
45-115	+	+		+			—	+		+	—		+		—	+	+	

П р и м е ч а н и е. Q — кварц, Pl — плагиоклаз, Kfs — калиевый полевой шпат, Bi — биотит, Mu — мусковит, Phe — фенгит, Phl — флогопит, Grt — гранат, Cpx — клинопироксен, Chl — хлорит, Rut — рутил, Car — карбонат, Tur — турмалин, Sph — сфен, Ap — апатит, Zr — циркон, C — графит, Diam — алмаз.

наблюдается полосчатость, выраженная в чередовании слоев, обогащенных гранатом и рутилом, с практически мономинеральными слоями, сложенными пироксеном. Алмаз встречается главным образом в слоях, обогащенных гранатом, в виде включений в этом минерале, а также в межзерновом пространстве [30].

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определение концентраций главных и редких элементов, представленных в статье, проводилось из одной навески методами ИСП-МС и ИСП-АЭС по методике, описанной ниже. Для разложения образцов



и переведения их в раствор в качестве основы была выбрана известная методика сплавления с метаборатом лития [31, 32]. Эта методика дает существенный выигрыш во времени по сравнению с многоэтапным кислотным разложением, при этом обеспечивает полное вскрытие акцессорных минералов, многие из которых являются концентраторами редкоземельных и высокозарядных элементов (рис. 2).

Используемые в работе реактивы подвергались специальной очистке. Деионизованную воду очищали с помощью системы MilliQ (Millipore), азотную кислоту марки "осч" — дважды на установке перегонки без кипения (sub-boiling). Метаборат лития (LiBO₂) был синтезирован из карбоната лития (Li₂CO₃, "осч") и борной кислоты (H₃BO₃, "осч") с 20 %-м избытком карбоната лития спека-

Рис. 2. Схема основных этапов разработанной нами методики.

Таблица 2. Величина контрольного опыта (г/т) по результатам ИСП МС определений

Co	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Hf	Та	Th
0,06	0,13	0,96	0,09	0,72	0,09	0,03	1,1	0,06	0,06	0,03	0,03	0,06	0,06	0,03

нием при 450 °C в течение 3 ч с последующим растиранием спека. Результаты контрольного опыта, характеризующего чистоту посуды и реактивов, для некоторых из определяемых элементов приведены в табл. 2. Величины концентраций пересчитаны на сухое вещество с учетом стандартной навески и разбавления. Результат свидетельствует о незначительности загрязнений, привнесенных в процессе пробоподготовки.

Элементное определение выполнено на масс-спектрометре высокого разрешения с магнитным сектором ELEMENT фирмы Finnigan MAT (Германия) с использованием ультразвукового распылителя U-5000AT+ и на атомно-эмиссионном спектрометре IRIS Advantage фирмы ThermoJarrell Intertechs Corporation (США). Расчет концентраций проводился с помощью внешней градуировки и с применением внутреннего стандарта.

В результате нововведений базовая методика разложения образцов была усовершенствована таким образом, чтобы, используя все ее преимущества, свести к минимуму существующие недостатки. Специально синтезированный метаборат лития характеризуется особой чистотой и содержит 20 %-й избыток карбоната лития. При сплавлении избыток карбоната лития создает более щелочной сплав, который в дальнейшем быстрее растворяется в кислоте. Для повышения устойчивости полученного раствора используются добавки фтористоводородной кислоты и общее повышение кислотности раствора, что является необходимым для корректного определения таких элементов, как иттрий, цирконий, ниобий, тантал, гафний и торий. Высокая чувствительность используемого прибора ELEMENT позволяет увеличить фактор разбавления при ИСП-МС анализе до 10 000, что снижает уровень солевого фона и таким образом минимизирует влияние матрицы на определение следовых элементов.

Воспроизводимость результатов характеризуется относительным стандартным отклонением менее 15 % практически для всех элементов. Правильность разработанной методики пробоподготовки и анализа подтверждена определением элементов в стандартных образцах национального бюро стандартов США и Японии (BCR-1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гнейсы, нормированные на примитивную мантию, характеризуются сильными отрицательными аномалиями по титану, фосфору, ниобию и танталу (рис. 3,*A*). В то же время имеются положительные аномалии по цирконию и гафнию. Гнейсы, нормированные на постархейский глинистый сланец (PAAS) (см. рис. 3,*Б*), демонстрируют отрицательную аномалию по стронцию и положительную по цирконию и гафнию. Относительно PAAS они обеднены легкими редкими землями, а также барием, торием и ураном. Величина La/Yb в гнейсах значительно ниже, чем в верхней коре [35] (от 2 до 7, табл. 3), и только в

обр. 45-115 это отношение выше 21; Nb/Ta близко к верхнекоровому (13,3) (см. табл. 3), Th/U в гнейсах значительно варьирует (см. табл. 2). В целом гнейсы из исследованного орта имеют геохимические характеристики, близкие к породам месторождения Кумдыколь, изученным ранее [14]. Они также характеризуются высокими отношениями K₂O/Na₂O, а также Sm/Nd. Это отличает их от пород, подвергшихся метаморфизму гранулитовой фации [36].

Известково-силикатные породы из 45-го орта на диаграмме (рис. 4,*A*) характеризуются пологим распределением тяжелых РЗЭ

Рис. 3. Распределение несовместимых элементов в гнейсах, нормированных А — на примитивную мантию (РМ) [33], Б — на постархейский глинистый сланец (РААS) [34].

1 — неалмазоносные гнейсы, *2* — алмазоносные гнейсы.



45-22	45-39*	45-46 _л *	45-52	45-58*	45-59*	45-60*	45-60 5*	45-77 5	45-78*	45-87 ⁿ *	45-03*	15-07*	<u>45_106</u> π*	45-112	115*
64	13,60	24.64	55.76	27.57	10.84	21.01	29.84	57 35	13 76	3616	60 22	17 30	65.20	61 37	CT 1-2-
),73	0,07	0,15	0,64	0,15	0,08	0,15	0,19	0,55	0,12	0,12	0,52	0,10	0.57	0.25	0.47
;39	1,45	3,21	14,00	3,56	1,11	3,10	4,15	12,06	1,69	2,56	11,80	1,88	12,87	3,42	11,43
5,55	3,24	1,80	9,08	2,62	3,26	2,61	4,46	6,40	4,44	3,33	3,15	3,41	6,66	3,81	6,18
0,42	0,24	0,15	0,14	0,19	0,23	0,20	0,24	0,75	0,41	0,24	0,12	0,35	0,28	0,10	0,21
1,30	18,53	15,28	6,38	15,02	17,78	14,59	13,86	6,88	17,39	16,10	6,63	14,97	4,77	0,10	5,54
1,20	28,57	28,06	3,50	26,09	30,30	30,26	24,76	8,69	29,74	28,18	7,63	26,49	2,84	0,16	3,01
0,63	0,48	0,50	2,43	0,71	0,00	0,70	0,52	0,43	0,00	0,70	0,85	0,94	1,33	0,41	0,94
3,74	0,19	0,38	1,04	0,19	0,11	0,19	0,09	4,40	0,12	0,34	5,49	0,00	3,17	1,64	2,51
0,23	0,00	0,08	0,06	60'0	0,07	0,11	0,13	0,08	0,07	0,08	0,15	0,08	0,11	0,01	0,10
4,60	33,00	25,00	6,50	24,30	35,50	26,90	21,60	2,50	32,60	26,10	1,50	34,50	2,50	8,50	4,50
0,42	99,37	99,25	99,52	100,49	99,28	99,81	99,84	100,09	100,34	00'66	100,06	100,12	100,30	99,72	99,30
,58	0,63	1,35	1,23	1,35	1,13	1,11	1,04	4,80	0,62	0,95	5,17	0,05	5,54	3,44	7,64
,68	9,19	7,29	56,47	4,37	2,03	3,04	10,97	237,87	96,6	14,36	216,16	2,79	134,06	16,69	231,77
,22	28,81	9,19	94,37	9,84	5,40	15,94	3,20	116,70	28,38	6,95	5,13	42,20	128,57	104,27	72,81
;35	0,50	0,25	2,36	0,22	0,13	0,52	0,29	2,18	2,04	0,20	0,05	0,67	6,28	5,32	19,66
,60	0,15	0,38	0,78	0,62	0,79	0,68	0,51	0,85	0,66	0,33	0,50	0,15	1,09	3,61	1,11
,68	0,57	6,48	13,98	1,41	1,58	3,13	3,09	15,58	1,73	1,53	8,46	4,40	11,53	3,70	11,83
,57	0,03	0,12	1,24	0,08	0,12	0,19	0,30	0,93	0,10	0,15	0,58	0,11	0,76	0,24	0,71
5517	788	1577	4315	788	456	788	373	18255	498	1411	22778	0	13152	6804	10414
,19	3,55	8,78	11,69	7,20	8,78	4,38	32,52	19,51	17,70	4,84	5,25	4,76	15,64	7,47	37,69
,46	8,91	18,51	25,80	16,58	20,63	9,51	33,70	56,00	33,17	13,70	16,27	11,62	61,06	7,40	73,82
,54	1,28	2,63	2,97	2,26	2,66	1,42	5,90	6,01	4,04	2,02	1,86	1,73	5,10	1,85	8,86
,21	78,18	137,45	160,81	134,86	133,76	140,24	95,71	79,41	112,97	71,08	10,26	141,77	81,51	35,26	74,02
~~	0	164	135	190	157	229	275	164	142	166	334	179	247	22	214
3,16	6,05	11,35	12,30	9,37	10,50	6,70	22,05	23,25	16,76	9,16	10,97	8,50	19,14	8,35	30,13
,08	1,57	2,05	2,66	1,34	1,65	1,43	2,53	3,56	3,02	1,60	2,31	1,99	3,30	1,52	3,34
,88	60,87	74,56	384,84	68,08	43,33	111,36	103,99	444,71	65,99	31,27	164,25	52,35	358,75	283,93	218,65
,67	1,14	1,33	9,70	1,54	0,76	1,42	2,39	8,62	1,25	0,74	4,04	0,88	8,84	3,66	5,51
,04	0,55	0,49	0,85	0,33	0,38	0,60	0,34	0,75	0,80	0,37	0,83	0,79	0,74	0,33	0,53
1362	426	882	3810	918	498	870	1110	3288	726	708	3090	624	3402	1476	2796
1,41	1,55	2,18	3,71	2,12	2,04	1,45	2,98	5,10	2,50	2,08	3,48	1,91	5,10	1,37	4,21
,93	0,24	0,34	0,72	0,30	0,25	0,22	0,35	0,81	0,35	0,35	0,49	0,29	0,81	0,20	0,56
6,96	1,53	2,15	4,83	1,87	1,40	1,56	1,75	4,65	2,21	1,96	2,72	1,77	5,47	1,54	2,88

Содержания главных (мас.%) и элементов-примесей (г/т) в породах из штольни орта 45

Таблица 3.

Но	49,04	12,17	17,01	28,13	15,20	10,46	11,86	13,33	31,28	17,34	14,83	9,79	8,07	31,87	8,64	19,52
Y	1,37	0,30	0,43	0,92	0,35	0,29	0,31	0,35	0,97	0,42	0,41	0,56	0,31	1,16	0,30	0,60
Er	4,37	0,89	1,22	2,73	1,21	0,76	0,92	1,09	3,04	1,20	1,21	2,17	0,74	3,48	0,89	1,90
Tm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Чþ	4,70	0,69	1,18	2,73	1,11	0,62	0,83	1,03	2,66	1,23	1,21	2,23	0,58	3,53	1,00	1,75
Lu	0,67	0,09	0,16	0,39	0,21	0,10	0,12	0,19	0,45	0,18	0,16	0,50	0,09	0,53	0,14	0,31
Nb/Ta	13,52797	16,75318	55,59009	11,27757	18,27619	13,70715	16,75318	10,19249	16,71087	17,26085	10,24575	14,6342	41,62911	15,09773	15,44774	16,60579
La/Yb	2,8096	5,129369	7,437585	4,284624	6,490496	14,23025	5,297634	31,47316	7,340135	14,40154	4,012307	2,357882	8,206991	4,42917	7,49334	21,58135
Sm/Nd	0,224933	0,259171	0,180502	0,216449	0,142832	0,156767	0,212829	0,114718	0,153278	0,180066	0,174758	0,210047	0,234532	0,172353	0,181672	0,110738
Ti/Nb	240,2448	70,46615	77,69586	309,8521	97,96364	47,4424	129,7818	50,33497	141,4251	43,32994	77,29418	281,5592	73,44911	177,7661	176,7555	92,78857
Zr/Hf	37,60781	53,51395	55,89716	39,66718	44,31868	56,68317	78,193	43,45996	51,56947	52,6714	42,49784	40,61173	59,50809	40,57554	77,67528	39,65174
Th/U	2,32225	3,346772	0,63748	3,028031	0,347717	0,170754	0,764976	0,573732	2,549921	3,081155	0,608504	0,106247	4,302992	5,737323	1,474173	17,69008
Примс		oasubi Nº 45	5-22527	'2.5931(06л113	115 — rpar	нат-биотитс	вые гнейсь	и сланцы	. Nº 45-39.	-46л58	596060	.57882	л97 — из	BecTKOBO-C	иликатные
породы.	•			x x	N.	-										

и крутым легких. Для них, так же как и для гнейсов, характерны сильные отрицательные аномалии по титану, фосфору, ниобию и танталу. Однако, в отличие от гнейсов, не наблюдается положительной аномалии по цирконию и гафнию. У большинства образцов ясно выражена положительная аномалия урана. La/Yb отношение у известково-силикатных пород меняется от 4 до 31. Следует отметить, что у большинства пород величина этого отношения выше, чем в гнейсах, и у них отмечаются значительные вариации Nb/Ta (см. табл. 3), возможно, это связано с аналитическими проблемами, поскольку содержания тантала в этих породах очень низкие.

Концентрации редких земель у всех карбонатных пород ниже, чем у PAAS (см. рис. 4,*Б*). У половины образцов имеется положительная европиевая аномалия. Следует отметить, что эти образцы характеризуются синусоидальным распределением РЗЭ. Сначала, от лютеция до европия, наблюдается повышение, а затем понижение кривой распределения.

Исследование образцов известково-силикатных пород с контрастной полосчатостью из отвалов штольни показало, что они демонстрируют разный характер распределения некогерентных элементов по слоям. На мультиэлементном графике (рис. 5) видно, что в обр. Кар-4 и К98-11 слои имеют одинаковый характер распределения РЗЭ. Они демонстрируют отрицательные аномалии по высокозарядным элементам (титану, цирконию, гафнию, ниобию, танталу), а также стронцию. В обр. К98-11 слои, обогащенные карбонатом, характеризуются пониженными содержаниями некогерентных элементов. Величина Sm/Nd у этих пород выше (0,20—0,27), чем в верхней коре, а Th/U ниже [35]; La/Yb в этих образцах ниже, чем в верхней коре (4,6—9,7), хотя выше, чем в гнейсах.

Следует отметить, что слои, обогащенные силикатами, и слои с высоким содержанием карбонатов у обр. Кар-4 и К98-11 демонстрируют характер распределения, близкий к породам из 45-го орта. В то же время все полосчатые образцы характеризуются отрицательной стронциевой аномалией. Кроме того, у обр. Кар-4 имеется положительная аномалия по фосфору. Нормированные на PAAS (рис. 6) редкие земли в обр. Кар-4 и К98-11 демонстрируют синусоидальный характер распределения, аналогичный ряду образцов известково-силикатных пород из 45-го орта. Синусоидальный характер в них выражен более контрастно, а у полосчатых образцов отсутствует европиевая аномалия. На мультиэлементной диаграмме (рис. 7) полосчатые породы имеют характер распределения, близкий к породам из орта, но с ярко выраженной положительной аномалией по фосфору.

Более сложная картина наблюдается в полосчатом обр. Кар-200, в котором слои С, D, E резко обеднены легкими редкими землями (La/Yb — 0,2— 0,5), а слой А демонстрирует противоположную тенденцию (рис. 8): он обогащен легкими РЗЭ (La/Yb — 6,5). Отметим, что этот слой характеризуется максимальным содержанием карбоната. Кроме того, для слоя А на мультиэлементном графике (рис. 9) харак-

* Алмазоносные породы.



Рис. 4. Распределение несовместимых элементов в известково-силикатных породах из 45-го орта, нормированных *А* — на примитивную мантию [33], *Б* — на постархейский глинистый сланец [34].

терна большая отрицательная аномалия по цирконию и гафнию, а в слоях Е и D положительная, Zr/Hf варьирует незначительно (см. табл. 4). Для слоев D и E также наблюдается положительная аномалия по танталу.

Характер распределения редкоземельных элементов в образце алмазоносной гранат-пироксеновой породы (обр. 2-4) значительно отличается от других типов алмазоносных пород (рис. 10). Кривая распределения РЗЭ распадается на две ветви: расположенная справа от европия имеет положительный наклон, слева отрицательный. На мультиэлементной диаг-

рамме (рис. 11) видно, что гранат-пироксеновая порода деплетирована относительно PAAS по всем элементам, за исключением ниобия и тантала. Начиная с иттрия, кривая имеет положительный крутой наклон, на фоне которого наблюдается положительная цирконий-гафниевая аномалия. Для этого образца характерны низкие отношения La/Yb, Nb/Ta (см.



Рис. 5. Распределение несовместимых элементов в известково-силикатных породах с контрастной полосчатостью, нормированных на примитивную мантию [33]:

I — известково-силикатная порода К98-11 (A, B, C, D), *2* — известково-силикатная порода Кар-4 (A, D, E).



Рис. 7. Распределение несовместимых элементов в известково-силикатных породах с контрастной полосчатостью, нормированных на постархейский глинистый сланец [34].

Усл. обозн. см. на рис. 5.

табл. 4). Согласно имеющимся эксперимен-





Усл. обозн. см. на рис. 5.



Рис. 8. Распределение редкоземельных элементов в обр. Кар-200 полосчатой известковосиликатной породы, нормированных на примитивную мантию [33].

Образцы: *I* — Кар-200А, *2* — Кар-200С, *3* — Кар-200В, *4* — Кар-200Е, *5* — Кар-200G.

Рис. 9. Распределение некогерентных элементов в обр. Кар-200 известково-силикатной породы, нормированных на постархейский глинистый сланец [34].

Усл. обозн. см. на рис. 8.



тальным данным по коэффициентам распределения тантала и ниобия между рутилом и силикатным расплавом последний будет иметь высокое Nb/Ta, а рутил, в свою очередь,



низкое [37]. В то же время для равновесия рутил—флюид наблюдается обратная картина. В обр. 2-4 слои, состоящие главным образом из граната, обогащены рутилом. Таким образом, характер распределения РЗЭ и других некогерентных элементов предполагает, что гранат-пироксеновая порода обр. 2-4 является реститом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее, на основании минералого-петрографических исследований мы предполагали, что протолитами известково-силикатных пород могли быть глинистые известковые доломиты [26], а алмазоносных гранат-биотитовых гнейсов — глинистые сланцы [14]. Полученные геохимические данные позволяют с



несколько иных позиций рассматривать природу известково-силикатных пород. На рис. 12 приведено распределение несовместимых элементов в карбонатной породе, отобранной на 78-м метре орта, и в гнейсе с отметки 72,5 м. На этом графике отчетливо

Рис. 11. Распределение несовместимых элементов в образце гранат-пироксеновой алмазоносной породы (обр. 2-4), нормированных на глинистый постархейский сланец [34].

Рис. 12. Распределение несовместимых элементов в обр. 45-72,5 и 45-78, нормированных на примитивную мантию [33].

^{1 —} гнейс, обр. 45-72,5; 2 — известково-силикатная порода, обр. 45-78 из 45-го орта.

16		KØ	R_11			Kan-4					Kan-200		
Компо- нент		D		D		Rap-4	Б	2-4		G	Rap-200	Б	C
	A	В	C	D	A	D	E		A	C	D	E	G
SiO ₂	41,44	38,52	26,73	26,14	21,21	20,18	32,11	48,62	3,24	36,83	38,23	46,03	40,16
TiO ₂	0,70	0,38	0,24	0,19	0,11	0,15	0,17	0,23	0,30	0,36	0,34	0,46	0,36
Al ₂ O ₃	8,08	7,04	4,51	4,49	3,59	3,99	5,41	6,71	6,86	6,57	6,55	10,84	7,56
Fe ₂ O ₃	9,69	5,55	4,47	2,41	2,20	2,10	2,38	9,35	4,05	4,29	3,82	3,35	4,21
MnO	0,20	0,19	0,15	0,14	0,16	0,15	0,15	0,17	0,19	0,19	0,19	0,23	0,18
MgO	9,13	10,29	18 38	11,57	16,97	18,57	16,67	13,39	8,93	15,26	14,98	13,77	15,64
CaO	23,82	26,53	24,43	33,12	26,36	24,77	22,46	19,2	31,58	24,00	24,43	21,10	22,89
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,54	0,65	0,06	0,26	0,52	0,33	0,50	0,76	0,19	0,17	0,19	0,25	0,20
P_2O_5	1,17	0,62	0,31	0,38	0,26	0,22	0,19	0,13	0,39	0,34	0,30	0,26	0,28
П.п.п.	5,32	10,07	21,12	21,34	28,98	30,19	20,19	1,42	14,46	12,18	10,97	3,82	8,70
Сумма	100,09	99,84	100,40	100,04	100,36	100,65	100,23	99,99	100,19	100,19	100,00	100,11	100,18
Rb	_							26	_	_	_	_	_
Ba	111,03	115,62	20,21	48,21	22,22	27,74	31,84	14	36,74	30,10	38,89	25,29	20,58
Th	5,63	4,93	4,30	1,79	0,26	0,27	0,31	0,30	0,72	0,19	0,16	0,29	1,78
U	2,56	2,49	2,78	0,67	0,19	0,16	0,18	0,10	0,27	0,12	0,10	0,22	1,25
K	4500	5400	500	2200	4300	2700	4200	3153	1600	1400	1600	2100	1700
Nb	4.00	3.17	2.87	0.06	2.39	0.08	1.59	11	0.03	0.07	4.13	1.02	0.07
Та	0.60	0.45	0.23	0.01	0.23	0.00	0.23	1.5	0.01	0.02	0.61	0.14	0.01
La	30.36	30.94	7.44	14.55	7.57	6.30	4.50	4.2	15.58	1.28	1.19	1.12	4.30
Ce	69.82	76.15	14 82	25.96	15 41	12.82	9 35	8.6	30.16	2.43	2.16	2.06	7.26
Pr	13.20	11.86	2 32	3.93	2 11	1.76	1 34	0.81	4 74	0.40	0.37	0.39	1 10
Sr	321.97	387 30	76.60	133 41	72 71	81.52	74 65	44	140.15	29.96	28.60	11 52	27.90
P	510	2700	1400	1700	1100	1000	800	284	1700	1500	1300	11,02	1200
Nd	66 69	56 72	11.00	16.98	8 95	7.58	6.00	204	20.82	2.05	2.02	2 55	4 87
7r	27.64	53.46	51.96	18,50	5.22	10.21	0,00	2,7	13.64	17.26	62.35	2,55 02.60	30.08
Z1 Hf	0.87	1 25	1.58	0.45	0.15	0.46	0.28	1.0	0.35	0.52	1 35	2 35	0.74
Sm	18.00	1,25	2.67	2.24	1.05	1.66	1.45	0.57	4.22	0,52	1,55	2,55	1.71
5m En	16,00	2 66	2,07	0.77	0.41	0.40	0.26	0,37	4,52	0,90	1,08	1,70	1,/1
Eu T:	4,00	3,00	0,85	0,77	0,41 650	0,40	1010	1280	1,00	0,39	0,44	0,64	0,04
	4197	15.65	2 49	2.51	039	1.06	1019	1380	1/99	2136	2038	2730	2136
Gu Th	20,28	13,03	5,48 0,52	5,51	2,37	1,90	1,90	0,85	4,02	2,28	2,57	4,32	3,30
10 D	2,03	1,99	0,52	0,47	0,30	0,30	0,30	0,25	0,01	0,43	0,52	0,92	0,01
Dy	13,28	10,04	3,10	2,76	2,28	1,//	1,99	2,1	3,53	3,44	1,48	0,51	4,12
Y	57,21	50,29	21,27	20,52	15,74	12,96	13,/1	20	25,52	26,72	31,79	48,97	35,15
Но	2,34	1,77	0,66	0,58	0,51	0,39	0,45	0,56	0,77	0,84	0,86	1,55	0,93
Er	6,16	4,53	1,96	1,75	1,66	1,17	1,44	1,9	2,37	2,69	2,74	5,04	2,84
Tm	1,1	0,7	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,31	0,42	0,47	0,47	0,89	0,49
Yb	4,66	3,46	1,61	1,50	1,63	1,10	1,41	2,1	2,37	2,55	2,46	4,84	2,59
Lu	0,64	0,46	0,22	0,21	0,22	0,16	0,21	0,29	0,35	0,37	0,35	0,69	0,37
Nb/Ta	6,626	7,082	12,54	8,831	10,41	19,02	6,83	6,98	4,38	3,86	6,79	7,38	7,32
La/Yb	6,521	8,934	4,625	9,674	4,643	5,737	3,194	2,03	6,57	0,50	0,48	0,23	1,66
Sm/Nd	0,27	0,254	0,242	0,197	0,217	0,219	0,242	0,21	0,21	0,47	0,54	0,70	0,35
Ti/Nb	62,93	40,16	130,8	67,07	73,66	118,7	169,8	503,72	86,40	1052,15	1009,64	1083,18	442,90
Zr/Hf	31,63	42,81	32,85	40,92	35,28	42,04	33,86	37,74	39,37	33,25	46,08	39,42	40,61
Th/U	2,197	1,983	1,543	2,663	1,354	1,684	1,691	2,94	2,70	1,59	1,55	1,33	1,42

Содержания главных элементов (мас.%) и элементов-примесей (г/т) в полосчатых известково-силикатных породах

Таблица 4.

видно, что гнейсы и карбонатные породы имеют разный характер распределения некогерентных элементов. В частности, положительной аномалии по цирконию и гафнию в гнейсах соответствует отрицательная аномалия в карбонатных породах. Следует отметить, что у карбонатных пород наблюдается сильная отрицательная аномалия по ниобию и танталу, которой нет в гнейсах. Добавление карбонатного материала к глинам должно понижать содержание некогерентных элементов, но не может менять характер их распределения, как это наблюдается в изученных образцах гнейсов и известковосиликатных пород. Кроме того, если карбонатные породы характеризуются пониженными содержаниями тяжелых РЗЭ, то по легким редким землям они близки гнейсам, а у обр. К98-11 содержание легких РЗЭ выше, чем в гнейсах, что также не согласуется со смешением карбонатов с глинами. Еще одним несоответствием модели смешения метапелитов и карбонатов является то, что ряд карбонатных пород демонстрируют положительную европиевую аномалию, в то время как в гнейсах и сланцах европиевая аномалия либо отсутствует, либо имеется отрицательная. Следовательно, необходимо допускать смешение карбонатов не только с глинами, но и с конечным членом, который по составу отличается от протолитов гранат-биотитовых гнейсов и сланцев.

Ранее нами было показано, что алмазоносные гранат-битотитовые гнейсы и особенно гранатпироксен-кварцевые породы деплетированы в отношении легких редкоземельных элементов [14]. На основании этих данных, а также минералогического состава пород предполагалось, что они претерпели этап частичного плавления. Причем время этапа плавления близко к возрасту пика высокобарического метаморфизма [14, 24]. Согласно экспериментальным исследованиям в системах, моделирующих пелиты, реститовая ассоциация должна быть представлена гранатом, клинопироксеном, коэситом ± фенгит ± ± кианит ± рутил [24, 25, 38]. Минералогический состав алмазоносных гранат-пироксен-кварцевых пород соответствует этой ассоциации. Исследованные нами гнейсы и сланцы из 45-го орта также деплетированы легкими редкими землями относительно постархейского глинистого сланца, что не противоречит высказанному ранее предположению о частичном плавлении. В то же время они обогащены цирконием и гафнием, что предполагает присутствие циркона среди реститовых ассоциаций. Исследованный обр. 2-4 гранат-пироксеновой породы наиболее ярко демонстрирует геохимические особенности рестита, что также подтверждает частичное плавление субдуцированных осадков.

Как показывают экспериментальные исследования, при *P-T* параметрах, близких к пику метаморфизма алмазоносных пород Кокчетавского массива, в породах, отвечающих по составу пелитам, должно наблюдаться частичное плавление [38]. Доля расплава при температуре 900 °C и давлении 40 кбар может достигать 20 %. Следует отметить, что доля расплава резко возрастает в узком температурном интервале, достигая 50 % при 1000 °C [38]. Расплав по составу отвечает калиевому граниту с высоким содержанием воды. При давлении выше 6,5 ГПа авторы наблюдали отсутствие расплава. Незакаливающаяся интерстиционная жидкость мобилизовала преимущественно K, Al, Si. Следует отметить, что в процессах дегидратации при высоких *P-T* параметрах (5,5 ГПа, 900 °C) многие несовместимые элементы демонстрируют высокую мобильность [17], хотя эти параметры, возможно, лежат выше второй критической точки, где наблюдается полная смесимость расплава и флюида [38, 39]. Поскольку для системы гранит—вода полная смесимость наблюдается уже при давлении выше 1,7 ГПа и температуре 850 °C [39], у нас есть основание допускать образование суперкритического флюида при *P-T* параметрах, близких к пику метаморфизма алмазоносных пород Кокчетавского массива. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать термин высокоплотный флюид.

Мы предполагаем, что в результате взаимодействия этого высокоплотного флюида, обогащенного калием и легкими РЗЭ, с прослоями карбонатных пород образовалась минеральная ассоциация алмазоносных известково-силикатных пород, включающая калиевый клинопироксен, гранат, фенгит и карбонаты. Кристаллизация алмазов относится к этой стадии, о чем свидетельствуют включения высококалиевых флюидов в микроалмазах из известково-силикатной породы [29]. В настоящее время не представляется возможным оценить P-T параметры этого этапа. Можно только отметить, что присутствие фенгита, встречающегося в виде включений в гранате и часто образующего срастания с алмазом, указывает на то, что температуры вряд ли превышали 900 °С, о чем свидетельствуют эксперименты в системе, моделирующей известковые метапелиты [40].

Требует объяснения еще одна особенность известково-силикатных пород. На графиках, нормированных на постархейский глинистый сланец, кривые распределения ряда образцов имеют синусоидальный характер. Такое распределение свидетельствует о том, что на одном из этапов метаморфической эволюции эти породы были деплетированы в отношении легких редких земель. Ранее нами отмечалось, что низкое содержание примеси калия в известково-силикатных и гранат-пироксеновых алмазоносных породах контрастирует с присутствием в них пироксенов с высоким содержанием примеси калия и ламеллями ортоклаза и фенгита [28]. Согласно данным [41], коэффицент распределения $D^{(Fluid/Cpx)}$ К превышает 10. В пироксенах известково-силикатных пород содержание К₂О в ряде случаев достигает 1,5 %, в то время как в породах не более 0,5 %. На основании этого мы высказали предположение, что калий был удален из этих пород на одном из этапов эксгумации [28]. Наиболее вероятно, что это связано с плавлением фенгита [25]. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в известковосиликатных породах фенгит присутствует главным образом в виде включений в гранате или ламеллей в клинопироксене, а в матрице наблюдается вторичный флогопит.

Выше уже упоминалось, что иная картина распределения некогерентных элементов наблюдается в полосчатом образце известково-силикатной породы обр. Кар-200. Слой А имеет характер распределения P3Э, близкий к алмазоносным образцам из орта 45, а также полосчатой породе обр. Кар-4. В то же время другие слои деплетированы в отношении легких P3Э, начиная с европия. По нашему мнению, эти особенности распределения некогерентных элементов могут объясняться процессами частичного плавления известково-силикатных пород. Слой Е, состоящий преимущественно из пироксена и граната, может рассматриваться как рестит, а слой А — как обогащенный отделившимся карбонатитовым расплавом или высокоплотным флюидом. Имеющиеся данные по коэффициентам распределения клинопироксен—карбонатитовый расплав подтверждают это предположение [42, 43]. Поскольку карбонат в слое A, в отличие от других слоев, представлен кальцитом, можно предполагать, что метасоматизирующий флюид имел высокое отношение Ca/(Ca + Mg + Fe). Данные по плавлению карбонатизированного эклогита [44] показывают, что образующийся карбонатитовый расплав обогащен кальцием (Ca/(Ca + Mg + Fe) — 0,8), что подтверждает нашу модель.

Полученные данные свидетельствуют о многоэтапной эволюции алмазоносных метаморфических пород Кокчетавского массива и сложном характере взаимодействия метапелитов и метакарбонатных пород. В процессе субдукции континентальной коры калиевый высокоплотный флюид, образовавшийся при процессах дегидратации и плавления протолитов гранат-биотитовых гнейсов и сланцев, взаимодействовал с карбонатными породами, в результате чего образовывались алмазоносные известковосиликатные породы с калиевым пироксеном и фенгитом. В дальнейшем слои известково-силикатных пород определенного состава претерпели частичное плавление с образованием карбонатитовых расплавов и гранат-пироксеновых пород в качестве реститов. Эксгумация высокобарических пород сопровождалась потерей калия в результате плавления фенгита. Таким образом, субдуцированная континентальная кора на разных стадиях метаморфической эволюции может быть источником флюидов или расплавов, метасоматизирующих верхнюю мантию. Однако значительной миграции флюидов может не наблюдаться в силу того, что они будут реагировать с карбонатами, присутствующими среди субдуцированных осадков.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B. et al. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region // Norway. Geol., 1995, v. 23, p. 597—600.
- Massonne H.J. A new occurrence of microdiamonds in quartzofeldspathic rocks of the Saxonian Erzgebirge, Germany, and their metamorphic evolution // Proc. VIIth Intern. Kimberlite Conf. / Eds. J.J.Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascol, S.H. Richardson. Red Roof Design, V. 2. Cape Town, 1999, p. 533—539.
- 3. Shutong Xu, Okay A.I., Shouyan Ji et al. Diamond from Dabie Shan metamorphic rocks and its implications for tectonic setting // Science, 1992, v. 256, p. 80-82.
- 4. 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—746.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. Diamond-bearing metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // Ultrahigh pressure metamorphism / Eds. R.G. Coleman, X. Wang. Cambridge University Press, 1995, p. 427–455.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V. The Kokchetav massif of Kazakhstan / // EMU Notes in Mineralogy, V. 5: Ultrahigh pressure metamorphism / Eds. D.A. Carswell, R. Compagnoni. Budapest, Eötvös University Press, 2003, p. 75–100.
- Zhang R.Y., Liou J.G., Ernst W.G. et al. Metamorphic evolution of diamond-bearing and associated rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // J. Metamorph. Geol., 1997, v. 15, p. 479–496.
- 8. 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.
- Ogasawara Y., Ohta M., Fukasawa K. et al. Petrology of diamond-bearing dolomite marble from Kumdy-Kol // The diamond-bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan / Eds. C.D. Parkinson, I. Katayama, J.G. Liou, S. Maryama.Tokyo, Universal Academy Press, 2002, p. 191—211.
- Katayama I., Parkinson C.D., Okamoto K. et al. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan // Amer. Miner., 2000, v. 85, p. 1368—1374.
- 11. Katayama I., Ohta M., Ogasawara Y. Mineral inclusions in zircon from diamond-bearing marble in the Kokchetav massif, northen Kazakhstan // Europ. J. Miner., 2002, v. 14, p. 1103–1108.

- 12. Соболев Н.В., Шертл Г.П., Бухард 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.
- Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachkovsky A.A. Garnet-biotite-clinozoisite gneiss: a new type of diamondiferous metamorphic rocks from the Kokchetav massif // Europ. J. Miner., 2002, v. 14, p. 915—928.
- 14. Shatsky V.S., Jagoutz E., Sobolev N.V. et al. Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan)// Contr. Miner. Petrol., 1999, v. 137, v. 185—205.
- 15. Zindler A., Hart S.R. Chemical geodynamics // Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1986, v. 14, p. 493–571.
- 16. Plank T., Langmuir C.E. Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones // Nature, 1993, v. 362, p. 739—743.
- Kogiso T., Tatsumi Y., Nakano S. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts // Earth Planet. Sci. Lett., 1997, v. 148, p. 193—205.
- 18. Chopin Ch. 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.
- 19. Schreyer W., Massone H.-J., Chopin C. Continental crust subducted to mantle depth near 100 km: implication for magma and fluid genesis in collision zones // Magmatic processes: physicochemical principles / Ed. B.O. Mysen. Geochem. Soc., Spec. Publ., 1987, p. 155—163.
- 20. Соболев Н.В., Шацкий В.С. Включения минералов углерода в гранатах метаморфических пород// Геология и геофизика, 1987 (7), с. 77—80.
- 21. Domanik K.J., Holloway J.R. The stability of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: implication for deeply subducted sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 60, p. 4133–4150.
- 22. Schmidt M.W. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust // Science, 1996, v. 272, p. 1927—1930.
- 23. Ono S. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: implications for water transport in subduction zones // J. Geophys. Res., 1998, v. 103, p. 18253—18267.
- 24. Hermann J., Green D.H. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust // Earth Planet. Sci. Lett., 2001, v. 188, p. 149—168.
- 25. Hermann J. Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust // Contr. Miner. Petrol., 2002, v. 143, p. 219–235.
- 26. 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.
- 27. 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.
- 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 // Int. Geol. Rev., 2005, v. 47, p. 999—1010.
- 29. 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.
- 30. Корсаков А.В., Шацкий В.С. Механизм образования алмазов в графитовых "рубашках" в метаморфических породах сверхвысоких давлений // Докл. РАН, 2004, т. 399, № 2, с. 232—236.
- 31. Ingamells C.O. Lithium metaborate flux in silicate analysis // Anal. Chim. Acta, 1970, v. 52, p. 323—334.
- 32. Jarvis K.E. A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Chem. Geol., 1990, v. 83, p. 89—103.
- 33. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chem. Geol., 1995, v. 120, p. 223–253.
- 34. Тайлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 379 с.
- 35. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // Treaties of Geochemistry, 2003, Chapter 3.01, p. 1–63.
- 36. Rudnick R.L., Fountain D.M. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective // Rev. Geophys., 1995, v. 33, p. 267—309.
- Green T.H. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in crust-mantle system // Chem. Geol., 1995, v. 117, p. 149—166.
- 38. Schmidt M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E. Melting and dissolution of subducting crust at high pressure: the key role of white mica // Earth Planet. Sci. Lett., 2004, v. 228, p. 65—84.

- Bureau H., Keppler H. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications // Earth Planet. Sci. Lett., 1999, v. 165, p. 187—196.
- 40. **Domanik K.J., Holloway J.R.** Experimental synthesis and phase relation of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China // Lithos, 2000, v. 52, p. 51—77.
- 41. Harlow G.E. Interpretation of Kcpx and CaEs components in clinopyroxene from diamond inclusions and mantle samples // Proc.VIIth Intern. Kimberlite Conf. / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Red Roof Design, Cape Town, 1999, p. 321–332.
- 42. Klemme S., Laan V., Foley S.F., Günter D. Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions // Earth Planet. Sci. Lett., 1995, v. 133, p. 439–448.
- 43. Blundy J., Dalton J. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism // Contr. Miner. Petrol., 2000, v. 139, p. 356—371.
- 44. **Hammouda T.** High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2003, v. 214, p. 357—368.

Поступила в редакцию 19 октября 2005 г.