

УДК 552.13, 549.01+549.08+549.612.1

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-4-500-514

## Условия образования калийсодержащих турмалинов Кумды-Кольского месторождения (Кокчетавский массив, Северный Казахстан): по данным изучения твердофазных включений

А. В. Корсаков<sup>1</sup>, К. А. Мусияченко<sup>1,2</sup>, Д. С. Михайленко<sup>1</sup>, С. П. Демин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, e-mail: korsakov@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Департамент наук о Земле, океане и атмосфере, Университет Британской Колумбии, 2020-2207 Main Mall, Ванкувер, Британская Колумбия V6T 1Z4, Канада

Поступила в редакцию 05.12.2022 г., принята к печати 09.12.2022 г.

**Объект исследования.** В статье приведены результаты исследования твердофазных включений в кристаллах калийсодержащих турмалинов Кумды-Кольского месторождения микроалмазов. В задачи исследования входила оценка *P-T* условий образования кристаллов калийсодержащего турмалина. **Материалы и методы.** Анализы минералов и их поэлементное картирование были выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе и являются основой данного исследования. Методы КР-спектроскопии использовались для идентификации полиморфных модификаций углерода и SiO<sub>2</sub>. **Результаты.** Впервые найдены включения кристаллов алмаза в турмалинах с содержанием K<sub>2</sub>O в интервале от 1.0 до 1.6 мас. %. Ранее этот минерал был идентифицирован лишь в наиболее богатых калием ядрах кристаллов турмалина, которые и были утверждены в качестве нового конечного члена – маруамаита. Впервые выявлены включения алмазсодержащего циркона в кристаллах турмалина, с содержанием K<sub>2</sub>O ниже предела обнаружения. Как и в предыдущих исследованиях, диагностированы включения КПШ в кристаллах как маруамаита, так и турмалина, с переменным содержанием калия. **Выводы.** Данные находки позволяют сделать вывод о необязательности высокобарического образования богатого калием турмалина. Вероятнее всего, особенности химического состава флюида являются главным фактором, контролирующим появление этого необычного по составу турмалина.

**Ключевые слова:** маруамаит, алмаз, кварц, графит, турмалин, метаморфизм высоких давлений, Кокчетав

### Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке РНФ 18-17-00186

## Origin of potassium-bearing tourmalines of the Kumdy-Kolsky deposit (Kokchetav massif, Northern Kazakhstan): Study of Mineral inclusions

Andrey V. Korsakov<sup>1</sup>, Kira A. Musiyachenko<sup>1,2</sup>, Denis S. Mikhailenko<sup>1</sup>, Sergey P. Demin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Academician Koptug av., Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: korsakov@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, University of British Columbia, 2020-2207 Main Mall, Vancouver, British Columbia V6T 1Z4, Canada

Received 05.12.2022, accepted 09.12.2022

**Research subject.** Mineral inclusions in potassium-bearing tourmaline crystals of the Kumdy-Kol microdiamond deposit. **Aim.** To reconstruct *PT* conditions for the origin of potassium-bearing tourmalines. **Materials and methods.** Mineral analysis and element mapping were performed using an X-ray spectral microanalyzer. Raman spectroscopy was used to detect the C and SiO<sub>2</sub> polymorphs. **Results.** For the first time, diamond inclusions were identified in tourmalines with the potassium content ranging from 1.0 to 1.6 wt %. In addition, diamond-bearing zircon was detected in tourmaline crystals, with the K<sub>2</sub>O content below the detection limit. Previously, diamond inclusions had been exclusively identified only within the

**Для цитирования:** Корсаков А.В., Мусияченко К.А., Михайленко Д.С., Демин С.П. (2023) Условия образования калийсодержащих турмалинов Кумды-Кольского месторождения (Кокчетавский массив, Северный Казахстан): по данным изучения твердофазных включений. *Литосфера*, 23(4), 500-514. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-500-514>

**For citation:** Korsakov A.V., Musiyachenko K.A., Mikhailenko D.S., Demin S.P. (2023) Origin of potassium-bearing tourmalines of the Kumdy-Kolsky deposit (Kokchetav massif, Northern Kazakhstan): Study of Mineral inclusions. *Lithosphere (Russia)*, 23(4), 500-514. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-500-514>

© А.В. Корсаков, К.А. Мусияченко, Д.С. Михайленко, С.П. Демин, 2023

most potassium-rich cores of tourmaline crystals, which were approved as a new end member referred to as maruyamaite. Similar to the previous studies, the Kfs inclusions were recognized in both marumaite crystals and tourmaline crystals, with a variable content of potassium. **Conclusions.** The obtained findings indicate that high-pressure conditions may not be necessary for the formation of potassium-rich tourmaline. The chemical composition of the fluid is most likely to be the main factor controlling the appearance of tourmalines with an unusual composition.

**Keywords:** *maruyamaite, diamond, quartz, graphite, tourmaline, high pressure metamorphism, Kokchetav*

#### Funding information

*This study was supported by the Russian Science Foundation 18-17-00186*

#### Acknowledgements

The authors are grateful to the anonymous reviewers for their comments and remarks, which allowed us to improve this article.

## ВВЕДЕНИЕ

Породы Кокчетавского массива являются объектами пристального внимания с момента обнаружения в них кристаллов алмаза (Розен и др., 1972; Летников, 1983; Sobolev, Shatsky, 1990) уже на протяжении более 50 лет. Необычная минеральная ассоциация, сопутствующая кристаллам алмаза, представленная фазами, стабильными при высоких давлениях (гранат, пироксен, циркон), а также продуктами их замещения (мусковит-хлоритовым агрегатом), привела к разработке двух моделей образования алмаза в этих породах. Ф.А. Летниковым (1983) была предложена модель метастабильного образования кристаллов алмаза в коровых условиях при участии восстановленных флюидов. Впоследствии эта модель наиболее полно разрабатывалась сотрудниками ЦНИГРИ. Результаты суммированы в монографии (Лаврова и др., 1999). Альтернативная модель, развиваемая новосибирской школой исследователей (Соболев, Шацкий, 1987; Sobolev, Shatsky, 1990; Соболев и др., 1991, 1994; Shatsky et al., 1995), основывалась на определении в ассоциации алмаза таких высокобарических фаз, как коэсит и К-содержащий клинопироксен. Следует отметить, что К-содержащий клинопироксен с содержанием  $K_2O$  до 1.5 мас. % может кристаллизоваться лишь вблизи пика метаморфизма и в присутствии такой фазы, как высококалиевая жидкость (Perchuk, Yapraskurt, 1998; Perchuk et al., 2002; Safonov et al., 2005; Сафонов, 2007). Ее происхождение объясняли просачиванием мантийных высококалиевых расплавов (Perchuk, Yapraskurt, 1998) или формированием в результате частичного плавления коровых пород, субдуцированных на мантийные глубины (Korsakov et al., 2004; Hwang et al., 2005; Korsakov, Hermann, 2006; Mikhno, Korsakov, 2013). Редкие включения КПШ, кианита и  $SiO_2$  были диагностированы в кристаллах сверхглубинных алмазов месторождения Джуна (Бразилия) и интерпретировались в качестве свидетельств субдук-

ции корового материала на глубины свыше 400 км (Zedgenizov et al., 2014).

В наиболее высокобарических породах Кокчетавского массива был диагностирован “суперкремниевый” сфен, стабильный при давлении более 6 ГПа (180–200 км) (Ogasawara et al., 2002). Детальные минералогические исследования включений в гранате и клинопироксене позволили выявить две новые полиморфные модификации  $KAlSi_3O_8$  (кокчетавит) (Hwang et al., 2004) и  $NaAlSi_3O_8$  (кумдыколит) (Hwang et al., 2009). Относительно их генезиса не существует единого мнения (Hwang et al., 2004; Mikhno et al., 2013; Romanenko et al., 2021). Находки этих фаз в многофазных включениях в минералах, не испытывавших на пике метаморфизма преобразований, характерных для сверхвысоких давлений, позволили высказать гипотезу об их метастабильной кристаллизации из капель расплава, захваченных минералом-хозяином (Hwang et al., 2004, 2013; Ferrero et al., 2012, 2015; Ferrero, Angel, 2018; Borghini et al., 2020). Сосуществование К-кимрита и кокчетавита диагностированных в полифазных включениях методами КР-картирования (Mikhno et al., 2013) позволило предположить, что кокчетавит является продуктом дегидратации К-кимрита, и впоследствии был получен экспериментально именно таким способом (Kanzaki et al., 2012). Следующей необычной калийсодержащей фазой, найденной в породах Кокчетавского массива, стал калий-доминантный турмалин (2.7 мас. %  $K_2O$ ) – маруямаит (Lussier et al., 2016), генезис которого до сих пор остается одним из интригующих вопросов. Первооткрыватели этого минерала обнаружили в нем включения алмаза и псевдоморфоз графита по алмазу, приуроченные исключительно к ядерным зонам, наиболее богатым калием (Shimizu, Ogasawara, 2005, 2013). Это позволило предположить, что кристаллизация ядерных зон, вероятно, началась на пике метаморфизма при давлении 6 ГПа и 1000°C (Ota et al., 2008; Shimizu, Ogasawara, 2013). Ступенчатое уменьшение содержания калия

от центра кристалла к его периферии интерпретировалось как дорастание этих зон на стадии эксгумации алмазоносных пород (Shimizu, Ogasawara, 2013). Альтернативное предположение о коровом происхождении калийсодержащих кристаллов турмалина было высказано на основе следующих наблюдений: 1) высоком модальном содержании турмалина в этих породах; 2) отсутствии включений других высокобарических фаз, помимо алмаза; 3) результатах Ar-Ar датирования этих турмалинов (Marschall et al., 2009; Корсаков и др., 2009, 2023б). Однако успешный синтез богатого калием турмалина был реализован лишь при давлении 4 ГПа и 700°C из ультракалиевого флюида (Berryman et al., 2014, 2015).

Вместе с тем до сих пор Кокчетавский массив является единственным метаморфическим комплексом сверхвысоких давлений, в пределах которого известны находки кристаллов К-содержащего турмалина. В данной работе мы приводим результаты исследований твердофазных включений в калийсодержащих турмалинах в целях реконструкции *P-T* параметров образования этих необычных кристаллов турмалина.

## МЕТОДЫ

Все химико-аналитические работы были выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН в ИГМ СО РАН. Традиционный набор методов использовался для изучения структурно-текстурных взаимоотношений минералов и их химического состава. Фотографии в обратнорассеянных электронах (BSE) выполнены с применением растрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3LMU, совмещенного с энергодисперсионной системой химического анализа INCA Energy 450+ XMax 80. Интервал накопления спектра 20 с при силе тока 1.5 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализы минералов и их поэлементное картирование выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JXA-8100, оснащенный пятью спектрометрами с волновой дисперсией (Лаврентьев и др., 2015). Интервал накопления спектра 10–20 с при силе тока 30 нА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Предел обнаружения варьировал от 0.01 до 0.03%. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения.

Методы КР-спектроскопии использовались для идентификации полиморфных модификаций углерода и SiO<sub>2</sub> с применением спектрометра HR-800 (Horiba Jobin Yvon) при следующих параметрах: длина волны лазера 532 нм, ширина входной щели 50–200 мкм, решетка 1800 штр/мм, время накопления спектра от 5 до 30 с.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

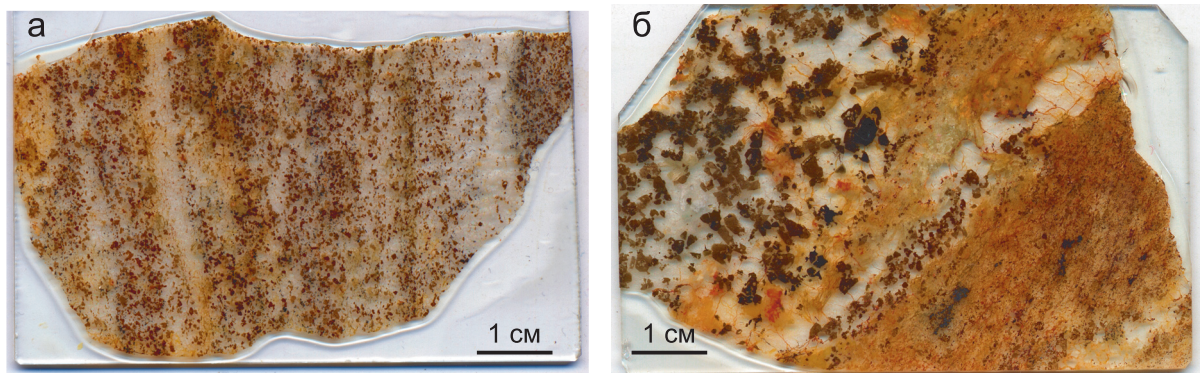
В отечественной литературе доминирует точка зрения, согласно которой Кокчетавская субдукционно-коллизонная зона представляет собой тектонический коллаж из деформированных фрагментов докембрийского Кокчетавского микроконтинента, венд-кембрийского мегамеланжа (террейнов палеосубдукционной зоны) и раннеордовикского аккреционного клина (Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Theunissen et al., 2000; Добрецов и др., 2006; Жимулев и др., 2010). В зоне мегамеланжа протяженностью 80 км и шириной 17 км выделяются блоки с различной термально-метаморфической историей (Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Theunissen et al., 2000). Наиболее глубокие ассоциации достоверно установлены в пределах западного Кумды-Кольского блока, где расположены Кумды-Кольское месторождение алмазов (Sobolev, Shatsky, 1990; Shatsky et al., 1995; Лаврова и др., 1999) и участок Барчинский (Лаврова и др., 1996; Корсаков и др., 1998; Korsakov et al., 2002). Гнейсы и сланцы с прослоями силикатно-карбонатных пород и будинами эклогитов являются основными разновидностями пород Кумды-Кольского месторождения (Лаврова и др., 1999). В пределах Кумды-Кольского месторождения также встречаются относительно редкие богатые турмалином кварц-полевошпатовые породы (Лаврова и др., 1999; Корсаков и др., 2009; Shimizu, Ogasawara, 2013). Открытие в них нового калий-доминантного турмалина – маруямаита – сделало их объектами пристального внимания и стимулировало дискуссию о возможных механизмах их образования (Корсаков и др., 2009; Marschall et al., 2009; Shimizu, Ogasawara, 2013; Berryman et al., 2014, 2015; Lussier et al., 2016; Korsakov et al., 2020; Musiyachenko et al., 2020; Мусияченко и др., 2021).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эти, как правило, мелкозернистые породы имеют гранобластовую структуру с полосчатой и реже массивной текстурой (рис. 1). Они состоят в основном из кварца (45–55 об. %), калиевого полевого шпата (5–25) и турмалина (20 об. %). В подчиненном количестве могут присутствовать в матриксе гетит, титанит, циркон, фенгит, флогопит, апатит, хлорит, цоизит, пумпеллиит и графит. Алмаз встречается в виде включений в цирконе и турмалине, а также в матриксе (рис. 2, 3).

Турмалин в этих породах встречается в виде идиоморфных или субидиоморфных кристаллов, размер которых может достигать нескольких миллиметров. В кристаллах наблюдаются плеохроизм и цветовая зональность от очень светлого до темно-коричневого (см. рис. 3). Кварц и калиевый полевой шпат выполняют матрикс с размером



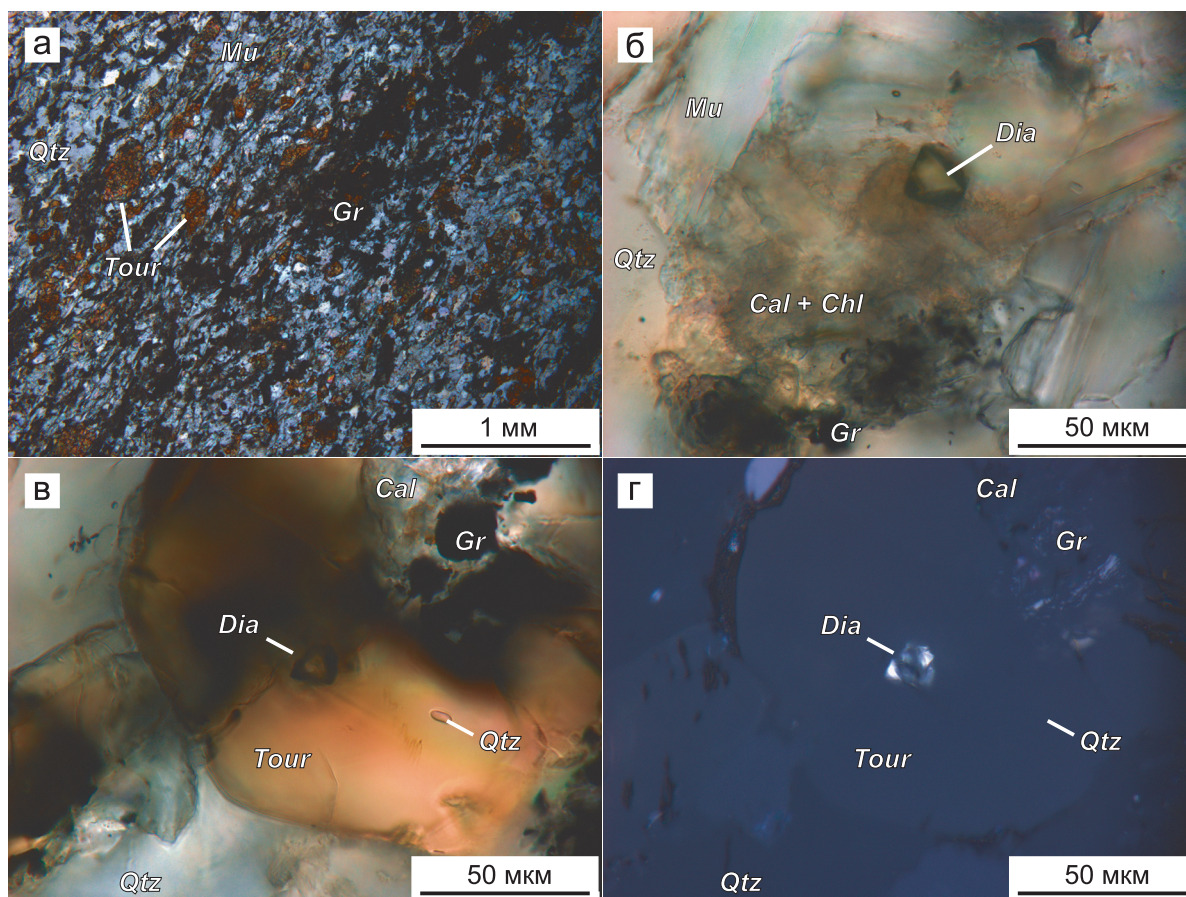


**Рис. 1.** Фотографии, иллюстрирующие структурно-текстурные особенности турмалин-кварц-полевошпатовых пород Кумды-Кольского месторождения.

а – маруямаитсодержащий (богатый калием турмалин) образец G278; б – дравитсодержащий (низкокалиевый турмалин) образец KK3-2017.

**Fig. 1.** Photographs illustrating the structural and textural features of tourmaline-quartz-feldspar rocks of the Kumdy-Kolskoye deposit.

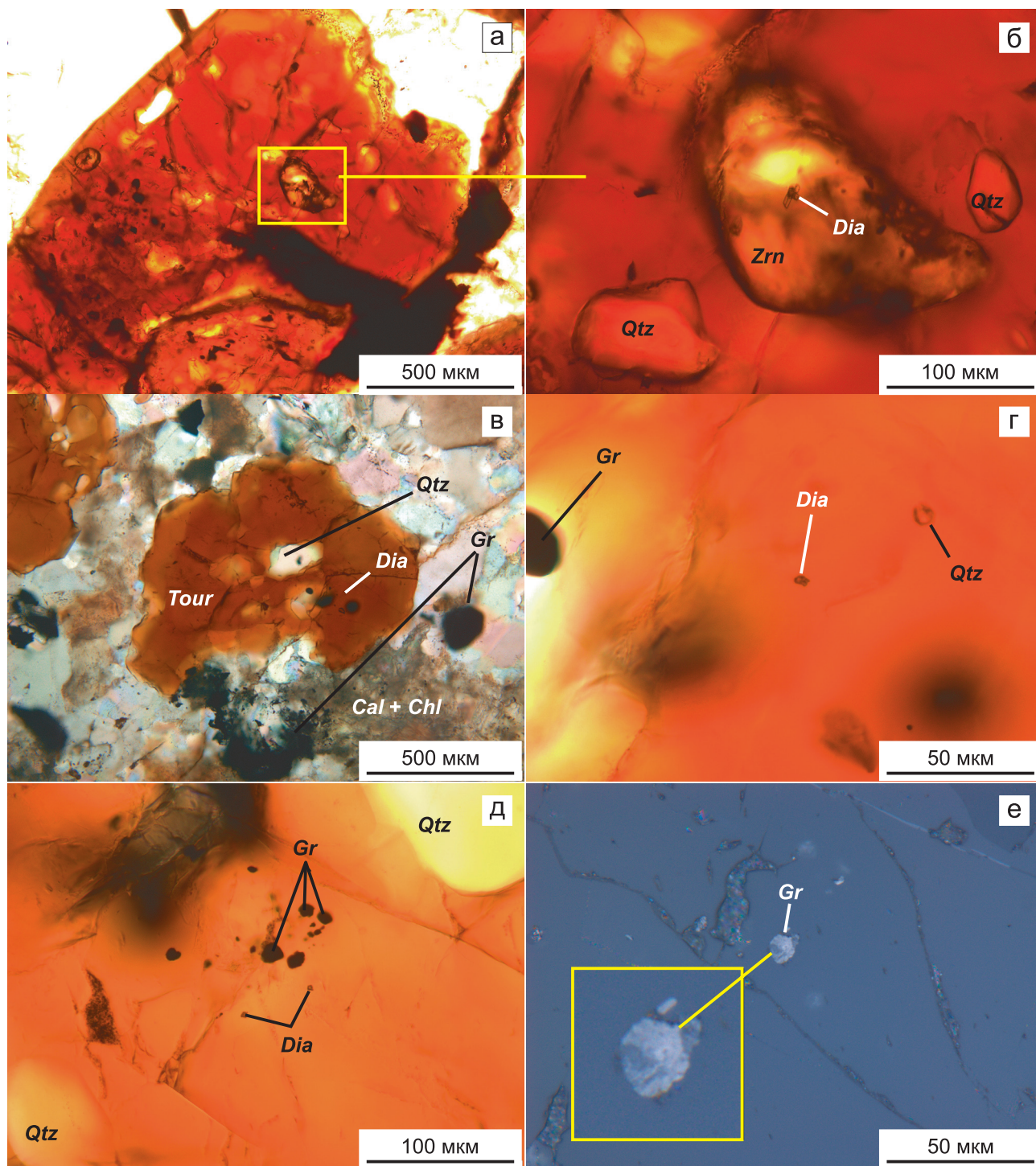
а – maruyamaite-bearing (potassium-rich tourmaline) sample G278; б – dravite-bearing (low-potassium tourmaline) sample KK3-2017.



**Рис. 2.** Фото шлифа образца турмалиносодержащего образца G270-2018 (а) с алмазами в матрице (б) и включения в турмалине в проходящем и отраженном свете (в, г).

**Fig. 2.** Photo of the thin section of a tourmaline-bearing sample G270-2018 (a) with diamonds in the matrix (б) and an inclusion in tourmaline in transmitted and reflected light (в, г).





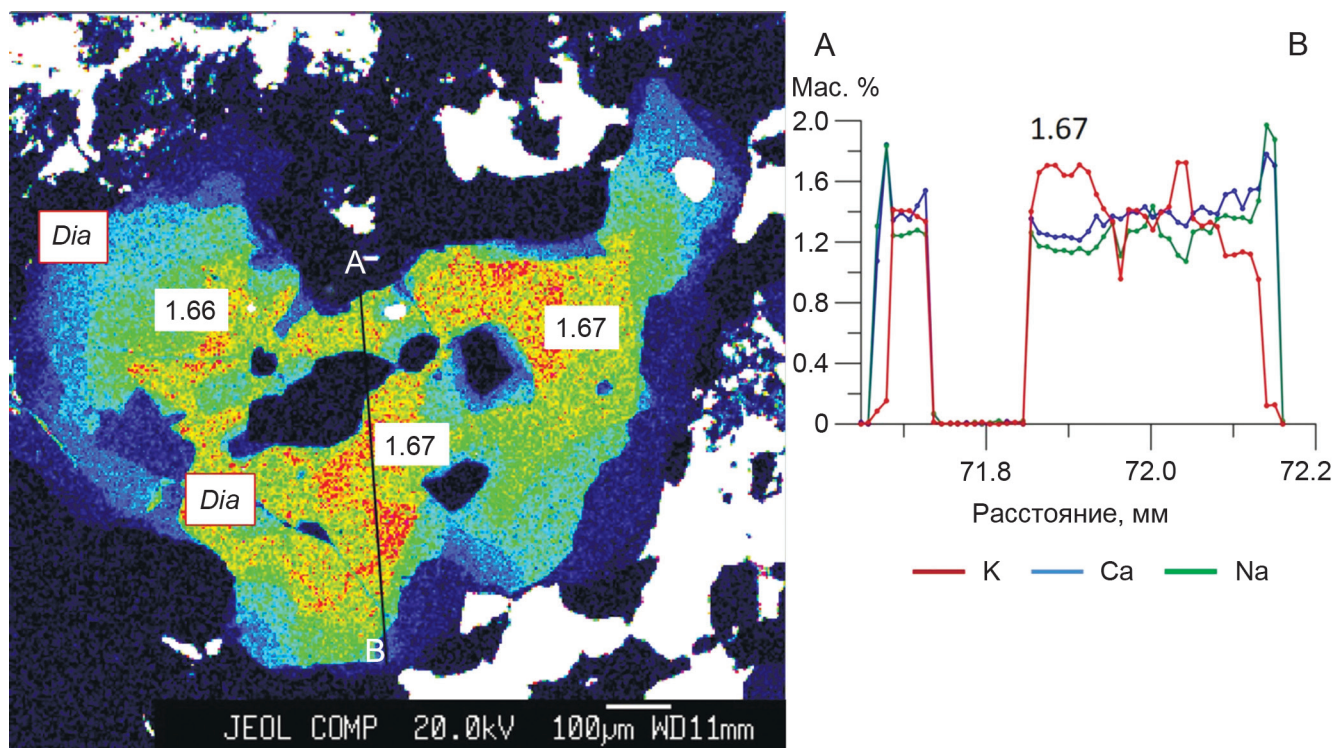
**Рис. 3.** Микрофотографии твердофазных включений в турмалине.

а, б – включения циркона, который, в свою очередь, содержит включения алмаза, в дравите, образец КК3-2017; в–е – включения кварца, алмаза и графита в одной ростовой зоне калийсодержащего турмалина, образец G278. Некоторые зерна графита (е) представлены мелкозернистым поликристаллическим агрегатом, как правило, интерпретируемым в качестве псевдоморфоз графита по алмазу. Эти зерна значительно превосходят соседствующие с ними включения алмаза (д).

**Fig. 3.** Micrographs of solid-phase inclusions in tourmaline.

а, б – inclusions of zircon, which in turn contains diamond inclusions, in dravite, sample KK3-2017; в–е – inclusions of quartz, diamond, and graphite in one growth zone of potassium-bearing tourmaline, sample G278. Some grains of graphite (е) are represented by fine-grained polycrystalline aggregates, which are usually interpreted as graphite pseudomorphs after diamond. These grains are much larger than the adjacent diamond inclusions (д).





**Рис. 4.** Карта распределения калия и профиль по разрезу А–В в кристалле алмазсодержащего турмалина.

Оптические фото представлены на рис. 3. Области, в которых диагностированы алмазы методами КР-спектроскопии, отмечены на карте белыми прямоугольниками с надписью dia.

**Fig. 4.** The distribution map of potassium and the profile along the section A–B in a crystal of diamond-bearing tourmaline.

Optical photos are shown in Fig. 3. Areas in which diamonds were identified by Raman spectroscopy are marked on the map with white rectangles labeled dia.

зерен до 1 мм между порфиробластами турмалина. К-полевой шпат является почти чистым ортоклазом. Графит является одним из наиболее широко распространенных акцессорных минералов матрикса, а также встречается в виде включений в минералах. В матриксе графит в основном имеет пластинчатую форму и его кристаллы могут достигать 0.5 мм. Нередко ему сопутствуют пумпеллиит и/или хлорит.

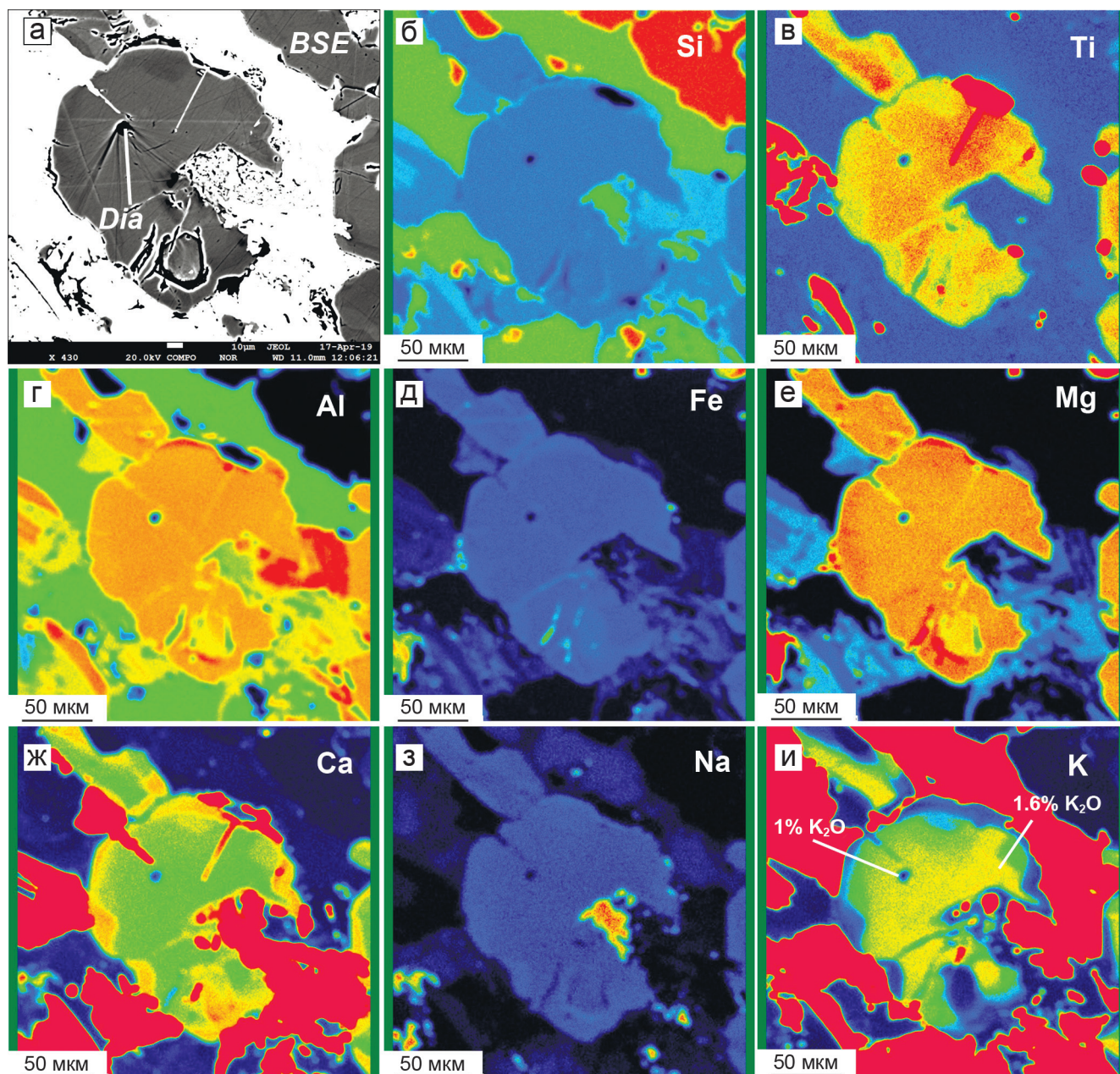
#### Включения полиморфных модификаций углерода

Поскольку именно включения кристаллов алмаза использовались в качестве главного доказательства высокобарической природы маруямита, то основное внимание было уделено поиску и идентификации включений алмаза в турмалине. Алмаз различных морфологических типов диагностирован нами в кристаллах турмалина (см. рис. 2, 3), это противоречит ранее сделанным наблюдениям (Shatsky et al., 1995; Korsakov et al., 2002), что

морфологические типы кристаллов алмаза коррелируют с составом пород. Проведенные нами исследования позволили выявить значительное количество включений кристаллов алмаза в турмалинах с содержанием  $K_2O \approx 1.6$  мас. % (см. рис. 3, 4), кристаллизация которых, согласно модели (Shimizu, Ogasawara, 2013), должна была происходить уже вне поля стабильности алмаза. В нескольких кристаллах содержание  $K_2O$  в алмазсодержащих зонах не превосходило 1 мас. % (см. рис. 2, 5). Несмотря на тщательные поиски, нами не было диагностировано ни одного кристалла алмаза в кристаллах турмалина с максимальным содержанием  $K_2O$ . Вместе с тем включения кристаллов алмаза были диагностированы в зернах турмалина шерл-увитового ряда гранат-клинопироксеновых пород (Корсаков и др., 2023а). Следует отметить, что содержание калия в этих кристаллах турмалина не превосходит 0.1 мас. %  $K_2O$  (Корсаков и др., 2023а, стр. 4, табл.).

Следует отметить, что наряду с включениями алмаза в этих кристаллах диагностированы вклю-





**Рис. 5.** Карты распределения главных элементов в кристалле турмалина с включением алмаза (см. рис. 2в, г).

Включение алмаза диагностировано в зоне турмалина, в которой содержание  $K_2O$  не превышает 1 мас. %.

**Fig. 5.** Distribution maps of the major elements in a tourmaline crystal with diamond inclusion (see Fig. 2в, г).

The inclusion of diamond occur within the tourmaline zone, in which the  $K_2O$  content does not exceed 1 wt %.

чения графита в виде как идиоморфных чешуек, так и поликристаллических агрегатов (см. рис. 3), обычно интерпретируемых как продукт частичной графитизации алмаза (Dobrzhinetskaya et al., 1994; Massonne et al., 1998). Проведенные нами экспериментальные исследования (Korsakov et al., 2015) графитизации алмаза в “сухой” и “мокрой” системах указывают на то, что даже частичная графитизация кристаллов алмаза маловероятна при  $P$ - $T$  параметрах, отвечающих регрессивной ветви  $PT$ -тренда экзгумации пород Кокчетавского массива. Таким образом, наши данные не согласуются с ранее полученными данными (Shimizu, Ogasawara, 2005, 2013): ни графит, ни алмаз не могут быть использованы для реконструкции  $P$ - $T$  параметров кристаллизации турмалина.

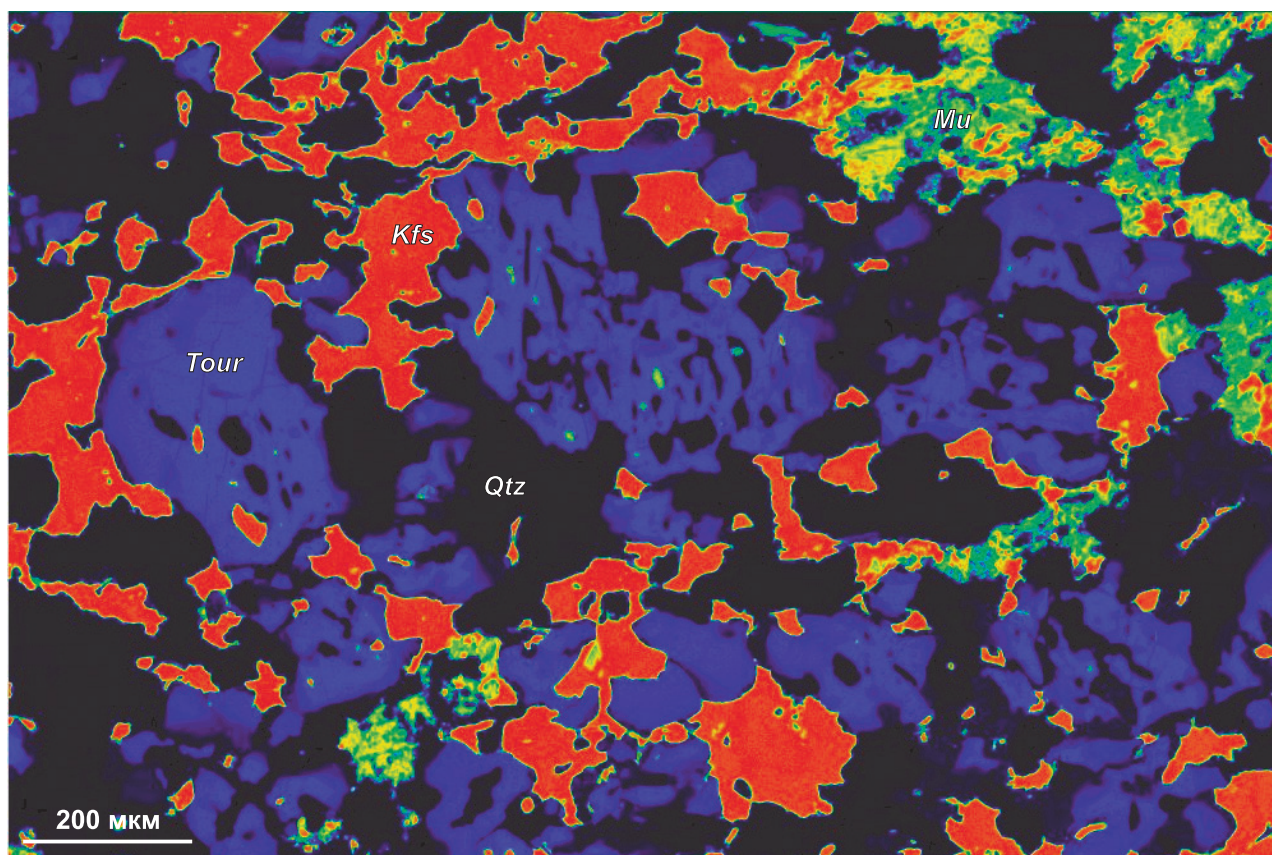
танизация кристаллов алмаза маловероятна при  $P$ - $T$  параметрах, отвечающих регрессивной ветви  $PT$ -тренда экзгумации пород Кокчетавского массива. Таким образом, наши данные не согласуются с ранее полученными данными (Shimizu, Ogasawara, 2005, 2013): ни графит, ни алмаз не могут быть использованы для реконструкции  $P$ - $T$  параметров кристаллизации турмалина.



### Включения КПШ

В пределах Кокчетавского массива  $KAlSi_3O_8$  идентифицирован в виде различных фаз (КПШ, кокчетавит), включая К-кимрит стабильный при давлении в интервале 2–6 ГПа (Seki, Kennedy, 1964; Hwang et al., 2004). Экспериментальные исследования (Hermann, Green, 2001) показали, что КПШ стабилен лишь в “сухой” системе, тогда как в присутствии водного флюида он превращается в К-кимрит при 600°C и давлении 2 ГПа (Seki, Kennedy, 1964). Находки санидина известны в ксенолитах коэзит-содержащих эклогитов из кимберлитовой трубки “Роберт Викторс”, но их появление и сохранность связывают с “сухостью” системы (Smyth, Nutton, 1977; Schulze, Helmstaedt, 1988). Тем не менее в “сухой” системе образование турмалина невозможно. Таким образом, эти два минерала явля-

ются антагонистами в области высоких температур и давлений, но прекрасно сосуществуют в пегматитах, которые формировались в гипабиссальных условиях. В одном из исследованных нами образцов включения КПШ диагностированы в ядерных зонах турмалина с максимальным содержанием  $K_2O = 2.7$  мас. % и являются маруямаитом (рис. 6). Если предположить, что исходно включения КПШ в маруямаите были представлены К-кимритом, то следовало бы ожидать обнаружения продуктов дегидратации К-кимрита, которые не наблюдаются в этом образце, а следовательно, формирование ассоциации КПШ + маруямаит на пике метаморфизма 6 ГПа и 1000°C противоречит имеющимся экспериментальным данным. Наиболее вероятным, по нашим представлениям, в данном случае является кристаллизация КПШ и маруямаита при давлении менее 2 ГПа и 700°C (рис. 7).



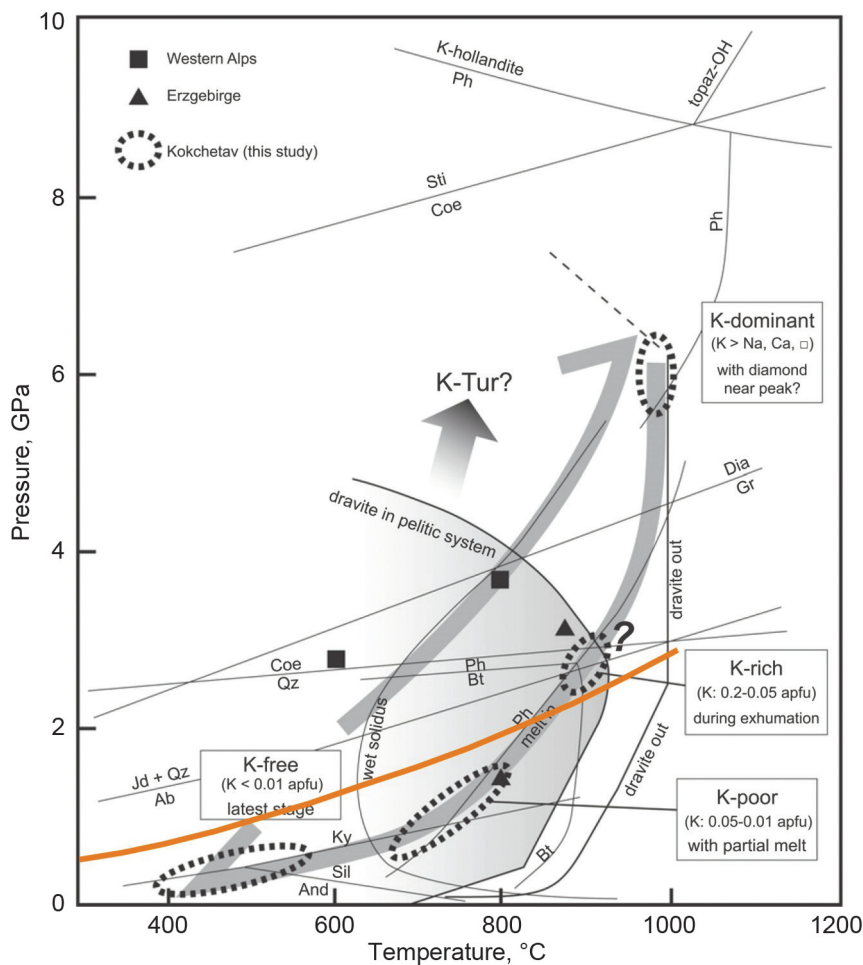
**Рис. 6.** Карта распределения калия в минералах маруямайтсодержащего образца.

Содержание  $K_2O$  в турмалине (ярко-синий цвет) составляет 2.7 мас. %, темно-синяя кайма – 0.3 мас. %, хлоритизированном мусковите (от зеленого до оранжевого) – до 9 мас. %, калиевом полевом шпате (алый) до 16 мас. %. Черные области на карте соответствуют кварцу. Следует отметить наличие большого количества включений кварца и калиевого полевого шпата в наиболее богатых калиевых зонах турмалина.

**Fig. 6.** Map of potassium distribution in minerals of a maruyamaite-bearing sample.

The content of  $K_2O$  in tourmaline (bright blue) is 2.7 wt %, dark blue border – 0.3 wt %, chloritized muscovite (from green to orange) – up to 9 wt %, potassium feldspar (red-orange) – up to 16 wt %. The black areas on the map correspond to quartz. It should be noted the presence of a large number of inclusions of quartz and potassium feldspar in the K-rich zones of tourmaline.





**Рис. 7.** *P-T* диаграмма эволюции метаморфической истории в турмалинсодержащих породах (Shimizu, Ogasawara, 2013).

Оранжевая линия ограничивает область захвата включений кварца турмалином, в которых бы не фиксировалось значимое смещение основных пиков кварца в КР-спектре. Ниже этой линии начинается область, в которой возможно появление всей наблюдаемой ассоциации маруямайт–калиевый полево шпат–кварц, тогда как алмаз и графит являются реликтовыми фазами.

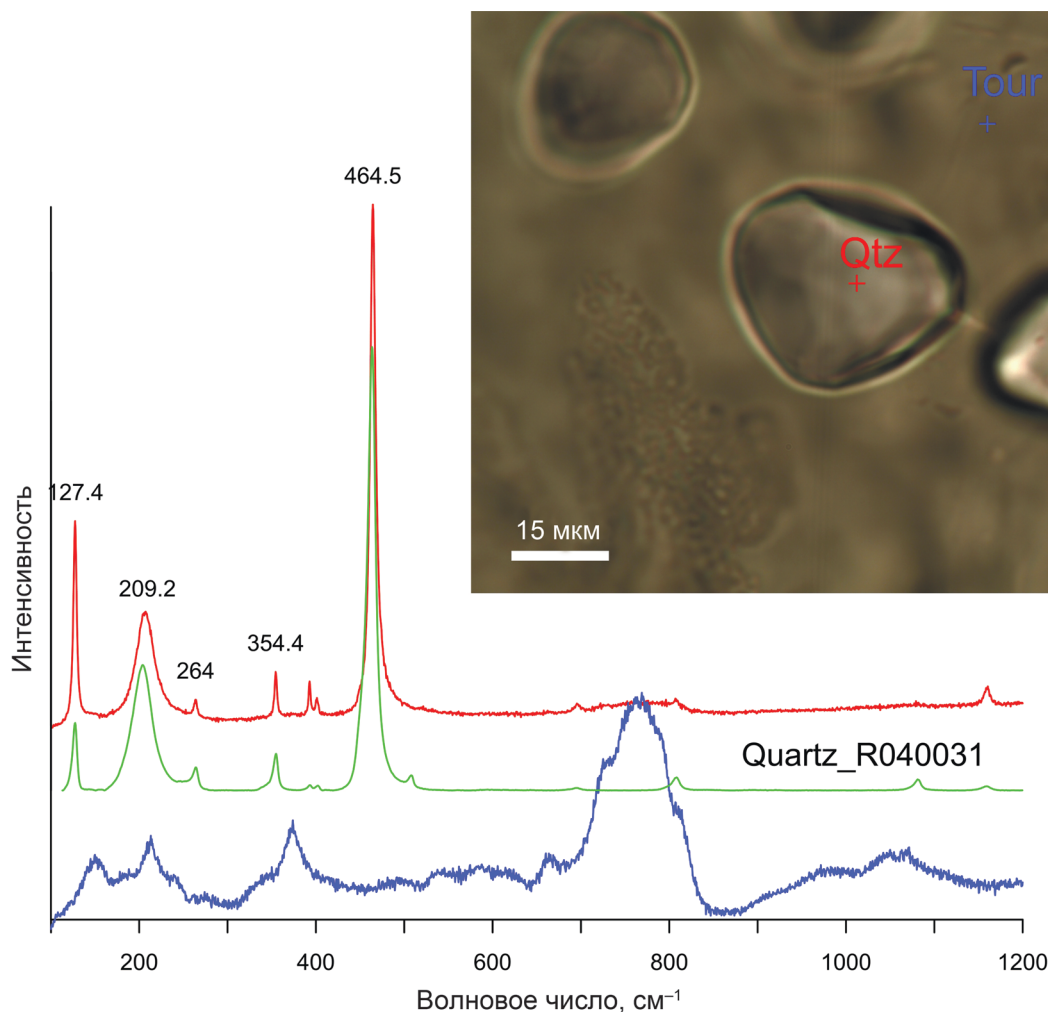
**Fig. 7.** *P-T* diagram of the evolution of metamorphic history in tourmaline-bearing rocks (Shimizu, Ogasawara 2013).

The orange line limits the region of capture of quartz inclusions by tourmaline, in which insignificant shift of the main quartz peaks in the Raman spectrum would be expected. Below this line, a region begins in which the entire observed association of maruyamaite–potassium feldspar–quartz can appear, while diamond and graphite are relict phases.

### Включения $\text{SiO}_2$

Включения  $\text{SiO}_2$  в турмалине являются самыми распространенными (см. рис. 3). Однако их генезис остается неясным. Были ли эти включения изначально захвачены в виде кварца или исходно они представляли собой включения коэсита? Минералого-петрографические исследования многочисленных включений кварца в турмалине с различным содержанием калия не выявили ни реликтов коэсита, ни палисадных текстур, характерных для полных или частичных псевдоморфоз кварца по коэситу (Chopin, 1984; Smith, 1984; Chopin,

Sobolev, 1995). Отсутствие облачного погасания и радиальных трещин вокруг этих включений является еще одним аргументом в пользу их захвата в виде монокристаллических включений кварца. Следует отметить, что в алмазоносных породах массива Рудные Горы включения коэсита были диагностированы как оптически, так и с помощью методов КР-спектроскопии, но концентрации калия в этих кристаллах турмалина оказались близки к пределам обнаружения (Marschall et al., 2009). КР-спектроскопическое изучение нескрытых включений кварца не выявило существенных смещений его основных пиков (рис. 8), что указыва-



**Рис. 8.** Фотография включений кварца в маруямаите и КР-спектры, отвечающие данным минералам.

Кварц обозначен красным, маруямаит – синим. Измеренные значения положения пиков кварца (подписаны на рисунке) свидетельствуют о ничтожно малых величинах остаточных напряжений в этих включениях в сравнении со спектром кварца Quartz\_R040031 (зеленый) из базы данных (<https://ruff.info/Quartz/R050125>).

**Fig. 8.** Photograph of quartz inclusions in maruyamaite and Raman spectra corresponding to these minerals.

Quartz – in red, maruyamaite – in blue. The measured positions of the quartz peaks (signed in the figure) indicate negligible residual stresses in these inclusions, in comparison with quartz spectrum Quartz\_R040031 (green) from Ruff database (<https://ruff.info/Quartz/R050125>).

ет на незначительные остаточные напряжения, а следовательно, невысокие давления в момент захвата этих включений. Расчет упругих равновесий и оценка условий захвата включений для пары кварц – турмалин, выполненные по модели (Angel et al., 2014), указывают, что давление в момент захвата не превосходило 2 ГПа (см. рис. 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования твердофазных включений в кристаллах турмалина из алмазонасных пород Кумды-Кольского месторождения позволяют сделать следующие выводы.

Низкобарические фазы – кварц и графит – существуют в пределах одной ростовой зоны кристаллов турмалина с кристаллами алмаза и, очевидно, не могут рассматриваться в качестве равновесных минеральных ассоциаций.

Включения кварца являются монокристаллическими и не несут каких-либо признаков того, что изначально это были включения коэсита.

Отсутствие значимых смещений пиков кварца в КР-спектрах указывает на то, что захват включений происходил при низких давлениях. Проведенные нами расчеты, основанные на упругом равновесии включение – минерал-хозяин, позволяют оценить давление <2 ГПа в момент захвата этих включений.



Находки включений КПШ в маруямаите также свидетельствуют в пользу формирования этой ассоциации на регрессивном этапе при давлении <2 ГПа.

Кристаллизация калийсодержащих кристаллов турмалина, включая маруямаит, происходила в поле стабильности кварца и КПШ, а включения алмаза являются реликтами ранее существовавших высокобарических ассоциаций, практически полностью уничтоженных поздними метасоматическими преобразованиями. Следовательно, кристаллы калийсодержащего турмалина не могут рассматриваться в качестве минерала-индикатора сверхвысоких давлений. Вероятнее всего, особенности химического состава флюида служат главным фактором, контролирующим появление этого необычного по составу турмалина (Berryman et al., 2015).

### Благодарности

Авторы признательны анонимным рецензентам за комментарии и замечания, которые позволили улучшить статью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Добрецов Н.Л., Буслов М.М., Жимулев Ф.И., Травин А.В., Заячковский А.А. (2006) Венд-раннеордовикская геодинамическая эволюция и модель эксгумации пород сверхвысоких и высоких давлений Кокчетавской субдукционно-коллизийной зоны. *Геология и геофизика*, **47**(4), 428-444.
- Жимулев Ф.И., Полтаранина М.А., Корсаков А.В., Буслов М.М., Друзяка Н.В., Травин А.В. (2010) Структурное положение и петрология эклогитов позднекембрийско-раннеордовикской северо-кокчетавской тектонической зоны (Северный Казахстан). *Геология и геофизика*, **51**(2), 240-256.
- Корсаков А.В., Михайленко Д.С., Чжан Л., Шу Ю. (2023а) Включения кристаллов алмаза в турмалине шерл-увитового ряда: проблемы генезиса. *Зап. Горного ин-та*, **261**, 1-9. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.18>
- Корсаков А.В., Травин А.В., Юдин Д.С., Маршал Х.Р. (2009) Турмалин как  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  геохронометр на примере метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан). *Докл. РАН*, **424**, 531-533.
- Корсаков А.В., Шацкий В.С., Соболев Н.В. (1998) Первая находка коэсита в эклогитах Кокчетавского массива. *Докл. РАН*, **360**, 77-81.
- Корсаков А.В., Юдин Д.С., Мусияченко К.А., Демин С.П. (2023б)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирование маруямаита (калийсодержащего турмалина) из алмазоносных пород Кокчетавского массива. *Геодинамика и тектонофизика*, **14**(3). <https://doi.org/10.5800/GT-2023-14-3-0699>
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. (2015) Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? *Геология и геофизика*, **56**(8), 1473-1482.
- Лаврова Л.Д., Печников В.А., Петрова М.А., Заячковский А.А. (1996) Геология Барчинской алмазоносной площади. *Отчет геология*, (12), 20-27.
- Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. (1999) Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный мир, 221 с.
- Летников Ф.А. (1983) Образование алмазов в глубинных тектонических зонах. *Докл. АН СССР*, **271**, 433-435.
- Мусияченко К.А., Корсаков А.В., Летников Ф.А. (2021) Новое проявление маруямаита. *Докл. РАН*, **498**, 58-65.
- Розен О.М., Зорин Ю.М., Заячковский А.А. (1972) Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива. *Докл. АН СССР*, **203**, 674-676.
- Сафонов О.Г. (2007) Модели эволюции глубинных щелочных жидкостей. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 403 с.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С. (1987) Включения минералов углерода в гранатах метаморфических пород. *Геология и геофизика*, **28**(7), 77-80.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В. (1991) Включение коэсита в цирконе алмазосодержащих гнейсов Кокчетавского массива – первая находка коэсита в метаморфических породах на территории СССР. *Докл. АН СССР*, **321**, 184-188.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В. (1994) Циркон высокобарических метаморфических пород складчатых областей как уникальный контейнер включений алмаза, коэсита и сосуществующих минералов. *Докл. РАН*, **334**, 488-492.
- Angel R.J., Mazzucchelli M.L., Alvaro M., Nimis P., Nestola F. (2014) Geobarometry from host-inclusion systems: The role of elastic relaxation. *Amer. Miner.*, **99**, 2146-2149.
- Berryman E.J., Wunder B., Wirth R., Rhede D., Schettler G., Franz G., Heinrich W. (2015) An experimental study on K and Na incorporation in dravitic tourmaline and insight into the origin of diamondiferous tourmaline from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **169**, 28. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1116-9>
- Berryman E., Wunder B., Rhede D. (2014) Synthesis of K-dominant tourmaline. *Amer. Miner.*, **99**, 539-542.
- Borghini A., Ferrero S., O'Brien P.J., Laurent O., Günter C., Ziemann M.A. (2020) Cryptic metasomatic agent measured in situ in Variscan mantle rocks: Melt inclusions in garnet of eclogite, Granulitgebirge, Germany. *Metamorphic Geol.*, **38**, 207-234.
- Chopin C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 107-118.
- Chopin C., Soboлев N.V. (1995) Principal mineralogical indicators of UHP in crustal rocks. *Ultrahigh Pressure Metamorphism*. (Ed. by R.G. Coleman, X. Wang). Cambridge: Cambridge University Press, 96-131.
- Dobretsov N.L., Soboлев N.V., Shatsky V.S., Coleman R.G., Ernst W.G. (1995) Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses of the Kokchetav complex, Northern Kazakhstan – the geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within Phanerozoic foldbelt. *Island Arc*, **4**, 267-279.
- Dobrzhinetskaya L.F., Braun T.V., Sheshkel G.G., Podkuiiko Y.A. (1994) Geology and structure of diamond-bearing rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Tecto-*

- nophysics*, **233**, 293-313.
- Ferrero S., Angel R.J. (2018) Micropetrology: Are Inclusions Grains of Truth? *J. Petrol.*, **59**, 1671-1700.
- Ferrero S., Bartoli O., Cesare B., Salvioli-Mariani E., Acosta-Vigil A., Cavallo A., Groppo C., Battiston S. (2012) Microstructures of melt inclusions in anatectic metasedimentary rocks. *J. Metamorphic Geol.*, **30**, 303-322.
- Ferrero S., Ziemann M.A., Angel R.J., O'Brien P.J., Wunder B. (2015) Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica-Snieznik Dome (Bohemian Massif): not evidence for ultrahigh-pressure conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **171**, 3.
- Hermann J., Green D.H. (2001) Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **188**, 149-186.
- Hwang S.-L., Yui T.-F., Chu H.-T., Shen P., Liou J.-G., Sobolev N.V. (2013) Oriented kokchetavite compound rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks. *J. Asian Earth Sci.*, **63**, 56-69.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.-G., Sobolev N.V. (2009) Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan. *Europ. J. Miner.*, **21**, 1325-1334.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.-G., Sobolev N.V., Shatsky V.S. (2005) Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **231**, 295-306.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.-G., Sobolev N.V., Zhang R.-Y., Shatsky V.S., Zayachkovsky A.A. (2004) Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **148**, 380-389.
- Kanzaki M., Xue X., Amalberti J., Zhang Q. (2012) Raman and NMR spectroscopic characterization of high-pressure K-cymrite ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and its anhydrous form (kokchetavite). *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 114-119.
- Korsakov A.V., Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **241**, 104-118.
- Korsakov A.V., Rezvukhina O.V., Rezvukhin D.I., Greshnyakov E.D., Shur V.Y. (2020) Dumortierite and tourmaline from the Barchi-Kol diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav massif): A Raman spectroscopic study and petrological implications. *J. Raman Spectroscopy*, **51**, 1839-1848.
- Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachkovsky A.A. (2002) Garnet-biotite-clinzoisite gneisses: a new type of diamondiferous metamorphic rocks of the Kokchetav massif. *Europ. J. Miner.*, **14**, 915-929.
- Korsakov A.V., Theunissen K., Smirnova L.V. (2004) Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultrahigh-pressure metamorphic conditions. *Terra Nova*, **16**, 146-151.
- Korsakov A.V., Zhimulev E.I., Mikhailenko D.S., Demin S.P., Kozmenko O.A. (2015) Graphite pseudomorphs after diamonds: An experimental study of graphite morphology and the role of  $\text{H}_2\text{O}$  in the graphitisation process. *Lithos*, **236-237**, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.08.012>
- Lussier A., Ball N.A., Hawthorne F.C., Henry D.J., Shimizu R., Ogasawara Y., Ota T. (2016) Maruyamaite,  $\text{K}(\text{MgAl}_2)(\text{Al}_5\text{Mg})\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ , a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Description and crystal structure. *Amer. Miner.*, **101**, 355-361.
- Marschall H.R., Korsakov A.V., Luvizotto G.L., Nasdala L., Ludwig T. (2009) On the occurrence and boron isotopic composition of tourmaline in (ultra)high-pressure metamorphic rocks. *J. Geol. Soc., London*, **166**, 811-823.
- Massonne H.-J., Bernhardt H.-J., Dettmar D., Kessler E., Medenbach O., Westphal T. (1998) Simple identification and quantification of microdiamonds in rock thin-sections. *Europ. J. Miner.*, **10**, 497-504.
- Mikhno A.O., Korsakov A.V. (2013)  $\text{K}_2\text{O}$  prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system. *Gondwana Res.*, **23**, 920-930.
- Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. (2013) Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging. *Europ. J. Miner.*, **25**, 807-816.
- Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Shimizu R., Zelenovskiy P.S., Shur V.Y. (2020). New insights on Raman spectrum of K-bearing tourmaline. *J. Raman Spectroscopy*, **51**, 1415-1424.
- Ogasawara Y., Fukasawa K., Maruyama S. (2002) Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Amer. Miner.*, **87**, 454-461.
- Ota T., Kobayashi K., Kunihiro T., Nakamura E. (2008) Boron cycling by subducted lithosphere; insights from diamondiferous tourmaline from the Kokchetav ultrahigh-pressure metamorphic belt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 3531-3541.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M.B. (2002) Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review. *Lithos*, **60**, 89-111.
- Perchuk L.L., Yapaskurt V.O. (1998) Mantle-derived ultrapotassic liquids. *Geol. Geophys.*, **39**(12), 1756-1765.
- Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Sokol A.G., Korsakov A.V., Seryotkin Y.V., Glazyrin K.V., Musiyachenko K. (2021) Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction. *Amer. Miner.*, **106**, 404-409.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Y.A., Bindi L. (2005) Phase relations in the  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$  join at 6 and 3.5 GPa as a model for formation of some potassium-bearing deep-seated mineral assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **149**, 316-337.
- Schulze D.J., Helmstaedt H. (1988) Coesite-Sanidine Eclogites from Kimberlite: Products of Mantle Fractionation or Subduction? *J. Geol.*, **96**, 435-443.
- Seki Y., Kennedy G.C. (1964) The breakdown of potassium feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  at high temperatures and high pressures. *Amer. Miner.*, **49**, 1688-1706.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. (1995) Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (northern Kazakhstan). *Ultra-High Pressure Metamorphism*. Cambridge: Cambridge University Press, 427-455.
- Shimizu R., Ogasawara Y. (2005) K-Tourmaline in diamond-bearing rock from Kokchetav. *Mitteilungen der*



- Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, **150**.
- Shimizu R., Ogasawara Y. (2013) Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. *J. Asian Earth Sci.*, **63**, 39-55.
- Smith D.C. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, **310**, 641-644.
- Smyth J.R., Hatton C.J. (1977) A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 284-290.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S. (1990) Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*, **343**, 742-746.
- Theunissen K., Dobretsov N.L., Korsakov A., Travin A., Shatsky V.S., Smirnova L., Boven A. (2000) Two contrasting petroctectonic domains in the Kokchetav megamelange (north Kazakhstan): difference in exhumation mechanisms of ultrahigh-pressure crustal rocks, or a result of subsequent deformation? *Island Arc*, **9**, 284-303.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chem. Geol.*, **363**, 114-124.
- ### REFERENCES
- Angel R.J., Mazzucchelli M.L., Alvaro M., Nimis P., Nestola F. (2014) Geobarometry from host-inclusion systems: The role of elastic relaxation. *Amer. Miner.*, **99**, 2146-2149.
- Berryman E.J., Wunder B., Wirth R., Rhede D., Schettler G., Franz G., Heinrich W. (2015) An experimental study on K and Na incorporation in dravitic tourmaline and insight into the origin of diamondiferous tourmaline from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **169**, 28. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1116-9>
- Berryman E., Wunder B., Rhede D. (2014) Synthesis of K-dominant tourmaline. *Amer. Miner.*, **99**, 539-542.
- Borghini A., Ferrero S., O'Brien P.J., Laurent O., Günter C., Ziemann M.A. (2020) Cryptic metasomatic agent measured in situ in Variscan mantle rocks: Melt inclusions in garnet of eclogite, Granulitgebirge, Germany. *Metamorphic Geol.*, **38**, 207-234.
- Chopin C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 107-118.
- Chopin C., Sobolev N.V. (1995) Principal mineralogic indicators of UHP in crustal rocks. *Ultrahigh Pressure Metamorphism*. (Ed. by R.G. Coleman, X. Wang). Cambridge, Cambridge University Press, 96-131.
- Dobretsov N.L., Buslov M.M., Zhimulev F.I., Travin A.V., Zayachkovsky A.A. (2006) Vendian-Early Ordovician geodynamic evolution and model for exhumation of ultrahigh- and high-pressure rocks from the Kokchetav subduction-collision zone (Northern Kazakhstan). *Russian Geol. Geophys.*, **47**(4), 424-440 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **47**(4), 428-444).
- Dobretsov N.L., Sobolev N.V., Shatsky V.S., Coleman R.G., Ernst W.G. (1995) Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses of the Kokchetav complex, Northern Kazakhstan – the geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within Phanerozoic foldbelt. *Island Arc*, **4**, 267-279.
- Dobrzhinetskaya L.F., Braun T.V., Sheshkel G.G., Podkuiiko Y.A. (1994) Geology and structure of diamond-bearing rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Tectonophysics*, **233**, 293-313.
- Ferrero S., Angel R.J. (2018) Micropetrology: Are Inclusions Grains of Truth? *J. Petrol.*, **59**, 1671-1700.
- Ferrero S., Bartoli O., Cesare B., Salvio-Mariani E., Acosta-Vigil A., Cavallo A., Groppo C., Battiston S. (2012) Microstructures of melt inclusions in anatectic metasedimentary rocks. *J. Metamorphic Geol.*, **30**, 303-322.
- Ferrero S., Ziemann M.A., Angel R.J., O'Brien P.J., Wunder B. (2015) Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica-Snieznik Dome (Bohemian Massif): not evidence for ultrahigh-pressure conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **171**, 3.
- Hermann J., Green D.H. (2001) Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **188**, 149-186.
- Hwang S.L., Yui T.F., Chu H.T., Shen P., Liou J.G., Sobolev N.V. (2013) Oriented kokchetavite compound rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks. *J. Asian Earth Sci.*, **63**, 56-69.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.G., Sobolev N.V. (2009) Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan. *Europ. J. Miner.*, **21**, 1325-1334.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.G., Sobolev N.V., Shatsky V.S. (2005) Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **231**, 295-306.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F., Liou J.G., Sobolev N.V., Zhang R.-Y., Shatsky V.S., Zayachkovsky A.A. (2004) Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **148**, 380-389.
- Kanzaki M., Xue X., Amalberti J., Zhang Q. (2012) Raman and NMR spectroscopic characterization of high-pressure K-cymrite ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and its anhydrous form (kokchetavite). *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 114-119.
- Korsakov A.V., Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **241**, 104-118.
- Korsakov A.V., Mikhailenko D.S., Zhang L., Xu Y.-G. (2023a) Inclusions of diamond crystals in the tourmaline of the schorl-uvite series: problems of genesis. *J. Mining In-te*, **261**, 1-9 (translated from *Zapiski Gornogo instituta*, **261**, 1-9). <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.18>
- Korsakov A.V., Rezvukhina O.V., Rezvukhin D.I., Greshnyakov E.D., Shur V.Y. (2020) Dumortierite and tourmaline from the Barchi-Kol diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav massif): A Raman spectroscopic study and petrological implications. *J. Raman Spectroscopy*, **51**, 1839-1848.
- Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V. (1998) The first finding of coesite in eclogites of the Kokchetav massif. *Dokl. RAN*, **360**, 77-81. (In Russ.)
- Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachkovsky A.A. (2002) Garnet-biotite-clinozoisite gneisses: a new type of diamondiferous metamorphic rocks of the Kokchetav massif. *Europ. J. Miner.*, **14**, 915-929.

- Korsakov A.V., Theunissen K., Smirnova L.V. (2004) Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultrahigh-pressure metamorphic conditions. *Terra Nova*, **16**, 146-151.
- Korsakov A.V., Travin A.V., Yudin D.S., Marschall H.R. (2009) 40Ar/39Ar dating of tourmaline from metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Dokl. Earth Sci.*, **424**, 168-170 (translated from *Dokl. RAN*, **424**, 531-533).
- Korsakov A.V., Yudin D.S., Musiyachenko K.A., Demin S.P. (2023b) 40Ar/39Ar dating of maruyamaitite (K-dominant tourmaline) from diamond-bearing metamorphic rocks from the Kokchetav massif. *Geodynamics & Tectonophysics*, **14**(3). (In Russ.) <https://doi.org/10.5800/GT-2023-14-3-0699>
- Korsakov A.V., Zhimulev E.I., Mikhailenko D.S., Demin S.P., Kozmenko O.A. (2015) Graphite pseudomorphs after diamonds: An experimental study of graphite morphology and the role of H<sub>2</sub>O in the graphitisation process. *Lithos*, **236-237**, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.08.012>
- Lavrent'ev Yu.G., Karmanov N.S., Usova L.V. (2015) Electron probe microanalysis of minerals: Microanalyzer or scanning electron microscope? *Russ. Geol. Geophys.*, **56**, 1154-1161 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **56**, 1473-1482).
- Lavrova L.D., Pechnikov V.A., Petrova M.A., Zayachkovsky A.A. (1996) Geology of diamondiferous Barchi-Kol area. *Otech. Geologiya*, (12), 20-27. (In Russ.)
- Lavrova L.D., Pechnikov V.A., Pleshakov M.A., Nadajdina E.D., Shukolyukov Yu.A. (1999) A new genetic type of diamond deposit. Moscow, Nauch. mir Publ., 221 p. (In Russ.)
- Letnikov F.A. (1983) Formation of diamonds in deep-seated tectonic zones. *Dokl. AN SSSR*, **271**, 433-435. (In Russ.)
- Lussier A., Ball N.A., Hawthorne F.C., Henry D.J., Shimizu R., Ogasawara Y., Ota T. (2016) Maruyamaitite, K(MgAl<sub>2</sub>)(Al<sub>3</sub>Mg)Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(BO<sub>3</sub>(OH))<sub>3</sub>O, a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Description and crystal structure. *Amer. Miner.*, **101**, 355-361.
- Marschall H.R., Korsakov A.V., Luvizotto G.L., Nasdala L., Ludwig T. (2009) On the occurrence and boron isotopic composition of tourmaline in (ultra)high-pressure metamorphic rocks. *J. Geol. Soc., London*, **166**, 811-823.
- Massonne H.-J., Bernhardt H.-J., Dettmar D., Kessler E., Medenbach O., Westphal T. (1998) Simple identification and quantification of microdiamonds in rock thin-sections. *Europ. J. Miner.*, **10**, 497-504.
- Mikhno A.O., Korsakov A.V. (2013) K<sub>2</sub>O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system. *Gondwana Res.*, **23**, 920-930.
- Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. (2013) Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging. *Europ. J. Miner.*, **25**, 807-816.
- Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Letnikov F.A. (2021) A New Occurrence of Maruyamaitite. *Dokl. Earth Sci.*, **498**, 403-408 (translated from *Dokl. RAN*, **498**, 58-65).
- Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Shimizu R., Zelenovskiy P.S., Shur V.Y. (2020). New insights on Raman spectrum of K-bearing tourmaline. *J. Raman Spectroscopy*, **51**, 1415-1424.
- Ogasawara Y., Fukasawa K., Maruyama S. (2002) Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Amer. Miner.*, **87**, 454-461.
- Ota T., Kobayashi K., Kunihiro T., Nakamura E. (2008) Boron cycling by subducted lithosphere; insights from diamondiferous tourmaline from the Kokchetav ultrahigh-pressure metamorphic belt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 3531-3541.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M.B. (2002) Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review. *Lithos*, **60**, 89-111.
- Perchuk L.L., Yapaskurt V.O. (1998) Mantle-derived ultrapotassic liquids. *Geol. Geophys.*, **39**(12), 1756-1765.
- Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Sokol A.G., Korsakov A.V., Seryotkin Y.V., Glazyrin K.V., Musiyachenko K. (2021) Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction. *Amer. Miner.*, **106**, 404-409.
- Rozen O.M., Zorin Yu.M., Zayachkovsky A.A. (1972) A find of diamond linked with eclogites of the Precambrian Kokchetav massif. *Dokl. AN SSSR*, **203**, 674-676. (In Russ.)
- Safonov O.G. (2007) Models for the evolution of deep alkaline fluids. Doct. geol. and min. sci. diss. Moscow, 403 c.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Y.A., Bindi L. (2005) Phase relations in the CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> join at 6 and 3.5 GPa as a model for formation of some potassium-bearing deep-seated mineral assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **149**, 316-337.
- Schulze D.J., Helmstaedt H. (1988) Coesite-Sanidine Eclogites from Kimberlite: Products of Mantle Fractionation or Subduction? *J. Geol.*, **96**, 435-443.
- Seki Y., Kennedy G.C. (1964) The breakdown of potassium feldspar, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at high temperatures and high pressures. *Amer. Miner.*, **49**, 1688-1706.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. (1995) Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (northern Kazakhstan). *Ultra-High Pressure Metamorphism*. Cambridge, Cambridge University Press, 427-455.
- Shimizu R., Ogasawara Y. (2005) K-Tourmaline in diamond-bearing rock from Kokchetav. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **150**.
- Shimizu R., Ogasawara Y. (2013) Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. *J. Asian Earth Sci.*, **63**, 39-55.
- Smith D.C. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, **310**, 641-644.
- Smyth J.R., Hatton C.J. (1977) A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 284-290.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S. (1987) Carbon mineral inclusions in garnets of metamorphic rocks. *Geolog. Geofiz.*, **28**(7), 77-80. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Shatsky V.S. (1990) Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for

- diamond formation. *Nature*, **343**, 742-746.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S., Vavilov M.A., Goryainov S.V. (1991) Coesite inclusion in zircon of diamondiferous gneisses of the Kokchetav massif: the first finding of coesite in metamorphic rocks on the territory of the USSR. *Dokl. AN SSSR*, **321**, 184-188. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Shatsky V.S., Vavilov M.A., Goryainov S.V. (1994) Zircon of high-pressure metamorphic rocks from folded regions as a unique container of inclusions of diamond, coesite, and coexisting minerals. *Dokl. RAN*, **334**, 488-492. (In Russ.)
- Theunissen K., Dobretsov N.L., Korsakov A., Travin A., Shatsky V.S., Smirnova L., Boven A. (2000) Two contrasting petrotectonic domains in the Kokchetav melange (north Kazakhstan): difference in exhumation mechanisms of ultrahigh-pressure crustal rocks, or a result of subsequent deformation? *Island Arc*, **9**, 284-303.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chem. Geol.*, **363**, 114-124.
- Zhimulev F.I., Poltaranina M.A., Korsakov A.V., Buslov M.M., Druzyaka N.V., Travin A.V. (2010) Eclogites of the Late Cambrian–Early Ordovician North Kokchetav tectonic zone (northern Kazakhstan): structural position and petrology. *Russ. Geol. Geophys.*, **51**, 190-203 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **51**, 240-256).