

УДК 550.4: 552.46

## МЕТАН ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ КАРБОНАТНОГО РАСПЛАВА В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА

© 2023 г. А. О. Михно<sup>1,\*</sup>, Ю. Г. Виноградова<sup>2</sup>, С. В. Ращенко<sup>1</sup>, А. В. Корсаков<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН В.С. Шацким 09.11.2022 г.

Поступило 09.11.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принято к публикации 02.12.2022 г.

В настоящей работе были исследованы вторичные включения карбонатного расплава в гранатах и клинопироксенах карбонатно-силикатных пород сверхвысоких давлений. Вторичные карбонатные включения располагаются в залеченных трещинах, приуроченных к крупным (100 мкм – 3 мм) первичным карбонатным включениям в гранате. В некоторых случаях залеченные трещины образуют плоскости, которые секут как гранат, так и включения калийсодержащего клинопироксена в гранате. Высокое содержание  $K_2O$  (0.64 мас. %) в залеченных трещинах в клинопироксенах-включениях свидетельствует о том, что их образование и залечивание происходило на этапе сверхвысоких давлений. Интерпретация КР-спектров вторичных включений карбонатного расплава в гранате и клинопироксене позволила подтвердить присутствие следующих фаз: метан, графит, кальцит, доломит, мусковит и флогопит. Полученные данные позволяют впервые выделить стадию метаморфизма ультравысокобарических карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива, в ходе которой происходило накопление метана в карбонатном расплаве.

*Ключевые слова:* метан, частичное плавление, метакarbonate, субдукция, метаморфизм сверхвысоких давлений

DOI: 10.31857/S2686739722602563, EDN: THPABJ

Частичное плавление карбонатов в зоне субдукции может приводить к формированию карбонатных жидкостей (высокоплотных флюидов или расплавов), которые затем мигрируют и взаимодействуют с вышележащими коровыми и мантийными породами, значительно изменяя их состав. Согласно экспериментальным данным [1], образование карбонатных жидкостей при субдукции связано с присутствием щелочей и воды при  $PT$ -параметрах выше 800–900°C и 3–4 ГПа. Свидетельством плавления карбонатов в субдуцированных коровых породах явились карбонатные включения в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива [2, 3] с морфологическими признаками, соответствующими расплавному включениям. Было отмечено, что распределение следовых элементов в кальцитах включений отличается от такового в

кальцитах матрикса, на основе чего предполагалось, что карбонатные включения были захвачены как расплавные в условиях, близких к пику метаморфизма ( $P = 4.5–6$  ГПа,  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ ) ультравысокобарических пород Кокчетавского массива [3]. Однако экспериментальные исследования [4] продемонстрировали, что при  $P \geq 4$  ГПа и  $T = 800–1000^\circ\text{C}$  карбонатные включения в метаморфических породах могут претерпевать плавление с образованием карбонатного расплава после их захвата минералом-хозяином в качестве минеральных включений. Таким образом, в предыдущих исследованиях [2–4] было показано, что карбонатные включения в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива содержали карбонатный расплав в условиях, близких к пику метаморфизма, однако их генезис до сих пор является дискуссионным.

Исследования мелких (5–20 мкм) первичных флюидных кальцит-содержащих включений, а также включений, сложенных кальцитом с предполагаемой расплавной природой в породообразующих минералах ультравысокобарических карбонатно-силикатных пород Кокчетавского мас-

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

\*E-mail: mikhno@igm.nsc.ru

сива методом КР-картирования, не выявили присутствия в них метана [5–7].

В данной статье мы впервые демонстрируем присутствие метана во вторичных включениях карбонатного расплава, расположенных в залеченных трещинах в гранатах и калийсодержащих клинопироксенах ультравысокобарических карбонатно-силикатных породах Кокчетавского массива.

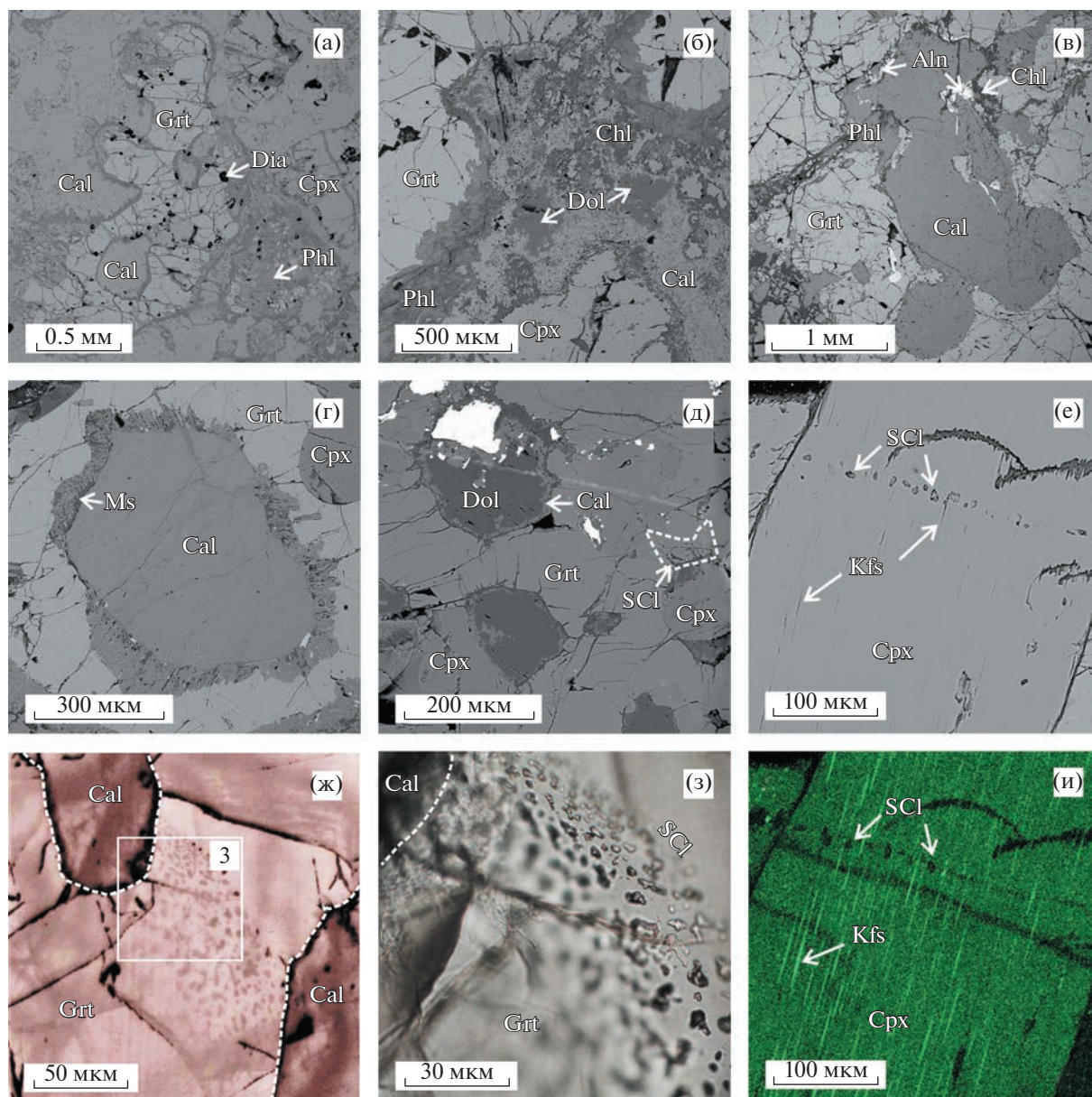
Кокчетавский массив представляет собой зону мегамеланжа, состоящую из блоков, субцирированных на глубины 150–200 км и сформировавшихся при различных температурах и давлениях [8]. Исследованные образцы карбонатно-силикатных пород (алмазоносные – N0, A8, неалмазоносные – Gak 101, EK) принадлежат Кумды-Кольскому блоку и были отобраны в отвалах разведочной штольни на берегу оз. Кумды-Коль [9]. Структуры пород неравномернозернистые от среднезернистых до гигантозернистых. Породы характеризуются полосчатой текстурой. Первичные ассоциации представлены гранатом (15–40%), клинопироксеном (15–30%), кальцитом (5–60%) и доломитом (3–30%). Размер порфиробластов граната и клинопироксена в образцах варьирует в пределах от 0.5 мм до 10 см и 4 мм соответственно. Среди аксессуарных минералов диагностированы алмаз, фенгит, апатит, алланит, титанит, рутил и циркон. Они встречаются в матриксе, а также образуют включения в порфиробластах граната и клинопироксена. Размер включений граната в клинопироксене варьирует от 3 до 200 мкм. Размер включений клинопироксена в гранате варьирует от 1 мкм до 3 мм. Вокруг гранатов часто находятся каймы замещения из силикатных минералов, таких как клиноцоизит, алланит, флогопит, роговая обманка, хлорит, мусковит и клинопироксен, которые в некоторых случаях образуют симплектиты.

Состав гранатов в исследованных образцах варьирует в широких пределах для разных образцов ( $\text{Alm}_{7-36}\text{Sps}_{0-6}\text{Py}_{11-53}\text{Grs}_{26-77}\text{Andr}_{0-9}$ ). Магнезальность  $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  гранатов варьирует от 0.13 до 0.64. Порфиробласты клинопироксена характеризуются зональным строением. Ядра порфиробластов содержат ламеллы калиевого полевого шпата, полифазные и флюидные включения, отсутствующие в краевых частях клинопироксена. Наличие ламелл свидетельствует о том, что исходный состав клинопироксена был обогащен  $\text{K}_2\text{O}$  [10]. Их образование происходило в результате распада твердых растворов при декомпрессии. В наиболее крупных включениях клинопироксена в гранате также диагностируются ламеллы калиевого полевого шпата. Примесь  $\text{K}_2\text{O}$  фиксируется как в ядрах порфиробластов клинопироксена, так и во включениях клинопироксена в гранате и достигает 0.75 мас. %. Экспе-

риментальные исследования [11] продемонстрировали, что кристаллизация клинопироксена с примесью калия в 0.5 мас. % происходит при давлениях выше 3.5 ГПа.

Карбонатные включения (рис. 1) были идентифицированы в порфиробластах граната и клинопироксена исследованных образцов. Включения характеризуются размером от 100 мкм до 3 мм и имеют неправильную или округлую форму (рис. 1 в–д), а также коронообразную кайму с минералом-хозяином. Включения сложены преимущественно карбонатными минералами (содержат  $\geq 75\%$  кальцита или доломита). В краевых частях включений наблюдаются силикатные фазы (до 25%), такие как алланит, флогопит, хлорит (вторичный по флогопиту), цоизит, амфибол, мусковит (рис. 1 в–д). Эксперименты [4] продемонстрировали плавление с образованием карбонатного расплава карбонатных включений в гранате с аналогичной минеральной ассоциацией при  $P \geq 4$  ГПа и  $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Таким образом, в условиях сверхвысоких давлений первичные карбонатные включения содержали расплав. Содержание FeO в кальцитах первичных включений в гранате достигает 1.71 мас. %. Алланит во включениях содержит редкие земли в количестве  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \sim 3.14$  мас. %,  $\text{La}_2\text{O}_3 \sim 1.21$  мас. %,  $\text{Pr}_2\text{O}_3 \sim 0.54$  мас. %,  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 1.59$  мас. % и  $\text{Fe}^{3+}$  до 0.34 ф.е.

К первичным карбонатным включениям приурочены вторичные включения, расположенные в плоскостях, представляющих залеченные трещины, которые секут зоны роста граната и включения калийсодержащего клинопироксена в гранате (рис. 1 д–и). Вторичные включения имеют неправильную форму и размер 3–10 мкм (рис. 1 д–и). В залеченных трещинах также наблюдаются тонкие и уплощенные включения, затронутые процессом расщуривания. КР-исследование вторичных включений продемонстрировало, что включения сложены твердыми фазами, а также отсутствие в них жидкой воды. Такие фазовые соотношения свидетельствуют в пользу того, что вторичные включения были захвачены в качестве расплава. Исследование вторичных включений методом сканирующей электронной микроскопии [5] и реконструкция по ним состава расплава подтвердили его преимущественно карбонатный состав (табл. 1). Интерпретация КР-спектров во вторичных включениях карбонатного расплава позволила выявить присутствие следующих фаз: графит (характерные линии при 1349–1364 и 1579–1592  $\text{cm}^{-1}$ ); метан (характерная линия при 2912–2919  $\text{cm}^{-1}$ ); мусковит (характерные линии при 193–198, 260–267, 706–722  $\text{cm}^{-1}$ , колебания в диапазоне 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ , с явным пиком при 3625–3673  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о присутствии ОН-группы в структуре минерала); флогопит (характерные ли-



**Рис.1.** Взаимоотношения минералов, особенности морфологии и пространственного распределения первичных и вторичных включений в образцах карбонатно-силикатных пород. а) порфиробласт граната в матриксе из кальцита (образец N0). б) флогопит и хлорит на границах порфиробластов граната с доломит-кальцитовым матриксом (образец А8). в–д) первичные карбонатные включения в порфиробластах граната (образцы А8, Gak 101, ЕК). е–з) Вторичные включения карбонатного расплава, расположенные в плоскостях, представляющих собой залеченные трещины, приуроченные к первичным карбонатным включениям в гранате и калийсодержащем клинопироксене. и) карта по распределению калия во включении калийсодержащего клинопироксена в гранате, соответствующая изображению е. SCI = secondary carbonate inclusions – вторичные включения карбонатного расплава. Aln – алланит, Chl – хлорит, Kfs – калишпат, Grt – гранат, Cal – кальцит, Cpx – клинопироксен, Phl – флогопит, Ms – мусковит, Dol – доломит, Dia – алмаз.

нии при 205, 550, 677–681  $\text{см}^{-1}$ , колебания в диапазоне 3200–3600  $\text{см}^{-1}$ , с явным пиком при 3573–3583  $\text{см}^{-1}$ ); кальцит (характерные линии 154–157, 281–283 и при 1086–1089  $\text{см}^{-1}$ ) и доломит (характерные линии 173–175, 282–296 и при 1095–1097  $\text{см}^{-1}$ ).

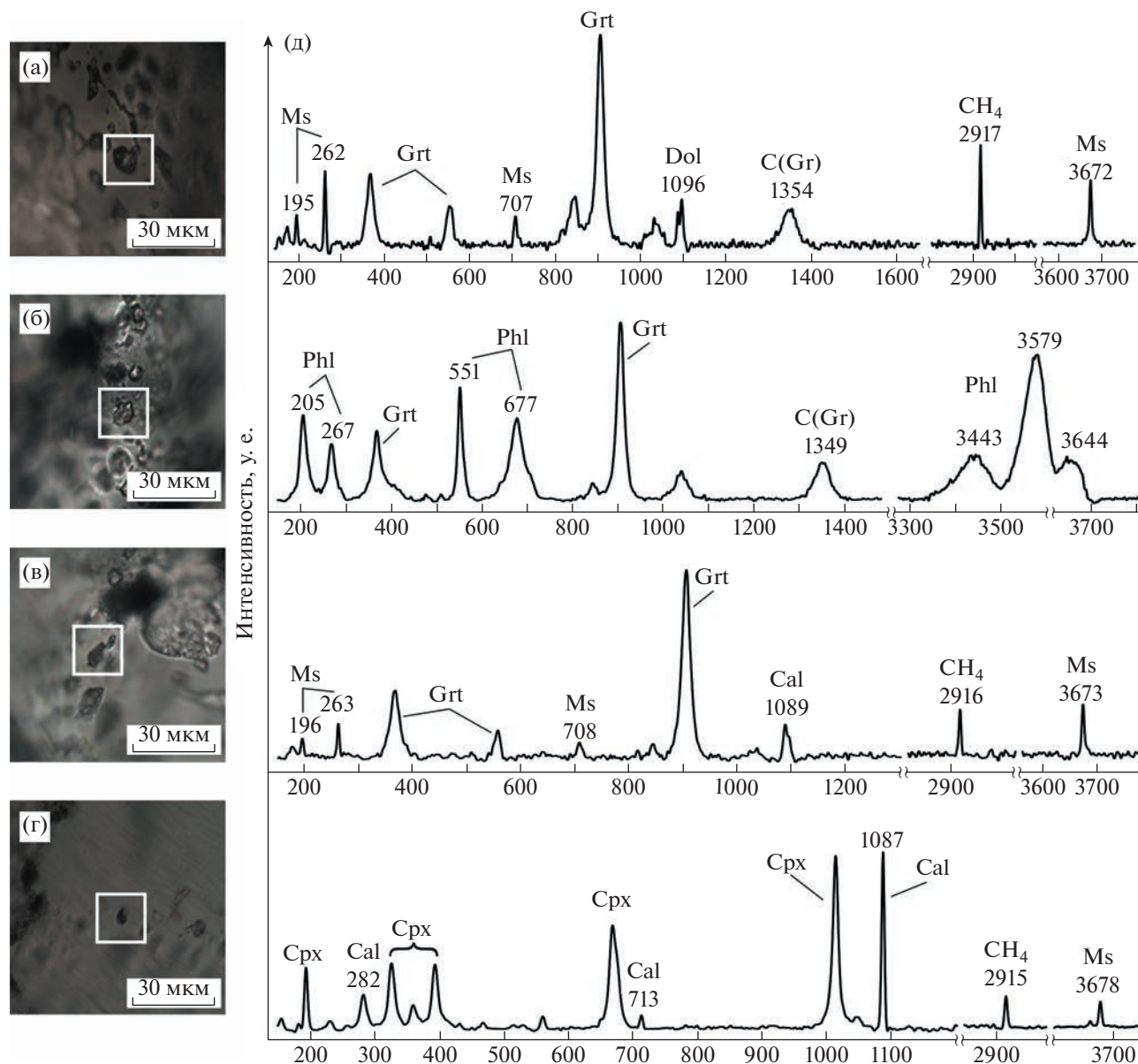
В предыдущих исследованиях было произведено КР-картирование мелких включений (5–20 мкм) в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива, интерпретируемых как включения минералообразующей среды, в том числе включений, сложенных каль-

**Таблица 1.** Представительные составы породообразующих и аксессуарных минералов, слагающих карбонатно-силикатные породы Кокчетавского массива. Cal – кальцит, Dol – доломит, Phl – флогопит, Aln – алланит, Chl – хлорит, Amp – амфибол, Czo – клиноцоизит, Ms – мусковит, Grt – гранат, Cpx – клинопироксен, K-Cpx – состав калийсодержащего клинопироксена – включения в гранате (обр. А8), K-Cpx\* – состав калийсодержащего клинопироксена в зоне залеченной трещины с вторичными включениями карбонатного расплава (обр. А8). Состав расплава (L), реконструированный в работе [5] по результатам изучения вторичных включений карбонатного расплава в залеченных трещинах

	Cal	Dol	Phl	Aln	Chl	Amp	Czo	Ms	Grt	Cpx	K-Cpx	K-Cpx*	L
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	39.8	37.3	33.4	42.7	38.7	43.9	40.1	55.2	54.8	54.9	18.1
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	2.80	0.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	14.3	28.6	14.6	16.3	26.8	35.9	22.1	0.00	1.57	1.53	0.72
FeO	0.39	1.43	6.27	2.52	6.69	3.16	1.26	0.24	8.0	1.22	1.70	1.69	1.03
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	0.00	0.00	0.00	0.05
MgO	0.51	20.1	20.8	1.18	30.6	17.1	4.03	0.46	9.3	17.9	16.5	16.6	7.5
CaO	54.0	29.3	0.00	21.6	0.31	13.7	24.0	5.71	18.8	25.0	23.4	23.7	40.6
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.32	0.02
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	10.4	0.00	0.00	2.90	0.00	8.6	0.00	0.00	0.63	0.64	0.14
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	3.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	1.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	54.9	50.8	94.4	97.7	85.6	97.3	94.8	94.8	99.5	99.3	98.9	99.3	68.2
Si	0.00	0.00	2.88	5.98	3.25	6.12	6.20	2.95	3.04	2.01	2.00	2.00	
Ti	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	
Al	0.00	0.00	1.22	5.41	1.67	2.75	4.81	2.84	1.98	0.00	0.07	0.07	
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.04	0.38	0.00	0.54	0.38	0.00	0.01	0.61	0.04	0.05	0.05	
Fe <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	
Mg	0.01	0.96	2.25	0.28	4.43	3.65	0.99	0.05	0.83	0.97	0.90	0.90	
Ca	0.98	1.00	0.00	3.72	0.03	2.10	4.19	0.41	1.42	0.97	0.91	0.92	
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	
K	0.00	0.00	0.96	0.00	0.00	0.53	0.00	0.74	0.00	0.00	0.03	0.03	
Ce	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
La	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Pr	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nd	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Сумма	1.00	2.00	7.84	16.12	9.92	15.81	16.40	7.00	7.95	3.99	3.99	3.99	

цитом [5], а также флюидных и полифазных силикатных включений [6, 7]. Так как метана не было обнаружено в этих включениях, мы предполагаем, что метан отсутствовал в карбонатно-силикатных породах в условиях, близких к пику метаморфизма. В данном исследовании мы впервые продемонстрировали, что вторичные включения карбонатного расплава, приуроченные к залеченным трещинам вокруг крупных (100 мкм–3 мм) первичных карбонатных включений в гранате, содержат метан. Залеченные трещины, при-

уроченные к карбонатным включениям в гранате, пересекают включения калийсодержащего клинопироксена. Определение состава клинопироксена методом рентгеноспектрального микроанализа, а также картирование содержания K<sub>2</sub>O во включениях клинопироксена в гранате продемонстрировало отсутствие различий в содержании K<sub>2</sub>O в клинопироксене в зоне залеченной трещины и в самом включении клинопироксена в гранате (табл. 1, рис. 1 е, и). Высокое содержание

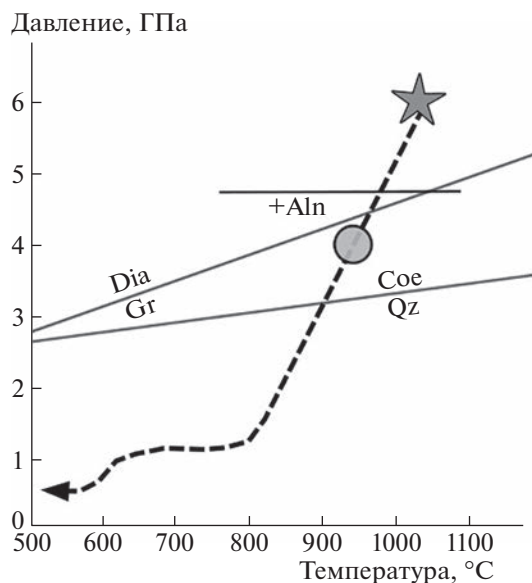


**Рис. 2.** КР-спектры вторичных включений карбонатного расплава в гранатах и клинопироксенах ультравысокобарических пород Кокчетавского массива. Микрофотографии полифазных включений в гранате (а–в) и клинопироксене (г). д – КР-спектры включений, изображенных на а–г, где каждый спектр соответствует включению на фотографии напротив него. Сpx – клинопироксен, Cal – кальцит, Grt – гранат, CH<sub>4</sub> – метан, Ms – мусковит, Phl – флогопит, Dol – доломит, C (Gr) – графит.

K<sub>2</sub>O (~0.64 мас. %) в клинопироксене залеченных трещин свидетельствует о его кристаллизации при давлениях свыше 3.5 ГПа [11]. Следовательно, можно выделить этап метаморфизма сверхвысоких давлений (рис. 3), соответствующий регрессивной стадии метаморфизма ( $P \geq 3.5$  ГПа), на котором происходило образование вторичных включений карбонатного расплава в калийсодержащем клинопироксене и гранате. Присутствие метана во включениях карбонатного расплава, расположенных в трещинах декрипитации, зале-

ченных на регрессивной стадии метаморфизма ( $P \geq 3.5$  ГПа), наряду с отсутствием метана во включениях, захваченных в условиях, близких к пику метаморфизма карбонатно-силикатных пород, свидетельствует о накоплении метана в карбонатном расплаве в ходе регрессивной стадии метаморфизма при сверхвысоких давлениях.

Отсутствие метана во включениях, захваченных в условиях, близких к пику метаморфизма [5–7], объясняется тем, что фугитивность кислорода на пике метаморфизма, приблизительно



**Рис. 3.** Эволюция ультравысокобарических карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива. Линия появления в ассоциации алланиита из работы [15]. *PT*-путь Кокчетавского массива из работ [16]. Пик метаморфизма карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива обозначен звездочкой. Стадия, соответствующая появлению метана в карбонатном расплаве и алланиита в минеральной ассоциации, обозначена кругом.

оцениваемая нами на основе буфера DCDD (доломит + коэсит/диопсид + алмаз) [12], составляет около  $-0.5$  логарифмических единиц относительно буфера FMQ [13], что на 1.5 единицы превышает условия “водного максимума” [14], необходимые для образования заметного количества метана.

С другой стороны, появление метана на этапе метаморфизма сверхвысоких давлений, который соответствует образованию вторичных включений карбонатного расплава, свидетельствует о снижении фугитивности кислорода на  $\sim 1.5$  логарифмических единицы относительно значений пика метаморфизма. Оставляя в стороне предположение о привносе восстановленного вещества в систему, мы предполагаем, что такое снижение фугитивности кислорода может быть также связано с резким уменьшением соотношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в расплаве, причиной которого, в свою очередь, может являться начало кристаллизации минералов-концентраторов трехвалентного железа. Последнее предположение подтверждается тем, что именно на рассматриваемом этапе метаморфизма *PT*-путь пересекает поле кристаллизации минералов группы эпидота (алланиита) [15], активно обедняющих сосуществующий расплав  $Fe^{3+}$  (рис. 3).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Александру Григорьевичу Соколу за интерес к работе и ценные замечания. Аналитические работы были выполнены на базе ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РФ № 22-27-00667, <https://rscf.ru/project/22-27-00667/>. Полевые работы и отбор образцов был выполнен в рамках проекта РФ № 18-17-00186.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schettino E., Poli S. Hydrous carbonatitic liquids drive  $CO_2$  recycling from subducted marls and limestones // In: Manning C. Lin J.F. Mao W.L. (eds.). Carbon in Earth's Interior. John Wiley & Sons, 2020. P. 209–221.
2. 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. № 1. С. 105–118.
3. Korsakov A.V., Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // Earth and Planetary Science Letters. 2006. V. 241. P. 104–118.
4. Перчук А.Л., Давыдова В.В., Бурхард М., Мареш В.В., Шертл Х.П., Янакурт В.О., Сафонов О.Г. Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: Эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1487–1505.
5. Михно А.О., Корсаков А.В. Карбонатитовый, силикатный и сульфидный расплавы: гетерогенность минералообразующей среды в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 110–132.
6. Корсаков А.В., Головин А.В., Динг Т., Топорски Я. Флюидные включения в породообразующих минералах метаморфических пород сверхвысоких давлений (Кокчетавский массив, Северный Казахстан) // ДАН. 2011. Т. 437. № 4. С. 530–535.
7. Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging // European Journal of Mineralogy. 2013. V. 25. P. 807–816.
8. Dobretsov N.L., Sobolev N.V., Shatsky V.S., Coleman R.G., Ernst W.G. Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt // Island Arc. 1995. Т. 4. № 4. С. 267–279.
9. Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif

- (northern Kazakhstan) / In: *R.G. Coleman and X. Wang* (eds.), *Ultrahigh Pressure Metamorphism*, Cambridge Univ. Press. Cambridge. 1995. P. 427–455.
10. *Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г.* Включения в алмазе из алмазного эколгита // *ДАН*. 1972. Т. 207. № 1. С. 164–167.
  11. *Luth R.W.* Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa // *American Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 1198–1209.
  12. *Luth R.W.* Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the earth's mantle // *Science, New Series*. 1993. V. 261. P. 66–68.
  13. *Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y.* The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. V. 169. № 2. P. 16.
  14. *Sokol A.G., Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D., Polovinka M.P.* Effect of oxygen fugacity on the H<sub>2</sub>O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems. // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2010. V. 74. P. 4793–4806.
  15. *Hermann J.* Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust // *Chemical Geology* 2002. V. 192. P. 289–306.
  16. *Mikhno A.O., Korsakov A.V.* 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 Research* 2013. V. 23. P. 920–930.

## METHANE IN CARBONATE MELT INCLUSIONS FROM THE ROCK-FORMING MINERALS OF CALC-SILICATE ROCKS FROM THE KOKCHETAV MASSIF

**A. O. Mikhno<sup>a,#</sup>, Yu. G. Vinogradova<sup>b</sup>, S. V. Rashchenko<sup>a</sup>, and A. V. Korsakov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: mikhno@igm.nsc.ru*

Presented by Academician of the RAS V.S. Shatskiy November 9, 2022

Secondary inclusions of carbonate melt were studied in garnets and clinopyroxenes from ultrahigh pressure calc-silicate rocks. Secondary inclusions are located in healed cracks associated with large (100 μm – 3 mm) carbonate inclusions in garnet. In some cases, healed cracks intersect inclusions of potassium-bearing clinopyroxene in garnet. Since the amount of K<sub>2</sub>O in healed cracks in clinopyroxene-inclusions reaches 0.64 wt. %, it was concluded that their formation and healing occurred at the ultrahigh pressure metamorphic stage. Raman spectra interpretation of secondary carbonate melt inclusions in garnet and clinopyroxene confirmed the presence of the following phases: methane, graphite, calcite, dolomite, muscovite, and phlogopite. The obtained results imply for the ultrahigh-pressure metamorphic stage in the evolution of calc-silicate rocks from the Kokchetav massif, corresponding to the methane accumulation in the carbonate melt.

*Keywords:* methane, partial melting, metacarbonates, subduction, ultrahigh pressure metamorphism