ГЕНЕЗИС АЛМАЗОВ И ПАРАГЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В УСЛОВИЯХ НИЖНЕЙ МАНТИИ: СТРОЕНИЕ ЛИКВИДУСА МАТЕРИНСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ 26 ГПа

© 2019 г. Ю. А. Литвин^{а,*}, А. В. Спивак^а

^а Институт экспериментальной минералогии РАН Россия, 142432 Черноголовка, Московская обл., ул. Академ. Осипьяна, 4 *e-mail: litvin@iem.ac.ru

> Поступила в редакцию 16.01.2018 г. После доработки 22.03.2018 г. Принята к публикации 06.04.2018 г.

Закономерности совместного генезиса алмазов и их парагенных включений в условиях нижней мантии определяются фазовыми отношениями на ликвидусе многокомпонентной алмазообразующей системы. Граничные составы данной системы раскрываются при обобщении данных аналитической минералогии парагенных включений в нижнемантийных алмазах. Строение ликвидуса алмазообразующей системы установлено в физико-химическом эксперименте при Р-Т параметрах, характерных для глубин 670-800 км. Составы расплавов-растворов, материнских для алмазов и парагенных включений, соответствуют многокомпонентной системе MgO-FeO-CaO-SiO,-MgCO,-FeCO,-CaCO,-Na,CO,-C. Ее первичное плавление контролируется перитектическими фазовыми отношениями на солидусе, что установлено в результате экспериментальных исследований политермических сечений системы при построении их фазовых диаграмм. Ключевое значение имеет эффект «стишовитового парадокса», т.е. перитектическая реакция ультрабазитовой бриджменитовой фазы и расплава с формированием базитовых оксидных ассоциаций периклазвюститовых твердых растворов и стишовита. Перитектическая реакция бриджменита является фундаментальным свойством алмазообразующей системы, определяя главную особенность в строении ее ликвидуса. Элементы перитектического ликвидуса физико-химически обеспечивают ультрабазит-базитовую эволюцию ростовых расплавов алмазов и парагенных минералов. По экспериментальным данным построена фракционная диаграмма сингенезиса алмазов и включений, наглядно раскрывающая раствор-расплавный механизм генезиса алмазов и последовательность ростового захвата алмазами первичных включений в условиях нижней мантии. Физико-химические факторы генезиса алмазов и первичных включений согласованы и обобщены в диаграмме составов алмазообразующих сред нижней мантии как естественной основе генетической классификации включений породообразующих и акцессорных минералов в алмазах.

Ключевые слова: нижнемантийные алмазы, первичные минеральные включения, материнские расплавы-растворы, перитектическая реакция бриджменита, стишовитовый парадокс, фракционная ультрабазит-базитовая эволюция, генетическая классификация включений, физико-химический эксперимент

DOI: 10.31857/S0016-7525642128-144

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования субсолидусных превращений верхнемантийных гранатовых лерцолитов и их гипотетических «пиролитовых» аналогов при *P*-*T* условиях нижней мантии (Akaogi, 2007) основывались на представлении об изохимическом «пиролитовом» составе коренных пород мантии Земли на всех глубинах (Ringwood, 1975). К породообразующим минералам ультрабазитовых пород нижней мантии могут быть отнесены ферропериклаз (Mg,Fe)O, бриджменит (Mg,Fe)SiO₃ и Ca-перовскит CaSiO₃. Прямая оценка достоверности полученных экспериментальных результатов невозможна, поскольку породы нижней мантии не обнаружены среди глубинных ксенолитов в кимберлитах. Однако в кимберлитах найдены редкие образцы нижнемантийных алмазов с первичными включениями ферропериклаза, бриджменита и Саперовскита (Scott Smith et al., 1984, Kaminsky et al., 2009; Bulanova et al., 2010). Это свидетельствует о том, что не только алмазы и первичные включения в них, но и транспортирующие их кимберлитовые магмы были образованы на глубинах нижней мантии. Генезис алмазов с такими же включениями в россыпях также относится к *P*-*T* условиям нижней мантии (Harte, Harris, 1994; Kaminsky et al., 2000; Kaminsky, 2012).

В соответствии с мантийно-карбонатитовой теорией генезиса алмазов (Литвин и др., 2016; Litvin, 2017) первичные парагенные минералы включений кристаллизовались вместе с нижнемантийными алмазами в одном и том же многосиликат-оксил-карбонат-углекомпонентном родном ростовом расплаве и были фрагментарно захвачены растущими алмазами. Строго говоря, минералы включений в алмазах имеют другую генетическую историю, чем минералы коренных пород нижней мантии, поэтому их прямое отождествление неправомерно. Вместе с тем очень вероятно, что на этапе формирования алмазообразующих сред коренные породы нижней мантии подвергались сначала метасоматической карбонатизации, а затем растворению в образовавшихся первичных карбонатных расплавах (Litvin et al., 2014). В результате этих процессов сформировались алмазообразующие полностью смесимые силикат-оксид-карбонатные pacплавы-растворы углерода. На этапе генезиса алмазов первично растворенные компоненты коренных силикатных и оксидных минералов нижней мантии могли кристаллизоваться из материнских сред в виде минералов, подобных мантийным ферропериклазу, бриджмениту, Саперовскиту, магнезиовюститу и стишовиту. Это позволяет косвенно отождествлять минералы парагенных включений в алмазах с минералами коренных пород нижней мантии. При этом субсолидусные экспериментальные данные о возможной минералогии ультрабазитовых пород нижней мантии получают дополнительное обоснование.

Не только ультрабазитовые, но и базитовые минералы в ассоциации со стишовитом обнаружены среди первичных включений в нижнемантийных алмазах (Kaminsky, 2012). Включения ультрабазитовых и базитовых минералов были захвачены растущими алмазами из многофазовой силикат-оксид-карбонат-углеродной ростовой среды. Это заключение согласуется с жесткими требованиями критерия сингенезиса (Litvin, 2007), с которым должна быть согласована любая реалистическая версия состава мантийной алмазообразующей среды. Согласно данному критерию, алмазы и их парагенные включения должны быть образованы и захвачены в общей материнской среде. Особое значение имеют включения стишовита в парагенезисе с фазами полностью смесимых периклаз-вюститовых твердых растворов. Парагенные сростки стишовита с ферропериклазом и другими нижнемантийными минералами в общих включениях однозначно свидетельствуют об in situ генезисе стишовита в условиях нижней мантии. Появление стишовита указывает на возможность парагенных переходов в алмазообразующей силикатоксид-карбонатной системе нижней мантии от ультрабазитовых (ферропериклаз + бриджменит), содержащих минеральных ассоциаций, к базитовым с магнезиовюститом и стишовитом. Вместе с тем подобные переходы можно ожидать и в коренных магматических силикатоксидных системах нижней мантии. В обоих случаях после ультрабазит-базитовых переходов «сквозные» породообразующие минералы должны приобретать отчетливые типоморфные признаки: повышенные содержания глиноземистого компонента в ферробрижмените (Mg,Fe,Al) SiO₂ и Na-щелочного в Са-перовските (Ca,Na) SiO₃ (как это прослеживается во включениях в алмазах).

Силикат-оксидная система MgO-FeO-SiO₂-CaSiO, достаточно представительна для ультрабазитовых и базитовых минеральных ассоциаций ферропериклаза, бриджменита, Са-перовскита, стишовита и магнезиовюстита, которые преобладают во включениях в алмазах и, возможно, в составах коренных пород нижней мантии. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении (MgO₇₀(FeO)₃₀-(SiO₂)₇₀(FeO)₃₀ ее граничной системы MgO-FeO-SiO, исследованы при 24 ГПа (Литвин и др., 2016, 2017; Litvin et al., 2016). Обнаружилось, что ферробриджменит (Mg, Fe)SiO, разлагается в перитектической реакции с расплавом, в результате чего образуется ассоциация стишовита с фазами периклазвюститовых твердых растворов. Эта реакция была теоретически предсказана как эффект «стишовитового парадокса» (Литвин, 2014). Данный эффект можно ожидать и в случае системы MgO-FeO-SiO₂-CaSiO₃, в фазовых составах которой нижнемантийная ассоциация ультрабазитовых и базитовых пород представлена полностью. Это можно отнести и к многокомпонентной силикат-оксид-карбонат-углеродной системе, к которой принадлежат материнские среды алмазов и их парагенных включений в условиях нижней мантии.

Данная работа направлена на физико-химические экспериментальные при 26 ГПа и теоретические исследования: (1) перитектического эффекта «стишовитового парадокса» в нижнемантийных системах как коренного вещества MgO–FeO–SiO₂–CaSiO₃, так и алмазообразующей MgO–FeO–SiO₂–CaSiO₃–(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)–С; (2) роли физико-химического механизма «стишовитового парадокса» в процессах ультрабазит-базитовой эволюции как коренных нижнемантийных силикат-оксидных магм, так и силикат-оксид-карбонат-углеродных расплавов-растворов, материнских для алмазов и генетически ассоциированных с ними минералов. Ожидаемые экспериментальные результаты и выводы представляют интерес как основа обобщенной диаграммы составов нижнемантийных материнских сред алмазов и первичных включений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ликвидусные фазовые отношения нижнемантийных коренных силикат-оксидных и алмазообразующих силикат-оксид-карбонат ± углеродных систем экспериментально исследованы при 26 ГПа с использованием многопуансонного аппарата (Frost et al., 2004) в Баварском институте экспериментальной геохимии и геофизики (БГИ) Университета в Байройте. В качестве стартовых материалов использованы смеси порошков оксидов MgO, FeO, CaO, SiO₂, карбонатов MgCO₃, FeCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃ и графита МГОСЧ. Погрешности измерений давления оценены в пределах 0.5-1.0 ГПа, температуры — ± 50 °C. Экспериментальные исследования нижнемантийных систем со сложными составами возможны только в сочетании с теоретическими методами физической химии многокомпонентных многофазовых систем (Райнз, 1960; Палатник, Ландау, 1961; Захаров, 1964). Это обусловлено необходимостью использования концепции фазового комплекса, методов симплециальной триангуляции диаграмм, преобразования координат, двухмерных политермических разрезов, правила фаз Райнза-Палатника-Ландау и др. Политермические сечения в форме представительных двухмерных проекций наглядно раскрывают ключевые физикохимические особенности многокомпонентных нижнемантийных систем. Топологическая достоверность построения фазовых диаграмм может быть проверена с использованием правила фаз Райнза-Палатника-Ландау. Многофазовые экспериментальные образцы и их составы исследованы с использованием энерго-дисперсионного микрозонда CamScan M2300 SEM

(VEGA TS 5130M) — Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН в г. Черноголовке Московской обл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ КОРЕННОГО И АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НИЖНЕЙ МАНТИИ

По всей вероятности, формирование расплавов-растворов, материнских как для нижнемантийных алмазов, так и генетически ассоциированных с ними минералов, происходило в ультрабазитовых силикат-оксидных породах в результате последовательных метасоматических и магматических процессов (Litvin et al., 2014). Первоначально в реакциях углекислотных шелочных метасоматических агентов с верхнемантийными породами могли быть образованы карбонатные расплавы (Литвин, 1998). В дальнейшем карбонатные расплавы растворяли породообразующие и акцессорные минералы верхней мантии, формируя полностью смесимые силикат-оксид-карбонатные расплавы с растворенным элементарным углеродом. В условиях алмазообразования растворенные силикатные, оксидные и карбонатные компоненты материнских расплавов могли кристаллизоваться снова в виде минералов, подобных первоначальным минералам нижней мантии. Экспериментальные исследования свидетельствуют, что физикохимический перитектический механизм, определенный как эффект стишовитового парадокса (Литвин, 2014), присущ и магматическим силикат-оксидным и алмазообразующим силикатоксид-карбонатным расплавам нижней мантии.

Фазовые отношения при плавлении систем коренного вещества нижней мантии

Характеристические минеральные ассоциации нижней мантии как ультрабазитовая ферропериклаз [*FPer*=(MgO·FeO)_{ss}] + ферробриджменит [*FBrd*=(Mg,Fe)SiO₃] + Са-перовскит [*CaPrv*=CaSiO₃], так и базитовая магнезиовюстит [*MWus*=(FeO·MgO)_{ss}] + стишовит [*Sti*=SiO₂] принадлежат к системе MgO–FeO– SiO₂–CaSiO₃. Необходимо учитывать, что *FPer* и *MWus* являются фазами непрерывных периклаз-вюститовых твердых растворов (*Per·Wus*)_{ss}. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении (MgO)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ – (SiO₂)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ данной системы при 26 ГПа (табл. 1, рис. 1, 2) раскрывают перитектическое взаимодействие ферробриджменита

ГЕНЕЗИС АЛМАЗОВ И ПАРАГЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Таблица 1. Условия экспериментов, составы экспериментальных фаз и оценки равновесных минеральных ассоциаций в политермическом сечении $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO)_{30} - (SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO)_{30}$ коренной системы нижней мантии MgO–FeO–SiO₂–CaSiO₃ при 26 ГПа

		t,	Экспериментальные результаты								
№ образца	<i>T</i> , °C		Фазовая	Фаза	MgO	FeO	SiO ₂	CaO	Сумма		
		WIFIII	ассоциация		мас.%						
$(MgO)_{20.5}(SiO_{2})_{0.5}(FeO)_{0.5}(CaSiO_{2})_{0.5}$											
H4074-1a	2500	5	L	L 2 9.8	32.31	27.88	28.53	10.62	99.34		
114070	2200	10	L+	L	20.79	27.16	32.78	19.13	99.87		
H4060a	2200	10	(Per/Wus) _{ss}	FPer	64.38	34.51	0.49	0.48	99.80		
		10	T	L	22.24	21.47	21.00	35.22	99.92		
H4065a	2100		$(Per/Wus)_{ss} + FBrd$	MWus	43.06	55.61	0.28	0.34	99.29		
				FBrd	33.19	11.86	54.38	0.54	99.97		
			I +	L	32.50	34.66	9.26	23.26	99.67		
$H_{4070-1c}$	2000	20	(Por/Wus) +	MWus	42.89	56.22	0.16	0.59	99.86		
1140/0-10	2000	20	FBrd + CaPrv	FBrd	35.79	6.28	57.37	0.42	99.83		
				CaPrv	0.67	0.93	50.50	47.84	99.95		
				MWus	43.55	55.04	0.49	0.31	99.39		
H4072-1a	1800	30	$(Per/Wus)_{ss} + FBrd + CaPrv$	FBrd	34.86	7.70	56.83	0.38	99.76		
11 4 0/2-1a	1000	50		MWus	9.39	88.51	1.04	0.51	99.52		
				CaPrv	0.49	0.66	49.37	48.80	99.32		
		30	(Por/Wus) +	FBrd	31.70	10.08	55.26	2.84	99.88		
H4073-1c	1650		FBrd + CaPrv	MWus	11.70	86.73	0.81	0.69	99.93		
				CaPrv	0.52	0.63	55.52	47.96	99.62		
			(MgO) _{24.5} (Si	$(O_2)_{24.5}$ (FeC	$O)_{21}(CaSiO_3)$)30					
H4073-1b	2200	5	L	L	19.86	25.88	40.85	13.09	99.68		
	2100	10	$\frac{L+}{(Wus/Per)_{ss}+Sti}$	L	29.66	13.64	27.62	29.01	99.94		
H4065b				MWus	19.83	79.47	0.48	0.05	99.83		
				Sti	0.29	0.72	98.91	-	99.92		
			I. I.	L	28.40	7.22	6.71	57.51	99.83		
II4070 1a	2000	20	L^+	MWus	11.55	86.63	1.30	0.45	99.93		
H40/0-1C		20	$(Wus/Per)_{ss}$ +	FBrd	32.88	11.23	55.47	0.32	99.90		
			r Dr u + S u	Sti	0.17	0.18	99.96	0.12	100.43		
				MWus	8.57	88.03	2.11	0.91	99.61		
U4072 1h	1650	30	$(Wus/Per)_{ss} + FBrd + Sti + CaPrv$	FBrd	33.29	8.05	58.04	1.09	100.47		
П40/3-10				Sti	0.01	0.48	98.94	0.18	99.61		
				CaPrv	1.53	0.91	49.11	48.25	99.80		
$(MgO)_{\alpha}(SiO_{\gamma})_{\gamma\alpha}(FeO)_{\gamma}(CaSiO_{\gamma})_{\gamma\alpha}$											
114074 1	2500	-		L	9.91	30.51	41.26	17.99	99.67		
H40/4-1c	2500	5	L + Sti	Sti	0.05	1.89	97.60	0.52	100.06		
		10	$L+Sti+$ $(Wus/Per)_{ss}$	L	10.25	4.97	56.12	28.45	99.78		
H4060c	2200			Sti	-	2.13	97.14	0.72	99.99		
				MWus	11.29	86.97	0.91	0.49	99.65		
H4070-1c	2000	20	L+Sti+ (Wug / Par)	L	14.33	8.68	42.33	34.50	99.83		
				Sti	-	0.48	98.92	0.08	99.48		
			$(wus/rer)_{ss}$	MWus	7.86	83.89	0.98	0.39	93.62		
				FBrd	31.81	12.33	55.46	0.18	99.78		
$H4073_{-10}$	1650	30	(Wus/Per) _{ss} + FBrd+ Sti+ CaPrv	MWus	8.58	88.35	2.06	0.66	99.66		
114073-1a	1030			Sti	0.06	0.81	98.93	0.69	100.49		
				CaPrv	0.21	1.91	49.61	47.77	99.50		



Рис. 1. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ - $(SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ при 26 ГПа. Условия экспериментов отмечены черными точками. Символы: L — расплав; *Per* — периклаз; *Wus* — вюстит; *FPer* ферропериклаз; *MWus* — магнезиовюстит; *FBrd* ферробриджменит; *CaPrv* — Са-перовскит; *Sti* стишовит; квазинонвариантная перитектическая точка $L+FBrd+[(Per\cdotWus)_{ss} \leftrightarrow (Wus\cdotPer)_{ss}] + Sti+CaPrv$ с ключевой реакцией $L+FBrd=Sti+(Wus\cdotPer)_{ss} \ll ctu$ шовитового парадокса».

с расплавом, в результате чего образуется базитовая ассоциация стишовита и магнезиовюстита. В данном случае перитектическая ассоциация (P) представлена как L + FBrd + MWus +Са-перовскит *CaPrv* + стишовит *Sti*, при этом ключевой реакцией является L + FBrd = Sti +MWus с потерей FBrd (эффект «стишовитового парадокса»). На экспериментальной фазовой диаграмме (рис. 1) ликвидусными ассоциациями являются L + FPer u L + Sti, L + FPer +*FBrd* (рис. 2a) и L + FPer + FBrd + CaPrv, а также L + MWus + Sti (рис. 26). К ассоциациям солидуса относятся L + FBrd + MWus + Sti + CaPrvи L + MWus + Sti + CaPrv, раскрывающие исчезновение ферробриджменита в результате перитектической реакции (Р). В субсолидусе устойчивы ассоциации FPer + FBrd + CaPrv (рис. 2в), Fbrd + MWus + Sti + CaPrv (рис. 2г) и MWus + Sti + CaPrv.

Полученные физико-химические экспериментальные результаты и выводы находятся в полном соответствии с предварительными оценками (Литвин и др., 2016; Litvin et al., 2016б) ликвидусной структуры системы MgO–FeO– SiO₂–CaSiO₃ коренного вещества нижней мантии (рис. 3). Эвтектика e_1 граничной системы *Per*–*Brd*–*CaPrv* контролирует плавление маложелезистых пород нижней мантии и генерацию первичной ультрабазитовой магмы. С понижением температуры состав магмы должен изменяться вдоль моновариантной котектики L + FPer + FBrd + CaPrv («*a*») к перитектической



Рис. 2. СЭМ снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ - $(SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ при 26 ГПа после закалки. Стартовые составы: (а, в) $(MgO)_{39,2}(FeO)_{21}(SiO_2)_{9,8}(CaSiO_3)_{30}$; (б) $(MgO)_{24,5}(FeO)_{21}(SiO_2)_{24,5}(CaSiO_3)_{30}$; (г) $(SiO_2)_{39,2}(FeO)_{21}(MgO)_{9,8}(CaSiO_3)_{30}$. Символы: см. к рис. 1, а также *FPer* – ферропериклаз [=(*Per-Wus*)₈₅]; *MWus* – магнезиовюстит [=(*Wus·Per*)₈₅].



Рис. 2. (Продолжение)

точке *L* + *FBrd* + *MWus* + *Sti* + *CaPrv* («*P*»), в которой *FBrd* исчезает благодаря реакции «стишовитового парадокса». В результате с дальнейшим понижением температуры формируется моно-



Рис. 3. Строение ликвидуса коренной нижнемантийной системы Per-Wus-Sti-CaPrv при 26 ГПа. Символы фаз: см. к рис.1 и 2. а также Brd — брилжменит. Субсолидусные триангуляционные фазовые объемы обозначены как 1-4, эвтектические и перитектические точки тройных граничных систем как e_1 (L+Per+Brd+CaPrv), e_2 (L+Brd+Sti+CaPrv), (L+Sti+Wus+CaPrv) и p (L+Brd=Sti+MWus);Ď - квазинонвариантная перитектическая точка $L+(FPer \leftrightarrow MWus)+FBrd+Sti+CaPrv$ 4-комреакципонентной системы с ключевой ей $L+FBrd=Sti+(Wus\cdot Per)_{ss}$ «стишовитового парадокса»; моновариантные котектические кривые: (a) ультрабазитовая L+FPer+FBrd+CaPrv; (b) базитовая L+Sti+FBrd+CaPrv; (c) базитовая L+Sti+MWus+CaPrv.

(«с») и, соответственно, эвтектика *e*₃ в граничной системе *Wus – Sti – CaPrv*. Необходимо подчеркнуть определяющую роль перитектической реакции «стишовитового парадокса» в качестве физико-химического механизма, обеспечивающего саму возможность ультрабазит-базитовой эволюции нижнемантийного магматизма. Однако эффективная ультрабазит-базитовая

вариантная котектика L + MWus + Sti + CaPrv

эволюция нижнемантийных магм может быть осуществлена только в режиме их фракционной кристаллизации. Этим обеспечивается непрерывное фракционное удаление вновь кристаллизующихся с понижением температуры минералов из магматических расплавов, что сопровождается сбалансированным изменением составов остаточных расплавов. Такого рода непрерывное обновление составов остаточных расплавов модифицирует также общий состав фракционирующей петрологической системы от начала до конца и определяет ее промежуточные составы (в идеализированном приближении). Таким образом, фракционная кристаллизация способна обеспечить постепенный переход в формировании от ультрабазитовых минералов к базитовым в условиях нижней мантии. Ультрабазит-базитовая эволюция коренного вещества нижней мантии невозможна в условиях равновесного плавления и кристаллизации соответствующих петрологических систем, когда стартовые и завершающие составы кристаллизующейся системы должны совпадать.

Фазовые отношения при плавлении нижнемантийных систем, материнских для алмазов и первичных включений

Первичные включения в нижнемантийных алмазах представлены ультрабазитовыми минералами — ферропериклазом, ферробриджменитом, Са-перовскитом и базитовыми магнезиовюститом, стишовитом (также к базитовым следует отнести ферробриджменит и Са-перовскит с типоморфными повышенными содержаниями компонентов Al и Na соответственно). Минералы как ультрабазитовых, так и базитовых включений ассоциированы с карбонатами Mg, Fe, Ca и Na, тогда как карбонаты К, представленные среди первичных включений в верхнемантийных алмазах (Schrauder, Navon, 1994: Зелгенизов и др., 2011: Скузоватов и др., 2012), в случае нижнемантийных алмазов не характерны (Kaminsky, 2012). Нижнемантийные алмазообразующие расплавы-растворы в своей основе принадлежат к силикат-оксидкарбонат-углеродной системе MgO-FeO-CaO-SiO₂-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)-С (Litvin et al., 2014) с учетом данных взаимно дополняющих результатов физико-химических экспериментов и аналитической минералогии включений. Экспериментальными исследованиями до 26 ГПа установлено конгруэнтное эвтектическое плавление Mg-Fe-Ca-Na-карбонатной системы, при этом многокомпонентные карбонатные расплавы полностью смесимы и стабильны в широком интервале давлений и температур (Spivak et al., 2015). Все это позволяет представить минеральный состав первичных включений в нижнемантийных алмазах в виде экспериментальной системы MgO-FeO-CaO-SiO₂-Carb*-C, где Carb* символизирует как исходный карбонатный состав (MgCO₃)₂₅(FeCO₃)₂₅(CaCO₃)₂₅(Na₂CO₃)₂₅, так и совокупность субсолидусных фаз (Mg,Fe) CO_3 + $(Ca, Na_2, Fe, Mg)CO_3$ + $Na_2(Ca, Fe, Mg)$ $(CO_3)_2$ (Spivak et al., 2015). Это помогает заметно упростить фазовые диаграммы, используя обобщенный символ Carb* и одно фазовое поле вместо трех отдельных фазовых полей в каждом случае. Участием карбонатной составляющей в многокомпонентном составе силикат-оксидкарбонат-углеродной алмазообразующей системы обеспечивается полная смесимость силикат-оксид-карбонатных расплавов, высокая растворимость как ультрабазитовых и базитовых минералов, так и алмаза и графита в этих расплавах, эффективный диффузионный перенос растворенного в расплавах углерода, а также более низкие температуры плавления алмазообразующих многокомпонентных составов относительно геотермальных значений. В результате создаются алмазообразующие расплавы-растворы, составляющие основу мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмазов и ассоциированных фаз (Литвин и др., 2016; Litvin, 2017).

Экспериментальные исследования раскрывают фазовые отношения алмазообразующей системы при 26 ГПа при плавлении в политермических сечениях (MgO)₃₀(FeO)₂₀Carb*₅₀ -(SiO₂)₃₀(FeO)₂₀*Carb**₅₀без участия *CaPrv* (рис. 4, 5, табл. 2), а также (MgO)₂₀(FeO)₁₅(CaSiO₃)₁₅Carb*₅₀- $(SiO_2)_{20}$ (FeO)₁₅(CaSiO₃)₁₅Carb*₅₀ с участием CaPrv (рис. 6, 7, табл. 3). Особенно важно то, что в обоих случаях раскрывается перитектическое взаимодействие ферробриджменита с карбонатсодержащими расплавами с образованием базитовой ассоциации стишовита. магнезиовюстита и карбонатов. В последнем случае (рис. 6) квазинонвариантной перитектической точке Р соответствует ассоциация $L + FBrd + (MWus/FPer)_{sc} +$ CaPrv + Sti + Carb* с ключевой реакцией карбонат-содержащего расплава и бриджменита -



Рис. 4. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb*_{50}$ - $(SiO_2)_{30}(FeO)_{20}Carb*_{50}$ при 26 ГПа. Символы фаз: см. к рис. 1, а также *Carb** — упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст).



Рис. 5. СЭМ снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb_{50}^*$ $(SiO_{2})_{30}(FeO)_{20}Carb_{50}^*$ при 26 ГПа после закалки. Стартовые составы: (а, в) $(MgO)_{24}(FeO)_{20}(SiO_{2})_{6}Carb_{50}^*$; (б, г) $(MgO)_{15}(FeO)_{20}(SiO_{2})_{15}Carb_{50}^*$. Символы: см. к рис. 1, а также $Carb^* -$ упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст); *FPer* — ферропериклаз [=(*Per Wus*)_{ss}]; *MWus* — магнезиовюстит [=(*Wus·Per*)_{ss}]; Na-*Arg* — Na-содержащий арагонит.

 $L + FBrd = Sti + (MWus/FPer)_{ss} + Carb*$ с потерей FBrd (эффект «стишовитового парадокса»). На фазовых диаграммах исследованных политермических сечений как ликвидусные фазы FPer и Sti, так и субликвидусные ассоциации, а также субсолидусные парагенезисы FPer + FBrd + Carb* \pm CaPrv и FBrd + (MWus/FPer)_{ss} + Sti + Carb* \pm CaPrv демонстрируют ультрабазит-базитовое изменение фазовых отношений. Эксперименты по кристаллизации алмазов и ассоциированных парагенных минералов при 1700°C в общих материнских расплавах-растворах углеродсодержащей системы $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb_{50}^* - (SiO_2)_{30}(FeO)_{20}Carb_{50}^* - C$ также раскрывают ультрабазит-базитовый переход в ассоциациях минералов из включений в нижнемантийных алмазах (рис. 8). Полученные экспериментальные результаты находятся в соответствии с критерием сингенезиса благодаря способности материнских сред к совместному формированию алмазов и минералов, известных как первичные включения в природных алмазах.

ГЕОХИМИЯ №2 2019

ЛИТВИН и др.

Таблица 2. Условия экспериментов, составы экспериментальных фаз и оценки равновесных минеральных ассоциаций в политермическом сечении $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb*_{50}^*$ - $(SiO_2)_{30}(FeO)_{20}Carb*_{50}$ алмазообразующей системы MgO–FeO–SiO₂–*Carb** при 26 ГПа

			Экспериментальные результаты								
№ 7 образца °(<i>Т</i> , °С	t, мин	Фазовая ассоциация	Фаза	MgO	FeO	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CO ₂ **	Сумма
					mac.%						
$(MgO)_{24}(SiO_2)_6(FeO)_{20}Carb_{50}^*$											
0(020.2.1	1000	20	$L + (Per/Wus)_{ss}$	L	18.89	23.13	9.21	9.67	8.39	30.71	100.00
50028-2	1900	30		FPer	56.28	40.46	0.11	0.35	2.67	-	99.87
			$\frac{L + (Per/Wus)_{ss}}{FBrd} +$	L	26.41	12.23	6.83	14.15	18.32	22.06	100.00
S6027-2	1700	30		MWus	28.98	63.01	0.03	0.22	6.69	-	98.93
				FBrd	32.73	10.50	54.97	0.72	0.96	-	99.87
			$L + (Per/Wus)_{ss} + FBrd + Carb^*$	L	25.83	5.49	5.20	17.26	14.55	31.67	100.00
		60		MWus	28.28	67.18	0.18	0.15	3.81	-	99.28
H3943-1	1500			MWus	7.51	81.59	0.68	0.48	0.32	-	90.59
				FBrd	33.46	10.64	54.57	0.31	0.45	-	99.43
				Mgs	45.00	6.15	0.10	0.42	0.55	47.78	100.00
			$(Per/Wus)_{ss} + FBrd + Sti + Carb*$	MWus	27.67	67.69	0.05	0.01	3.93	-	99.51
H2044 1	000	120		MWus	7.50	83.67	0.16	0.35	0.44	-	92.08
H3944-1 900	900	120		Mgs	47.33	2.91	0.23	0.31	0.02	49.92	100.00
				Na-Mgs	19.57	1.79	0.05	4.53	23.87	49.91	100.00
			((MgO) ₁₅ (SiC	$(FeC)_{15}$	$(\mathbf{D})_{20} Carb^*$	50				
			$L+Sti+$ $(Wus/Per)_{ss}$	L	41.38	4.47	2.11	10.04	9.81	32.20	100.00
H3947-2	1500	60		MWus	13.10	85.05	0.44	0.37	0.44	-	99.67
				Sti	0.56	1.95	95.60	0.62	0.25	-	99.34
				MWus	7.43	86.51	0.40	0.31	0.42	-	95.08
5(02) 1	1250	120	$L+Sti+$ $(Wus/Per)_{ss}+$ Carb*	Sti	0.55	1.26	93.04	0.52	0.55	-	95.91
S6026-1	1350			Mgs	47.67	7.02	0.50	0.69	0.75	43.11	100.00
				Na-Mgs	14.07	1.76	0.06	4.14	24.75	54.33	100.00
			((MgO) ₆ (SiC	$(FeO)_{24}$	$)_{20}Carb^*$	50				
C(020_1	1000	20	L+Sti	L	14.20	33.43	9.30	8.42	8.20	26.46	100.00
\$6028-1	1900	30		Sti	0.54	0.89	97.53	0.16	0.09	-	99.33
S6027-1		30	L+Sti+ (Wus/Per) _{ss}	L	24.91	7.29	12.10	12.59	7.10	37.00	100.00
	1700			Sti	0.48	1.20	93.36	0.36	0.35	-	95.76
				MWus	7.40	87.19	0.64	0.32	2.25	-	97.80
			$L+Sti + (Wus/Per)_{ss} + Carb*$	Sti	0.14	0.87	93.01	0.20	0.15	-	95.00
112044.2	000	120		MWus	8.16	87.66	1.18	0.50	0.32	-	97.82
п 3944-2	900			Mgs	39.46	14.09	0.55	0.67	0.13	45.09	100.00
				Na-Arg	0.27	1.05	0.36	42.51	17.06	38.75	100.00

ГЕОХИМИЯ №2 2019



Рис. 6. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(MgO)_{20}(FeO)_{15}CaPrv_{15}Carb*_{50}$ - $(SiO_2)_{20}(FeO)_{15}CaPrv_{15}Carb*_{50}$ при 26 ГПа. Символы фаз: см. к рис. 1, а также *Carb** — упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст).

ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В НИЖНЕМАНТИЙНЫХ СИСТЕМАХ, МАТЕРИНСКИХ ДЛЯ АЛМАЗОВ И ПЕРВИЧНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Результаты экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении в наиболее представительном политермическом сечении $(MgO)_{20}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb^*_{50} - (SiO_2)_{20}(FeO)_{15}$ $(CaSiO_3)_{15}Carb^*_{50}$ (рис. 6 алмазообразующей систе-мы *Per-Wus-Sti-CaPrv-Carb**-С нижней мантии свилетельствует о лостоверности строения ее базового силикат-оксил-карбонатного ликвилуса (рис. 9), предварительно оцененного в работе (Литвин и др., 2016б). Это существенно значимо в генетическом отношении, так как только элементы ликвидусной структуры способны контролировать закономерную ультрабазит-базитовую эволюцию расплавов-растворов, материнских для алмазов и первичных включений. Диаграмма составов многокомпонентной алмазообразующей системы (рис. 9) представляет собой комплекс, состоящий из одного ультрабазитового симплекса (Per, Carb*) - (Brd, Carb*) - [(Per/Wus)_, Carb*/ (CaPrv, Carb*) (1) и трех базитовых симплексов (Sti, Carb*) - (Brd, Carb*) - (FBrd, Carb*) -(CaPrv, Carb*) (2), (Sti, Carb*) - (FBrd, Carb*) - [(Per/ Wus),, Carb*] - (CaPrv, Carb*) (3) u (Sti, Carb*) -[(Per/Wus), Carb*] - (Wus, Carb*) - (CaPrv, Carb*) (4). Непрерывная физико-химическая связь между ультрабазитовыми и базитовыми расплавами осуществима только в режиме фракционной кристаллизации минералов при понижении тем-



Рис. 7. СЭМ снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении $(MgO)_{20}(FeO)_{15}CaPrv_{15}Carb*_{50}$ - $(SiO_2)_{20}(FeO)_{15}CaPrv_{15}Carb*_{50}$ при 26 ГПа после закалки. Стартовые составы: (а, б, в) $(MgO)_{16}(FeO)_{15}CaPrv_{15}(SiO2)_4$ $Carb*_{50}$; (г) $(MgO)_{10}(FeO)_{15}CaPrv_{15}(SiO_2)_{10}Carb*_{50}$. Символы: см. к рис. 1, а также Carb* – упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст); FPer – ферропериклаз [= $(Per \cdot Wus)_{s0}$]; MWus – магнезиовюстит [= $(Wus \cdot Per)_{s0}$].



Рис. 7. (Продолжение)

Таблица 3. Условия экспериментов, составы экспериментальных фаз и оценки равновесных минеральных ассоциаций в политермическом сечении $(MgO)_{20}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb^*_{50}$ - $(SiO_2)_{20}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb^*_{50}$ алмазообразующей системы MgO–FeO–SiO₂–CaSiO₃–Carb* при 26 ГПа

			Экспериментальные результаты									
Nº oбразиа	T,	t,	Фазовая	Фаза	MgO	FeO	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CO ₂ **	Сумма	
Образца С		мин	ассоциация	Фаза	Mac.%							
$(MgO)_{16}(SiO_2)_4(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb_{50}^*$												
H4072d	2000	10	L	L	21.59	23.91	12.49	13.93	6.65	21.43	100.00	
	1750	20	$L + (Per/Wus)_{ss} + FBrd$	L	10.39	12.13	1.98	16.52	8.14	27.25	100.00	
H4072d-1				FPer	40.73	53.70	1.62	1.05	2.12	-	99.22	
				FBrd	29.89	11.32	54.32	3.87	0.14	-	99.53	
				MWus	37.14	59.73	0.40	0.41	1.44	-	99.12	
			$(Per/Wus)_{ss} +$	FBrd	33.60	11.63	53.04	1.54	0.13	-	99.94	
H4072d-2	1350	40	FBrd + CaPrv +	CaPrv	1.12	2.01	49.93	46.36	0.36	-	99.78	
			Carb*	Mgs	47.74	6.63	0.11	0.57	0.05	44.90	100.00	
				Ca-Mgs	18.59	11.75	0.36	19.63	7.87	41.80	100.00	
			(MgO) ₁₀ (SiO_2) ₁₀ (Fe	O) ₁₅ (Cas	$SiO_3)_{15}Ca$	<i>arb</i> * 50					
H4073d	2000	10	L	L	16.45	23.92	19.27	14.25	6.24	19.87	100.00	
				L	12.89	10.06	1.02	18.64	12.05	45.34	100.00	
			$L + (Wus/Per)_{ss} +$	MWus	37.23	60.60	0.24	0.71	1.16	-	99.95	
H4073d-1	1500	20	FBrd + Sti +	FBrd	32.46	12.79	53.74	0.6	0.14	-	99.73	
			CaPrv	Sti	0.18	0.25	99.36	-	-	-	99.79	
				CaPrv	0.95	0.86	51.36	46.81	0.1	-	100.08	
				MWus	27.28	69.18	0.18	0.15	3.81	-	99.60	
1140724 2	1250	40	$(Wus/Per)_{ss} + EPrd + Sti +$	FBrd	32.19	13.79	53.04	0.71	0.18	-	99.91	
				Sti	0.15	0.33	99.08	0.22	-	-	99.79	
114073 u -2	1330	40	TDIU + SU + Carb*	CaPrv	0.90	1.29	50.79	46.69	0.27	-	99.93	
			Carry + Carb"	Mgs	33.79	7.33	0.26	5.62	4.34	48.66	100.00	
				Ca-Mgs	14.92	9.55	0.75	18.09	8.1	48.59	100.00	
$(MgO)_4(SiO_2)_{16}(FeO)_{15}(CaSiO_3)_{15}Carb_{50}^*$												
H4074d	2000	10	L	L	15.72	19.05	25.91	15.95	4.85	18.52	100.00	
U40744 1	1800	20	$I \perp Sti$	L	21.65	19.63	21.35	16.74	4.20	16.43	100.00	
1140/4 u- 1	1000	20		Sti	0.38	0.68	97.77	0.44	-	-	99.25	



пературы, когда фигуративные точки исходных ультрабазитовых составов (эвтектика e_1 в предельном случае) перемещаются вдоль ультрабазитовой моновариантной кривой L + FPer + FBrd +





Рис. 8. СЭМ снимки кристаллизации алмазов и ассоциированных фаз в расплавах-растворах, пересыщенных растворенным углеродом (за счет добавленного графита) на основе политермического сечения (MgO)₃₀(FeO)₂₀Carb*₅₀- (SiO₂)₃₀(FeO)₂₀Carb*₅₀ (рис. 4) при 26 ГПа после закалки. Алмазообразующие стартовые составы, к которым добавлен графит, спроектированы на фазовую диаграмму на рис. 4 в виде черных треугольников 1-3. Стартовые составы: (a) $(MgO)_{126}(FeO)_{12}(SiO_2)_{54}Carb^*_{30}G_{40};$ $(6)(MgO)_{9}(FeO)_{12}(SiO_{2})_{9}Carb^{*}_{30}G_{40}^{-12}(B)(MgO)_{5.4}(FeO)_{12}^{-12}(F$ (SiO₂)_{12.6}Carb*₃₀G₄₀ которые, соответственно, отвечают черным треугольникам 1, 2 и 3 на рис. 4. Символы фаз: см. к рис. 1, а также Carb* — упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст), G – графит, *D* – алмаз.

 $CaPrv + Carb^*$ (а) к нонвариантной перитектике $L + FBrd + CaPrv + (Per/Wus)_{ss} + Sti + Carb^* (P)$ и после потери FBrd — к базитовой моновариантной кривой $L + (Wus/Per)_{ss} + Sti + CaPrv + Carb^*$ (с).

Рис. 9. Строение ликвидуса нижнемантийной алмазообразующей системы Per-Wus-Sti-CaPrv-Carb* при 26 ГПа. Символы фаз см. к рис.1, а также Carb* — упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст). Субсолидусные фазовые триангуляционные объемы обозначены как 1-4, эвтектические и перитектические точки тройных граничных систем – как e_1 (*L*+*Per*+*Brd*+*CaPrv*+*Carb**), e_2 (L+Brd+Sti+CaPrv+Carb*), e_3 (L + Sti + Wus + $\tilde{C}aPrv+Carb^*$) и p $(L+Brd=Sti+MWus+Carb^*);$ *Р* – квазинонвариантная перитектическая точка $L + (FPer \leftrightarrow MWus) + FBrd + Sti + CaPrv + Carb^*$ 5-компонентной системы с ключевой реакцией L+FBrd=Sti+(Wus·Per) + Carb* «стишовитового парадокса»; моновариантные котектические кривые: (*a*) ультрабазитовая $L+FPer+FBrd+CaPrv+Carb^*$; (b) базитовая $L+Sti+FBrd+CaPrv+Carb^*$; (c) базитовая L+Sti+MWus+CaPrv+Carb*.

При этом ключевая роль принадлежит физикохимическому механизму «стишовитового парадокса» $FBrd + L \rightarrow Sti + (Wus/Per)_{ss} + Carb^*$.

Полученные в настоящей работе данные физико-химического эксперимента подтверждают топологическую достоверность нижнемантийной фракционной диаграммы сингенезиса алмазов и парагенных минеральных фаз, построенную в плоскости политермического сечения FPer, FBrd, CaPrv, Carb*[\rightarrow MWus,Sti,CaPrv,Carb*] – D (рис. 10) и предварительно рассмотренную ранее (Литвин и др., 2016б). К парагенным минеральным фазам в данном случае можно отнести не только первичные минеральные включения, но также породообразующие и акцессорные минералы ультрабазитовых и базитовых алмазоносных пород нижней мантии. Фракционная диаграмма сингенезиса алмазов и ассоциированных фаз принципиально отличается от диаграмм сингенезиса в равновесном приближении, рассмотренных, например, в работе (Литвин и др., 2016б), тем, что ее общий состав не фиксирован, а изменчив в процессах кристаллизации. Эта особенность потребовала использования специальных обозначений для политермического сечения фракционной диаграммы сингенезиса (рис. 10) в следующем виде: исходный ультраба-

<i>Т</i> , °С		PA								
2000	-	L		L + D						
	L+FPer		L +	FPer + D						
1800	L + FPer + FBrd L + FPer +		L+FPer +	FBrd + D						
1600	FBrd+CaPry	-	L + FPer + FBrd + CaPrv + D							
1000	$\frac{L + FPer + FBrd}{+ CaPrv + Carb*}$	L + FPer + FBrd + CaPrv + Carb* + D								
1400	+Sti+CaPrv+Carb*	-L+MWus +CaPrv +	+ Sti Carb*	L + FPer + FBrd + S + $CaPrv + Carb^* +$	iti D					
	L	+MWus +	-Sti + CaPrv	$+ Carb^* + D$						
	MWus + Sti + CaPrv + Carb* + D									
	20	40	60	80						
FPer, I	FBrd, CaPrv, Carb* MWus, Sti, CaPrv,	Carb*]	мас. %	00	D					

Рис. 10. Диаграмма сингенезиса нижнемантийных алмазов и минералов ультрабазитовых и базитовых ассоциаций в условиях фракционной кристаллизации в ультрабазитовой системе *FPer-FBrd-CaPrv-Carb**—*D* с завершающим формированием базитовой ассоциации *MWus+Sti+CaPrv+Carb**+*D*. Символы фаз: см. к рис. 1, а также *Carb** — упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст), *D* – алмаз.

зитовый минеральный состав *FPer, FBrd, CaPv, Carb** в процессе фракционной кристаллизации (которая символизируется стрелкой) испытывает непрерывные изменения вплоть до конечного базитового минерального состава *MWus, Sti, CaPrv, Carb**, заключенного в квадратные скобки.

Фракционная диаграмма сингенезиса алмазов и ассоциированных фаз ультрабазитового и базитового парагенезисов (рис. 10) включает Р-Т-Л-кривую растворимости алмаза, где в данном случае давление P — Const, температура *Т* и концентрация углерода *N* – переменные. Кривая растворимости пересекает области полного и частичного плавления на диаграмме сингенезиса. Кривая растворимости алмаза отражает фазовые состояния полностью смесимых силикат-оксид-карбонатных расплавов, насыщенных растворенным углеродом по отношению к алмазу. Особенность режима фракционной кристаллизации проявляется в том, что составы силикат-оксид-карбонатных растворителей углерода с понижением температуры претерпевают изменение от ультрабазитовых к базитовым. В связи с этим кривая растворимости алмаза должна занимать определенное положение в объеме составов рассматриваемой системы, а на плоскости рассматриваемого политермического сечения она представлена в проекции. Фракционная фазовая диаграмма разделена кривой растворимости алмаза на области ненасыщенных растворенным углеродом составов (слева) и насыщенных по отношению к алмазу (справа). Главная функция кривой растворимости заключается в реализации собственно алмазообразующего процесса (Litvin, 2017). Физико-химический контроль при этом состоит в том, что при понижении температуры фигуративная точка любого насыщенного углеродом к алмазу состава расплава-раствора выходит за пределы кривой растворимости. При этом расплав-раствор автоматически становится пересыщенным по отношению к алмазу. Нуклеация алмаза обусловлена достижением критического, в данном случае «лабильного», пересыщения к алмазу. В дальнейшем рост кристаллов алмаза может поддерживаться и на уровнях меньших «метастабильных» пересыщений. Такого рода процессы нуклеации и роста кристаллов алмаза могут быть реализованы при понижении температуры вплоть до полного затвердевания силикат-оксид-карбонатных расплавов-растворов углерода. Диаграмма сингенезиса показывает, что фигуративная точка составов алмазообразующих расплавов-растворов при понижении

температуры должна перемещаться через фазовые поля парагенных минеральных фаз, которые могут фрагментарно захватываться растущими алмазами с образованием первичных включений. Можно убедиться, что образование и захват алмазами базитовых минералов становится возможным только после того, как фигуративная точка состава алмазообразующего расплава-раствора при пересечении перитектики потеряет ферробриджменит в результате эффекта «стишовитового парадокса».

Все генетически важные вещества, вовлеченные в нижнемантийный генезис алмазов и ассоциированных фаз, суммированы в виде обобщенной диаграммы составов материнских алмазообразующих сред (рис. 11). Согласование данных аналитической минералогии первичных включений в нижнемантийных алмазах и результатов физико-химических экспериментов позволяет обоснованно отнести нижнемантийные алмазообразующие среды к многокомпонентной многофазовой системе (породообразующие минералы ультрабазитовой ассоциации) — (породообразующие минералы базитовой ассоциации) — (карбонатные фазы) — (примесные акцес-



Рис. 11. Обобщенная диаграмма составов нижнемантийных расплавов-растворов, материнских для алмазов и ассоциированных минералов (в том числе первичных включений). Символы фаз: см. к рис. 1, а также *Mag* — магнезит, *Arg* — арагонит, *Sid* — сидерит. Сокращения: КБНА — концентрационный барьер нуклеации алмаза, ф.к. — фракционная кристаллизация, г.п.ж.н. — условная граница жидкостной несмесимости.

сорные минералы, растворимые в материнских расплавах) – (примесные акцессорные минералы, нерастворимые в материнских расплавах) углерод. Главная роль в генезисе алмазов принадлежит породообразующим минералам и их ассоциациям (породам), карбонатам и углероду, поскольку их физико-химическое взаимодействие определяет: (1) изменчивые химические и фазовые составы расплавов-растворов, материнских для алмазов и ассоциированных парагенных минералов; (2) физико-химические причины и механизмы нуклеации и роста кристаллов алмазов; (3) физико-химические причины и механизмы совместной кристаллизации алмазов и породообразующих минералов (чем создаются условия для ростового захвата алмазами первичных включений); (4) физические и физико-химические условия ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов-растворов в режиме фракционной кристаллизации и формирования генетически ассоциированных с алмазами минеральных фаз ультрабазитового и базитового парагенезисов. Вместе с тем становится понятным значение акцессорных фаз, как парагенных (способны растворяться и кристаллизоваться в материнских расплавах), так и ксеногенных (нерастворимых в материнских расплавах и несмесимых с ними). Их роль в генезисе алмазов второстепенная, физико-химически подчиненная. В связи с этим акцессорные растворимые в материнских средах минеральные фазы, несмотря на их принадлежность как к ультрабазитовой, так и базитовой ассоциациям, целесообразно включить в общую граничную категорию – примесных растворимых для упрощения диаграммы. Также с целью упрощения диаграммы углерод, как общий компонент всех граничных составов, вынесен за пределы обобщенной диаграммы. Особое место в обобщенной диаграмме составов занимают акцессорные минеральные фазы, которые объединены в группу примесных нерастворимых.

Основой обобщенной диаграммы составов материнских алмазообразующих сред в условиях нижней мантии (рис. 9) является главный тетраэдр, на вершинах которого расположены граничный ультрабазитовый треугольник составов (*FPer* – *FBrd* – *CaPrv*), а также тетраэдры составов – базитовый (*FBrd* – *CaPrv* – *MWus*), карбонатов ($Mag - Arg - Sdr - Na_2CO_3$) и примесных растворимых компонентов (оксиды – силикаты – другие соли – летучие). Тетраэдр составов примесных нерастворимых компонентов (металлы – сульфиды – титанаты – карбиды) отделен условной границей полной жидкостной несмесимости (г.п.ж.н.). Главное значение имеет треугольное поле на граничной ультрабазит-базит-карбонатной системе, которым представлены изменчивые химические и фазовые составы расплавов-растворов, материнских для алмазов и ассоциированных парагенных минералов. Данное поле алмазообразующих материнских сред расположено непосредственно у граничного тетраэдра карбонатов и ограничено сверху линией концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА), которая определена экспериментально. Стрелочка с обозначением ф.к. (фракционная кристаллизация) на этой линии символизирует необходимость режима фракционной кристаллизации для осуществления ультрабазит-базитовой эволюции материнских сред в пределах поля алмазообразующих сред.

Вместе с тем в обобщенной диаграмме составов алмазообразующих сред (рис. 11) прямо или косвенно воплощен комплекс химических и физико-химических особенностей, сочетанием которых определяются закономерности генезиса алмазов и ассоциированных фаз в условиях нижней мантии. К таким особенностям следует отнести следующее: (1) в физико-химической природе коренного силикат-оксидного вещества нижней мантии заложена перитектическая реакция ферробриджменита и солидусных расплавов с образованием стишовита в ассоциации с фазами периклаз-вюститовых твердых растворов (эффект «стишовитового парадокса»); этой перитектической реакцией определяется возможность ультрабазит-базитовой эволюции коренных магм в режиме фракционной кристаллизации; (2) возможности образования первичных карбонатных расплавов, способных растворять элементарный углерод, который является компонентом алмазообразующих сред; такие карбонатные расплавы-растворители могут формироваться в реакциях метасоматических агентов с нижнемантийными ультрабазитовыми породами; (3) формирование силикат-оксид-карбонатуглеродных расплавов-растворов (при растворении первичными карбонатными расплавами минералов вмещающих пород) как материнских сред с необходимыми и достаточными составами для кристаллизации алмазов и генетически ассоциированных минеральных фаз (отвечающих критерию сингенезиса); (4) в физико-химической природе силикат-оксид-карбонатуглеродных алмазообразующих сред нижней мантии унаследована (от коренного вещества) перитектическая реакция ферробриджменита и солидусных карбонатсодержащих расплавов с образованием стишовита в ассоциации с фазами периклаз-вюститовых твердых растворов (эффект «стишовитового парадокса»); данной перитектической реакцией определяется возможность магматической ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов в режиме фракционной кристаллизации; (5) акцессорные примесные минеральные фазы и компоненты, включая летучие, растворимы в алмазообразующих расплавах, но их значение вторично; (6) акцессорные примесные ксеногенные минералы, нерастворимые в алмазообразующих расплавах, не оказывают физико-химического воздействия на процессы образования алмазов и ассоциированных парагенных фаз; (7) несмотря на минералогическое сходство, химические и физико-химические условия образования включений первичных парагенных минералов в алмазах (в материнских силикатоксид-карбонатных расплавах), с одной стороны, и минералов коренных силикат-оксидных пород нижней мантии, с другой, принципиально различны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

минералогическим данным, По алмазы и первичные минеральные включения в них формировались в общей ростовой среде в условиях нижней мантии. Ключевые задачи в изучении генезиса алмаза в условиях нижней мантии могут быть сформулированы следующим образом: 1) определить химическую природу и составы ростовых расплавов алмазов и парагенных минералов; 2) установить физико-химические механизмы сингенезиса алмазов и первичных включений; 3) раскрыть фазовые реакции, ответственные за образование дискретных ультрабазитовых и базитовых минеральных парагенезисов во включениях в нижнемантийных алмазах. Нижнемантийные алмазообразующие расплавы-растворы принадлежат к системе (MgO·FeO)_{ss}-CaO-SiO₂-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)-углерод, фазовые отношения при плавлении которой исследованы в физико-химическом эксперименте при 26 ГПа. При этом граничные химические условия многокомпонентной алмазообразующей системы были согласованы с данными о составах первичных парагенных включений в нижнемантийных природных алмазах. Согласованные экспериментальные и минералогические данные позволяют обосновать силикат-оксид-карбонатные расплавы в качестве материнских сред нижнемантийных алмазов и ассоциированных фаз. Генерация пересыщенного состояния растворенного углерода

по отношению к алмазу в полностью смесимых силикат-оксид-карбонатных расплавах создает физико-химический механизм, обеспечивающий нуклеацию и массовую кристаллизацию алмазов. При этом рост кристаллов алмаза сопровождается образованием парагенных минеральных фаз в общих ростовых средах. Вместе с этим происходит фракционная ультрабазитбазитовая эволюция алмазообразующих расплавов. Такого рода химически контрастная эволюция становится возможной благодаря перитектической реакции ферробриджменита (Mg,Fe)SiO, и карбонатсодержащего расплава с образованием фаз периклаз-вюститовых неограниченных твердых растворов (MgO/FeO) страниченных твердых растворов (MgO/FeO) и стишовита SiO, (механизм «стишовитового парадокса»). Этот механизм проявляется также в коренных нижнемантийных системах, не содержащих карбонатных компонентов. В процессе эволюции происходит последовательный парагенетический переход от ультрабазитовых ферропериклаз-ферробриджменит-содержащих ассоциаций к основным магнезиовюстит-стишовит-содержащим как в коренных нижнемантийных силикат-оксидных, так и в алмазообразующих силикат-оксид-карбонатных системах. На основе экспериментальных и минералогических данных разработаны мантийно-карбонатитовая теория происхождения нижнемантийных алмазов и генетическая классификация минеральных включений в них.

Авторы признательны проф. Дубровинскому Л.С. за возможность и методическую помощь в постановке экспериментов с использованием многопуансонного аппарата высоких давлений в Баварском институте экспериментальной геохимии и геофизики Университета Байройта, Германия.

Настоящая работа получила финансовую поддержку Программы Президиума РАН № І.П.08, гранта РФФИ 16-05-00850 и гранта Президента РФ для молодых докторов наук МД 3464.3017.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Захаров А.М. (1964) *Диаграммы состояний четверных* систем. М.: Металлургия, 240 с.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Арауджо Д., Гриффин В.И. (2011). Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы. *Геология и геофизика* **52**(11), 1649–1664.

Литвин Ю.А. (1998). Горячие точки мантии и эксперимент до 10 ГПа: щелочные реакции, карбонатизация литосферы, новые алмазообразующие системы. *Геология и геофизика* **39**(12), 1772–1779. Литвин Ю.А. (2014). Стишовитовый парадокс в генезисе сверхглубинных алмазов. ДАН **455**(1), 76–81.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинский Л.С. (2016а). Магматическая эволюция вещества нижней мантии Земли: стишовитовый парадокс и происхождение сверхглубинных алмазов (эксперимент при 24-26 ГПа). *Геохимия* (11), 970–983.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016a). Magmatic evolution of the Earth's lower mantle: stishovite paradox and origin of superdeep diamonds (experiments at 24–26 GPa). *Geochem. Int.* **54**(11), 936–947.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016б). Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия* (10), 873–892.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016b). Fundamentals of mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **54**(10), 839–857.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2017). Стишовитовый парадокс в эволюции нижне-мантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *ДАН* **743**(5), 596–599.

Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961). Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: ХГУ, 406 с.

Райнз Ф. (1960). Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургиздат, 376 с.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. (2012). Состав среды кристаллизации алмазов в «оболочке» из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия). *Геология и геофизика* **53**(11), 1556–1571.

Akaogi M. (2007) Phase transformations of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. Advances in High-Pressure Mineralogy (Ohtani E., ed.): *Geological Society of America Special Paper* 421, 1–13.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J. Gobbo L. (2010). Mineral inclusions of sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts, and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **159**(4), 489–510.

Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libske C., Duba F., Rubie D.C. (2004). A new large-volume multianvil system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143**, 507–514.

Harte B., Harris L.W. (1994) Lower mantle mineral association preserved in diamonds. *Mineral. Mag.* **58A**, 384–385.

Irifune T., Tsuchiya T. (2007). Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle. In *Treatise on Geophysics*. Elsevier, 33–62.

Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* **110**, 127–147.

Kaminsky F.V., Khachatryan G.K., Andreazza P., Araujo D., Griffin W.I. (2009). Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Crosso State, Brazil. *Lithos* **112S**(2), 833–842.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L., Channer D..M, Khacatryan-Blinova G.K. (2000). Diamond from the Guaniamo area, Venezuela. *The Canadian Mineral.* **38**, 1347–1370.

143

ГЕОХИМИЯ №2 2019

Litvin Yu.A. (2007). High pressure mineralogy of diamond genesis. In: Advances in High-Pressure Mineralogy (Ohtani, E., ed.): Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 421, 83–103.

Litvin Yu.A. (2017). Genesis of Diamonds and Associated Phases. Springer. 137 p.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016a). Origin of lower-mantle diamonds and associated minerals. In *High Pressure Science and Technology*, 54th EHPRG-54 Meeting, 4–9 September 2016, Bayreuth, Germany. Abstracts: MS15-O15.6, www.ehprg 2016.org, p. 291.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Simonova .A., Dubrovinsky L.S. (20166). On origin and evolution of diamond-forming lowermantle systems: physicochemical studies in experiments at 24 and 26 GPa. *J. Phys. Conf. Ser.* (JPCS) — IOP Conference Series. Litvin Yu., Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L. (2014). On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions. *Phys. Earth Planet. Inter.* **228**, 176–185.

Ringwood A.E. (1975). *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. New York – Toronto: McGraw-Hill, 618 p.

Schrauder M., Navon O. (1994). Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 761–771.

Scott Smith B.N., Danchin R.V., Harris J.W., Stracke K.J. (1984) Kimberlites near Orroroo, South Australia. Kimberlites I (Cornprobst L., ed).:*Kimberlites and Related Rocks*. Amsterdam: Elsevier, 121–142.

Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L., Litvin Yu. (2015). Melting relations of multicomponent carbonate MgCO₂-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₃ system at 11–26 GPa: application to deeper mantle diamond formation. *Phys. Chem. Miner.* **42**, 817–824.

GENESIS OF DIAMONDS AND PARAGENETIC INCLUSIONS UNDER LOWER MANTLE CONDITIONS: THE LIQUIDUS STRUCTURE OF THE PARENTAL SYSTEM AT 26 GPa

Yu. A. Litvin* and A. V. Spivak

Korjinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka 142432, Russia, Moscow region, 4, st. Academician Osipiana *e-mail: litvin@iem.ac.ru

> Received: 16.01.2018 Received version received: 22.03.2018 Accepted: 06.04.2018

The patterns of the joint genesis of diamonds, and their paragenetic inclusions under lower-mantle conditions, are controlled by the liquidus melting conditions of the multicomponent diamond-forming system. The boundary compositions of this system are evident from the generalized data produced by the analytical mineralogy of paragenetic inclusions in lower-mantle diamonds. We studied the structure of the liquidus of a theoretical diamond-forming system in a physicochemical experiment with P-T parameters typical of the depths of 670-800 km. The compositions of the parental melts/solutions for diamonds and paragenetic inclusions correspond to the multicomponent system MgO-FeO-CaO-SiO₂-MgCO₃-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₂-C. Its primary melting ëwas controlled by the peritectic phase relations at the solidus, which was revealed by experimental studies of polythermal sections of the system and their phase diagrams. Of key importance is the effect of the "stishovite paradox," in which the peritectic reaction between the ultrabasic bridgmanite phase and melt coincides with the formation of basic oxide associations of periclase–wustite solid solutions and stishovite. The peritectic reaction of bridgmanite is a fundamental feature of the diamond-forming system, and it determines the major defining characteristics in its liquidus structure. Elements of the peritectic liquidus provide the physicochemical basis for the evolution of growth melts that yield diamonds and their paragenetic minerals. On the basis of the experimental results, we constructed a fractional diagram of the syngenesis of diamonds and inclusions. It clearly illustrates the solution-melt mechanism by which diamond genesis occurs, as well as the sequence of growth trapping of primary inclusions by diamonds under the lower-mantle conditions. The physicochemical factors of the genesis of diamonds and their primary inclusions agree: they are generalized in a compositional diagram of lower-mantle diamondforming media, and they provide a natural basis for the genetic classification of inclusions of rock-forming and accessory minerals in diamonds.

Keywords: lower-mantle diamonds, primary mineral inclusions, parental melts-solutions, peritectic reaction of bridgmanite, stishovite paradox, fractional ultrabasic-basic evolution, genetic classification of inclusions, physicochemical experiment

(For citation: Genesis of Diamonds and Paragenetic Inclusions under Lower-Mantle Conditions: The Liquidus Structure of the Parental System at 26 GPa. Litvin Yu. A., Spivak A.V. *Geokhimia*. 2019;64(2): 128–144. DOI: 10.31857/S0016-7525642128-144).

2019

144