

УДК 550.4

ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-(С-О-Н) ПРИ 6 ГПа

©2024 г. А. В. Кузюра^{а, *}, А. В. Спивак^а, Ю. А. Литвин^а

^аИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: shushkanova@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После обработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Экспериментально при 6 ГПа и 700–1200°C (условия верхней мантии) исследовано влияние компонентов сверхкритического С-О-Н-флюида (при содержании 7.5 мас. %) на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н). Установлена перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната как ключевой механизм ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов. CO₂-компонент С-О-Н-флюида реагирует с силикатными компонентами с образованием карбонатов. H₂O-компонент совместно с карбонатными соединениями алмазообразующей системы существенно понижает температуру ее ликвидусной и солидусной границ. После завершения кристаллизации полностью смесимого силикат-карбонат-(С-О-Н-флюидного) расплава в субсолидусе алмазообразующей системы появляются фаза сверхкритического водного флюида и водосодержащий карбонат несквегонит MgCO₃·3H₂O, идентифицированный методом КР-спектроскопии.

Ключевые слова: алмазообразующая система силикат-карбонат-(С-О-Н-флюид), перитектическая реакция оливина, ультрабазит-базитовая эволюция алмазообразующего расплава, флюидная CO₂-карбонатизация силикатов, роль H₂O, несквегонит MgCO₃·3H₂O, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524010034, EDN: MVGNZF

ВВЕДЕНИЕ

Сосуществующие ксенолиты алмазоносных перидотитов и эклогитов в кимберлитах (Литвин и др., 2020), а также парагенные включения перидотитовых и эклогитовых минералов в алмазах кимберлитовых месторождений (Соболев, 1974) свидетельствуют об ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов на глубинах верхней мантии. Алмазоносные породы и алмазы с включениями были транспортированы из верхней мантии кимберлитовыми магмами в земную кору вместе с ксенолитами перидотитовых и эклогитовых пород, вмещающих для мантийных алмазообразующих очагов (Dawson, 1980; Маракушев, 1984). Генезис алмазоносных ассоциаций связан с ультрабазит-базитовой эволюцией верхне-мантийного магматизма.

Экспериментально установлено, что эволюция ультрабазитовых магм верхней мантии контролировалась перитектической реакцией ортопирок-

сена и ультрабазитового силикатного расплава с образованием клинопироксена (Литвин, 1991; Литвин и др., 2016). При этом критически важное пограничное изменение составов расплавов верхней мантии от ультрабазитовых к базитовым обеспечивается перитектической реакцией оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната в эксперименте без участия флюидных компонентов (Литвин и др., 2019). Экспериментально при 6 ГПа исследована роль сверхкритического С-О-Н-флюида (при его содержании 5.0 мас.%) во фракционной ультрабазит-базитовой эволюции расплавов верхне-мантийной системы оливин-жадеит-диопсид-(С-О-Н) (Литвин, Кузюра, 2021). Обнаружено, что при воздействии CO₂ на силикатные минералы образуются примесные карбонаты, которые ассимилируются в полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах, таким образом CO₂-компонент флюида практически полностью расходуется на метасоматическую карбонатизацию минералов верхней мантии. В результате среди про-

дуктов экспериментов идентифицировано множество мелких зерен карбонатов Mg, Fe, Ca и Na. При этом H_2O -компонент растворяется в полностью смешимых силикат-карбонатных расплавах. На солидусе исследуемой системы карбонаты кристаллизуются как самостоятельные фазы субсолидусной ассоциации. Сверхкритический H_2O -флюид растворяется в образовавшихся силикат-карбонатных расплавах, тем самым понижая температуры ликвидусных и солидусных равновесий минеральных систем верхней мантии.

Показательно, что субсолидусное затвердевание верхне-мантийных расплавов сопровождается выделением H_2O -флюида как самостоятельной фазы. С геохимической точки зрения появление H_2O -флюида в субсолидусных *PT*-условиях C-O-H -содержащей силикатной системы верхней мантии может рассматриваться как формирование совмещенной с нею самостоятельной сверхкритической гидротермальной системы. Обе системы являются открытыми друг к другу, чем создается возможность для химических и фазовых реакций между их компонентами.

Включения сильно сжатых газа CO_2 и воды H_2O с изменчивыми относительными содержаниями обнаруживаются при нормальной температуре в минералах коренных магматических пород мантии (Green et al., 1987), а также в алмазах совместно с силикатными, карбонатными и другими включениями (Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Томиленко и др., 1997; Izraeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2007; Logvinova et al., 2008; Weiss et al., 2009). Это свидетельствует о том, что сверхкритические флюидные компоненты CO_2 и H_2O растворяются в ростовых силикат-карбонатных расплавах и захватываются растущими алмазами в составе таких расплавов. В итоге при затвердевании расплавов в герметических включениях в алмазах выделяются в самостоятельные фазы сверхкритических CO_2 и H_2O , состояния, которые с понижением температуры до нормальной изменяются от сверхкритических флюидов до углекислого газа и воды. Преобладание CO_2 и H_2O в составе сверхкритических флюидов, растворенных в верхне-мантийных магматических и алмазообразующих расплавах, как и устойчивость карбонатных фаз, обусловлены режимом фугитивности кислорода (Кадик, 2003).

В соответствии с мантийно-карбонатитовой теорией генезиса алмаза и ассоциированных фаз (Litvin, 2017), ростовые среды алмазов формировались при воздействии крупных восходящих потоков сверхкритических C-O-H -флюидов, в составе которых преобладала двуокись углерода CO_2 . Этими потоками осуществлялся CO_2 -метасоматоз коренных силикатных минералов мантии с образованием карбонатов Mg, Fe, Ca, Na и их расплавов. При этом

среди силикатных пород верхней мантии возникали очаги многокомпонентного силикат-карбонатного вещества. Их объемы возрастали в результате CO_2 -карбонатизации силикатов, а также растворения минералов мантии в образовавшихся карбонатных, а затем и в полностью смешимых силикат-карбонатных расплавах. Карбонатные компоненты имеют приоритетное значение в составе алмазообразующих расплавов, так как придают им способность к эффективному растворению твердых фаз углерода и созданию насыщенных растворенным углеродом концентраций по отношению к алмазу. При понижении температуры алмазообразующего очага возникают силикат-карбонатные растворы-расплавы углерода, пересыщенные к алмазу, чем обеспечивается его спонтанная кристаллизация. В результате формируются как алмазы с парагенными включениями ассоциированных минералов, так и алмазоносные перидотиты и эклогиты. Консолидированные алмазоносные очаги существуют продолжительное геологическое время на глубинах верхней мантии.

Вопросы о роли CO_2 - и H_2O -компонентов сверхкритического C-O-H -флюида в алмазообразующих процессах, их влияния на ликвидусные структуры и фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию ростовых силикат-карбонатных расплавов, а также формирование парагенных с алмазом минералов принадлежат к приоритетным в физико-геохимическом эксперименте. В поле зрения оказываются также вопросы возникновения и активизации сверхкритической гидротермальной деятельности в субсолидусных ассоциациях минералов алмазообразующих силикат-карбонатных систем.

Главными задачами настоящей работы являются:

- 1) Экспериментальные исследования при 6 ГПа влияния сверхкритического C-O-H -флюида при его повышенном содержании 7.5 мас. % на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид—(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(C-O-H-летучие).
- 2) Оценка реакционной активности сверхкритического H_2O -флюида как гидротермального компонента в субсолидусной минеральной ассоциации исследуемой алмазообразующей системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуются фазовые отношения при плавлении алмазообразующей системы оливин *Ol* [Mg, Fe] SiO_3 —жадеит *Jd* [$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$]-диопсид *Di* [$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$]-Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты—C-O-H-флюид [$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$] при 6 ГПа и 700–1200°C.

Стартовые материалы и ампулы. В опытах использованы силикатные гелевые смеси, изготовленные в ИЭМ РАН кремнеорганическим нитратным методом с составами оливина $Ol [(Mg_2SiO_4)_{80}(Fe_2SiO_4)_{20}]$, жадеита $Jd (NaAlSi_3O_6)$ и диопсида $Di (CaMgSi_2O_6)$, омфацита $Omp (Jd_{62}Di_{38})$, химические реактивы карбонатов $MgCO_3$ (синтезирован в ИЭМ РАН методом продувки гидрокарбоната магния при давлении CO_2 порядка 3.5–4 атм), $CaCO_3$, Na_2CO_3 и минерал сидерит $Sd (FeCO_3)$ с составом Fe 59.85, Mg 0.24, Mn 2.98, Zn 0.13, Sr 0.28, Ba 0.14, CO_3 36.38 мас. %. Летучие компоненты CO_2 и H_2O генерируются при разложении в герметических платиновых ампулах дигидрата щавелевой кислоты по реакции $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2$. При этом элементарный водород H_2 диффундирует сквозь проницаемые для него стенки Pt-ампул за их пределы. В ампулах удерживается эквимолекулярная смесь CO_2 и H_2O совместно с силикатно-карбонатным веществом. В PT-условиях эксперимента компоненты CO_2 и H_2O находятся в состоянии полностью смешанного сверхкритического C–O–H-флюида (Abramson et al., 2017). Составы стартовых смесей следующие (мас. %): $[(Ol_{80}Jd_{12.4}Di_{7.6})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C–O–H) $_{7.5}$, $[(Ol_{45}Jd_{34.1}Di_{20.9})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ COH $_{7.5}$, $[(Ol_{40}Omph_{60})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ COH $_{7.5}$, $[(Ol_{30}Omph_{70})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C–O–H) $_{7.5}$ и $[(Ol_{20}Omph_{80})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C–O–H) $_{7.5}$, где $Carb^*$ – смесь карбонатов $(MgCO_3)_{25}(FeCO_3)_{25}(CaCO_3)_{25}(Na_2CO_3)_{25}$. Стартовые смеси гомогенизированы механически при растирании в агатовой ступке. В опытах они помещены в чечевицеобразные платиновые ампулы диаметром 5 мм и высотой 4 мм, герметичность которых обеспечивается контролируемой аргоновой сваркой. В один из опытов в центральную часть Pt-ампулы был помещен синтетический монокристалл Са-граната андрадита размером около 3 мм. Предполагалось, что он играет роль затравки.

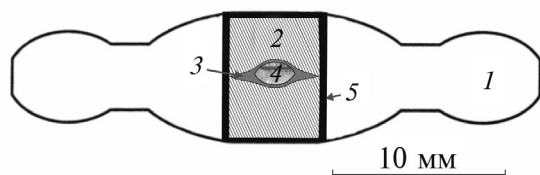


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки аппарата “наковальня с лункой – торонд”: 1 – ячейка из литографического камня – известняка Алгети, Грузия; 2 – термостойкая втулка-держатель (смесь порошков MgO и гексагонального BN) для ампулы с исследуемым веществом; 3 – платиновая ампула; 4 – экспериментальное вещество; 5 – графитовая втулка-нагреватель.

Компоненты смеси высушивались в сушильном шкафу до взвешивания, после гомогенизации смеси, загруженные ампулы также сушились непосредственно перед сваркой.

Реакцию платиновой ампулы с исследуемым веществом (Fe-содержащим) мы исключили, так как производили контроль по рентгеноспектральному анализу самой платины после опыта.

Техника и методы эксперимента. Использован твердофазовый аппарат высоких давлений и температур типа “наковальня с лункой-торонд” (рис. 1) с ячейкой из литографического камня (известняк Алгети, Грузия) и изотермическим трубчатым нагревателем (Литвин, 1991). Ампула с исследуемым веществом размещается внутри трубчатого графитового нагревателя высотой 7.2 мм с внешним диаметром 7 мм, нагреватель плотно закрывается сверху и снизу графитовыми прессованными крышками. При этом ампула защищена от графитового нагревателя электроизолирующими втулками из спрессованной смеси MgO и BN.

Давление определяется по калибровочным кривым, усилие пресса – давление с использованием стандартных реперных полиморфных превращений висмута (2.55 ГПа) и таллия (3.67 ГПа) при комнатной температуре с точностью ± 0.25 ГПа. Определение температуры со статистической погрешностью $\pm 20^\circ C$ выполняется по калибровочным кривым, мощность тока нагрева – температура с использованием платинородиевой термодпары ПР 30/6. Опыты завершаются закалкой со скоростью $300^\circ C/сек$.

Аналитические методы. Неполированный слом, а также полированные поверхности экспериментальных образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и электронного микроанализа с использованием электронного микроскопа CamScanMV230 (VEGA TS5130MM) с энергодисперсионным анализатором Link INA Energy-350 (ускоряющее напряжение 20 kV). Электронный зонд размером 115–140 нм, в режиме сканирования – до 60 нм, диаметр области возбуждения до 5 мкм. Стандартами служили кварц, альбит, MgO, Al_2O_3 , волластонит, металлы Mn, Cr, Ti, Fe.

Использован также метод КР-спектроскопии. КР-спектры экспериментальных образцов снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до $-70^\circ C$ детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~ 5 мкм. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~ 0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 360 сек (3×120 сек). Получен-

ные спектры обработаны в программах Fytik 1.3.1 и Crystal Sleuth.

Методы физической химии многокомпонентных систем. Физико-геохимические механизмы происхождения и эволюции магматических минералов и пород мантии Земли раскрываются на основе экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении многокомпонентных многофазовых систем, в составах которых воспроизведены главные компоненты глубинного вещества. При определении задач эксперимента в экспериментальных исследованиях и обработке полученных результатов используются методы физической химии многокомпонентных систем (Rhines, 1956; Палатник, Ландау, 1961; Захаров, 1964). Эти методы позволяют эффективно раскрывать физико-химические механизмы, обеспечивающие ультрабазит-базитовую эволюцию магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии, на основе перитектических реакций ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена, а также оливина и расплава с образованием граната (Литвин и др., 2016, 2019; Литвин, Кузюра, 2021).

Составы многокомпонентных многофазовых магматических систем мантии могут быть представлены комплексными диаграммами, состоящими из простых диаграмм-симплексов, ликвидусная структура каждого из которых является носителем единственной нонвариантной эвтектической или перитектической точки. Однако в равновесном режиме кристаллизации вещества любого симплекса фигуративная точка состава системы не может по определению переместиться за его пределы, т.е. межсимплексные границы представляют собой своего рода физико-химические барьеры. В неравновесном режиме фракционной кристаллизации расплавов общий состав системы при перемещении ее фигуративной точки непрерывно изменяется, сравниваясь с составами остаточных расплавов (после фракционного удаления кристаллизующихся фаз). В этом режиме эффективными для перемещения фигуративной точки в соседний симплекс становятся перитектические реакции, для которых «исходящие» моновариантные котектики направлены в соседний симплекс с понижением температуры. При этом преодолеваются межсимплексные физико-химические барьеры, что невозможно в случае эвтектических систем. В условиях мантии режим фракционной кристаллизации магм реалистичен при воздействии гравитационного поля Земли, о чем свидетельствуют ксенолиты парагенных ассоциаций ультрабазитовых и базитовых пород, перемещенных к поверхности Земли кимберлитами.

Для экспериментальных исследований межсимплексных фазовых отношений эффективен метод двумерных политермических сечений, который

позволяет исследовать ликвидусные структуры сопряженных перитектического и эвтектического симплексов. Это дает возможность раскрывать ключевые механизмы ультрабазит-базитовой эволюции мантийного магматизма на основе экспериментальной физико-химической информации.

Правило фаз Райнза (Rhines, 1956), называемое иногда «правилом креста», позволяет контролировать корректность построения фазовых диаграмм многокомпонентных многофазовых систем, раскрывающих механизмы эволюции магматических расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуется влияние сверхкритического С-О-Н-флюида с его повышенным содержанием (7.5 мас. %) на ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н флюид) в экспериментах при 6 ГПа и 700–1400°C.

Влияние сверхкритического С-О-Н-флюида на ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующей системы. Фазовые отношения при плавлении алмазообразующей системы *Ol-Jd-Di*-(реакцион-

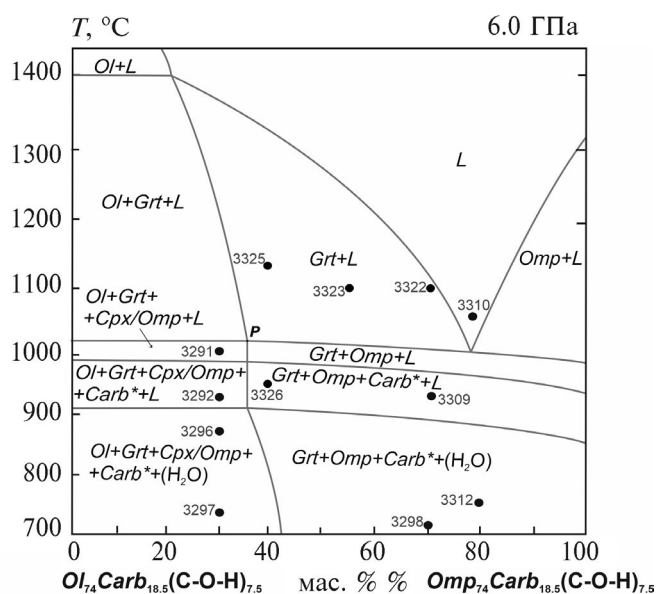


Рис. 2. Экспериментальные фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении *Ol* ($=\text{Fo}_{80}\text{Fa}_{20}$)-*Omp* ($=\text{Jd}_{62}\text{Di}_{38}$) ультрабазит-базитовой алмазообразующей системы *Ol-Jd-Di*-(C-O-H) при 6 ГПа. Черные точки обозначают стартовые составы. Символы фаз: *L* – расплав, *Ol* – оливин, *Grt* – гранат, *Cpx* – клинопироксен, *Omp* – омфациит, *Carb** – все карбонаты, (H_2O) – водно-флюидный раствор. *P* – квазиинвариантная перитектика *L+Ol+Omp+Grt*. Аналитические данные в таблице.

ный *Grt*)- MgCO_3 - FeCO_3 - Na_2CO_3 - CaCO_3 -
(C-O-H флюид) экспериментально изу-
чены в ее политермическом сечении
 $\text{Ol}_{74}\text{Carb}^*_{18.5}(\text{C-O-H})_{7.5} - \text{Omp}_{74}\text{Carb}^*_{18.5}(\text{C-}$
 $\text{O-H})_{7.5}$ при 6 ГПа (рис. 2). Специфиче-
ская деталь в том, что перитектический
состав в политермическом сечении дан-
ной многокомпонентной системы пред-
ставлен короткой моновариантной ли-
нией параллельно оси температур. Вдоль
нее осуществляется перитектическая ре-
акция в согласии с правилом фаз Райнза
(Rhines, 1956). Соответственно, погра-
ничные моновариантные котектики, как
ультрабазитовая $\text{Ol} + \text{Grt} + \text{Cpx} / \text{Omp} + \text{L}$, так
и базитовая $\text{Grt} + \text{Omp} + \text{L}$, изображаются
узкими дивариантными полями.

Условия и результаты экспериментов
приведены в таблице 1. Электронно-ми-
кроскопические изображения экспери-
ментальных образцов алмазообразующей
системы после закалки представлены на
рис. 3. Средний состав оливина соответ-
ствует $(\text{Mg}_{0.58}\text{Fe}_{0.42})_2\text{SiO}_4$. Составы клино-
пироксена/омфацита характеризуются
содержаниями жадеитового компонента
 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ в пределах 10–67 мас. %. Гра-
наты имеют гроссуляр-пироповые соста-
вы с вариацией содержания пиропового
компонента в пределах 10–46 мас. %. Для
гранатов характерно спонтанное зароды-
шеобразование, их размеры достигают
200 микрон (рис. 3 а–в). Гранаты являют-
ся продуктами перитектической реакции
оливина с жадеит-содержащим, полно-
стью смесимым силикат-карбонатным
расплавом с растворенным сверхкрити-
ческим водным флюидом.

О карбонатизации силикатных ком-
понентов ультрабазитовых расплавов
при воздействии растворяющихся в них
летучих CO_2 -компонентов сверхкрити-
ческого флюида C-O-H свидетельству-
ют многочисленные мелкие зерна за-
калочных карбонатов натрия (Na_2CO_3),
а также карбонатов Mg, Fe и Ca, которые
обнаруживаются в смесях с закалочны-
ми клинопироксенами/омфацитами.
В результате частичной карбонатизации
силикатов образуются магнезит (*Mgs*),
арагонит (*Arg*), а также (Mg-Fe)-, (Mg-Ca-
Fe)- и (Na-Ca)-карбонаты, которые так-
же встречаются как включения в гранатах
(рис. 3в). Мелкие карбонатные фазы рас-
пространены как составляющие основ-
ной массы экспериментальных образцов.

Таблица 1. Условия опытов и составы экспериментальных фаз

№ обр	Стартовый состав	T, °C	Выд- ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)								
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	CO ₂ *	Сумма
3291	[(Ol ₈₀ Id _{12,40} Di _{1,6/80}) _{Carb₂₀]} _{92,5} COH _{7,5}	1020	95	Ol	39.55	0.31	42.57	17.02	0.09	0.03	—	98.79
				Grt	43.06	18.92	15.60	11.70	10.45	0.64	—	100.37
				Grt	38.93	20.85	11.96	20.67	6.04	0.18	—	98.65
				Omp	55.43	13.9	4.69	7.17	7.29	11.26	—	99.74
				Omp	53.90	2.79	12.38	8.13	17.54	3.74	—	98.47
				L	2.54	11.43	2.23	39.69	13.12	3.36	27.63	100.00
3292	[(Ol ₈₀ Id _{12,40} Di _{1,6/80}) _{Carb₂₀]} _{92,5} COH _{7,5}	930	120	L	13.72	0.43	2.77	19.99	17.39	14.34	31.36	100.00
				Cpx	55.60	6.43	12.06	8.01	12.97	6.40	—	101.45
				Cpx	7.47	10.85	3.84	54.06	10.72	12.25	—	99.19
				Ol	30.86	0.26	37.10	30.54	0.04	0.52	—	99.32
				Ol	31.52	0.42	36.60	32.01	0.15	0.52	—	101.22
				L	14.34	2.77	13.72	0.55	17.36	19.75	31.51	100.00
3292	[(Ol ₈₀ Id _{12,40} Di _{1,6/80}) _{Carb₂₀]} _{92,5} COH _{7,5}	930	120	L	10.90	1.19	31.32	8.27	3.38	0.84	44.10	100.00

Продолжение таблицы 1

№ обр	Стартовый состав	T, °C	Выл- ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)								
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	CO ₂ *	Сумма
3296	[(Ol ₈₀ Id _{12,40} Di _{7,6}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	880	60	Ol	31.44	—	39.54	29.06	—	0.77	—	100.81
				Ol	30.71	0.37	28.38	38.61	0.14	0.75	—	99.28
				Omp	55.19	11.26	7.73	5.07	8.97	9.68	—	97.90
				Omp	54.81	10.83	8.38	5.22	9.81	10.08	—	99.13
				Mg,Fe-carb	—	—	41.12	13.66	6.37	—	38.85	100.00
3297	[(Ol ₈₀ Id _{12,40} Di _{7,6}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	740	90	Ol	32.70	—	44.36	22.82	—	0.81	—	100.68
				Ol	31.66	—	38.34	29.68	0.02	0.12	—	99.82
				Omp	55.43	13.90	7.17	4.69	7.29	11.26	—	99.74
				Omp	48.88	2.46	10.96	13.33	9.32	13.25	—	98.20
				Carb	1.72	—	38.65	7.30	0.30	2.11	49.92	100.00
3323	[(Ol ₄₅ Id _{34,1} Di _{20,9}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1100	90	Grt	40.51	22.08	12.16	11.05	11.28	3.03	—	100.11
				Grt	40.01	20.25	12.09	19.67	7.34	0.18	—	99.54
				L	12.65	9.57	3.98	9.82	7.39	5.34	51.25	100.00
				L	3.61	0.14	1.63	0.66	1.02	22.98	69.96	100.00
				Grt	40.25	21.02	9.18	12.28	17.14	0.2	—	100.07
3325	[(Ol ₆₀ Omp ₄₀) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1130	90	Grt	40.25	20.70	9.45	13.96	1.76	0.16	—	86.28
				L	46.53	4.76	10.19	3.01	16.77	4.46	14.28	100.00
				L	42.64	9.21	8.86	5.47	13.31	3.47	17.04	100.00
				Grt	40.44	21.21	9.74	12.24	15.91	0.11	—	99.65
				Grt	41.06	23.49	11.95	4.76	16.75	0.20	—	98.21
3326	[(Ol ₆₀ Omp ₄₀) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	950	90	L	23.38	0.04	0.04	0.11	3.63	34.89	37.91	100.00
				L	37.61	5.18	6.13	3.83	12.83	12.20	22.22	100.00
				Omp	55.31	10.28	11.27	1.20	13.21	9.21	—	100.47
				Omp	56.22	9.22	11.48	0.79	16.21	5.04	—	98.96
				Carb	9.13	0.71	1.14	0.53	2.40	38.36	47.73	100.00

Окончание таблицы 1

№ обр	Стартовый состав	T, °C	Выд- ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)								
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	CO ₂ *	Сумма
3322	[(Ol ₃₀ Jd _{43,30} Di _{26,6}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} CON _{7,5}	1100	90	Grt	40.83	21.24	6.02	13.6	17.71	0.14	—	99.54
				Grt	41.60	24.53	9.11	7.51	17.13	0.24	—	100.12
				L	44.17	6.8	7.74	3.08	10.67	5.47	22.07	100.00
				L	44.28	6.81	7.77	3.08	10.71	5.49	21.86	100.00
3309	[(Ol ₃₀ Jd _{43,40} Di _{26,6}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} CON _{7,5}	950	90	Grt	37.11	16.50	19.11	3.83	21.39	0.43	—	98.37
				Grt	38.05	16.43	4.35	19.36	21.09	0.30	—	99.58
				Omp	50.18	7.14	2.67	17.16	15.83	7.10	—	100.08
				Omp	51.14	1.97	14.41	6.30	20.38	4.91	—	99.11
				Ca, Na-carb	0.03	0.11	0.77	1.53	15.88	21.13	60.55	100.00
				Na-carb	2.93	0.36	6.85	5.90	2.40	24.60	56.96	100.00
				Carb	4.50	0.79	14.78	14.99	10.76	12.58	41.60	100.00
				Carb	1.28	1.13	28.04	22.22	2.35	0.64	44.34	100.00
				L	21.36	5.02	2.59	13.14	6.67	12.42	38.82	100.00
				L	28.63	0.85	11.11	6.59	12.62	7.10	33.10	100.00
3298	[(Ol ₃₀ Jd _{43,40} Di _{26,6}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} CON _{7,5}	710	90	Omp	57.89	17.44	3.65	2.84	4.16	13.08	—	99.06
				Omp	55.62	5.14	12.64	3.89	19.71	4.95	—	101.95
				Arg	0.18	0.08	0.22	0.00	55.08	0.37	44.07	100.00
				Mgs	2.10	0.69	38.44	5.80	1.64	0.96	50.37	100.00
3310	[(Ol ₂₀ Jd _{49,60} Di _{30,4}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} CON _{7,5}	1060	60	L	24.43	5.58	2.68	13.44	4.02	10.13	39.72	100.00
				L	25.06	6.18	17.26	2.42	6.63	17.94	24.51	100.00
3312	[(Ol ₂₀ Jd _{49,60} Di _{30,4}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} CON _{7,5}	790	90	Omp	55.34	13.41	10.25	0.79	10.33	9.86	—	99.98
				Omp	50.18	1.59	12.69	6.35	20.23	8.08	—	99.12
				Carb	—	—	0.66	0.89	49.91	4.87	43.67	100.00

* CO₂ - расчётное количество.

Вероятно, большие объемы сверхкритического С-О-Н-флюида, обогащенного CO_2 -компонентом, в веществе верхней мантии могут возникать локально при формировании очагов алмазобразующих силикат-карбонатных расплавов, а также карбонатитов. При этом CO_2 связывается в составах карбонатов Mg, Fe, Ca и Na в реакциях оливина

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgCO}_3$ (Koziol, Newton, 1998) и других Mg-Fe- и Ca-Na-силикатных минералов – ортопироксена, клинопироксена/омфациита и граната. Эти же реакции могут осуществляться и при распространении в верхне-мантийном веществе относительно невысоких содержаний С-О-Н-флюида.

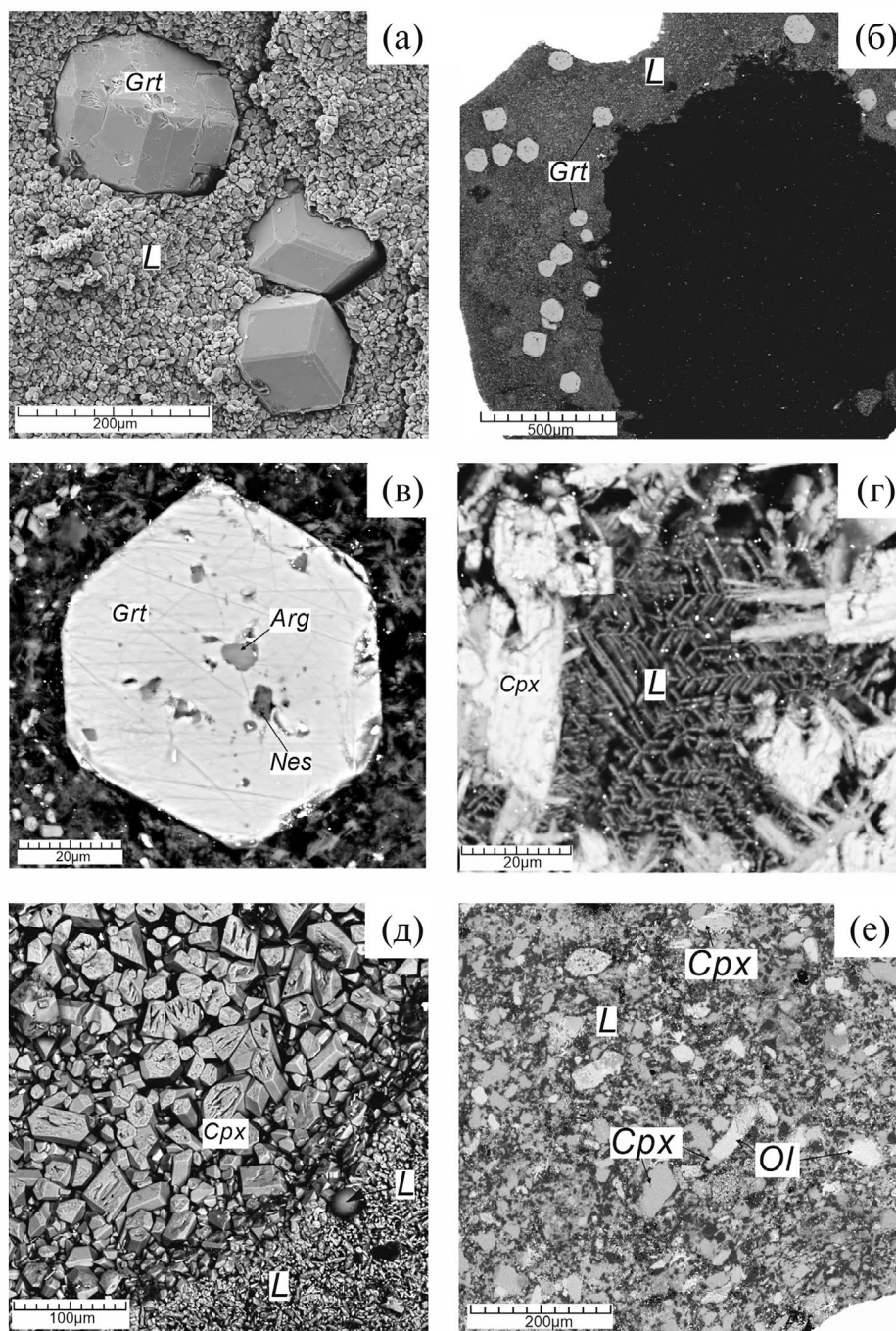


Рис. 3. СЭМ-фотографии экспериментальных образцов: а, г – обр. 3326; б, в – обр. 3309; д – обр. 3325; е – обр. 3292. а–в – реакционный гранат в карбонатно-силикатном раскristализованном расплаве, г, д – зерна клинопироксенов в локальном равновесии с карбонатно-силикатным расплавом, е – перидотитовая ассоциация $\text{Ol} + \text{Cpx} + \text{L}$.

На рис. 4 представлена диаграмма структуры ликвидуса алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(реакционный гранат)-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(C-O-H) с повышенным содержанием 7.5 мас. % (C-O-H)-флюида. Необходимо отметить, что положение ее перитектической точки *P* при 64 мас. % граничного *Ol*-содержащего компонента политермического сечения и 1000–1020°C определяется совместным влиянием (C-O-H)-флюида и Mg-Fe-Ca-Na-карбонатной составляющей алмазообразующей системы. В данном случае оливин эффективно растворим в карбонатно-силикатном расплаве, чем активизируется его перитектическая реакция с жадеитовым компонентом. В результате происходит масштабный сдвиг перитектической точки по сравнению с силикатной системой без летучих компонентов в сторону повышения содержания оливина до состава, в котором он частично сохраняется как самостоятельная твердая фаза.

По экспериментальным определениям при 6 ГПа температура ультрабазитового солидуса верхне-мантийной системы оливин-омфациит близка к 1420°C (Литвин и др., 2019). При воздействии сверхкритического C-O-H-флюида с его стартовым содержанием 5.0 мас. % температура солидуса понижается до 1290°C (Литвин, Кузюра, 2021). При этом отмечается сдвиг перитектической точки на ликвидусе силикатной системы с 5.0 мас. %

(C-O-H) в сторону понижения содержания жадеита от 62 до 57 мас. %.

Между тем при достаточно значительном понижении температуры солидуса исследуемой в настоящей работе алмазообразующей силикат-карбонат-флюидной системы до 1000–1020°C, т.е. на 270°C по отношению к верхне-мантийной силикатной системе, содержащей 5.0 мас. % C-O-H-летучих, радикально меняются положения их перитектических точек в солидусных условиях. В случае алмазообразующей силикат-карбонат-(C-O-H-флюидной) системы к факторам понижения температуры ее солидуса на 270°C принадлежат как воздействие сверхкритического флюида H₂O, так и влияние карбонатных компонентов стартового состава и добавленных в результате CO₂-карбонатизации силикатов.

Главным результатом является то, что в алмазообразующих расплавах формируются как алмазы, так и парагенные силикатные минералы, которые по существу являются перекристаллизованными аналогами коренных минералов мантии. При этом алмазообразующей системе вместе с силикатным веществом транслируется способность к перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната. Эта реакция сохраняется и при повышенном содержании C-O-H-флюида.

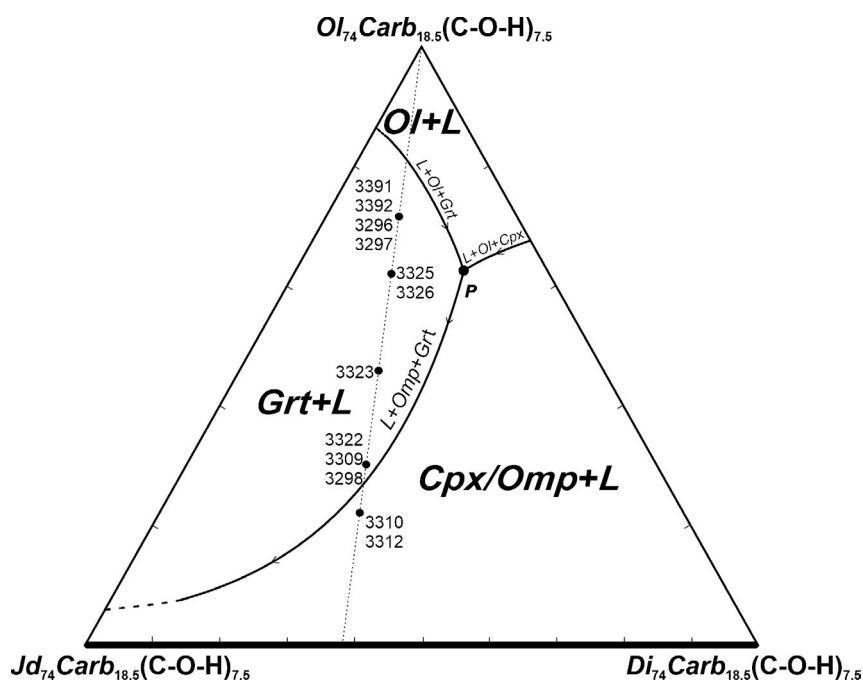


Рис. 4. Строение ликвидуса алмазообразующей системы $[Ol-Jd-Di-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)]_{92.5}(C-O-H)_{7.5}$ при 6 ГПа. Символы фаз: *Jd* — жадеит + см. подписи к рис. 2. Черные кружки с номерами — точки экспериментов в проекции на диаграмму.

Реакционная активность сверхкритического H_2O -флюида в субсолидусе алмазобразующей системы. Экспериментально обнаружено, что субсолидусное завершение алмазобразующих процессов в очагах верхней мантии сопровождается выделением сверхкритической H_2O -фазы, химически активного агента гидротермальной системы. Таким образом, сосуществуют алмазобразующая и гидротермальная системы, взаимодействующие в открытом режиме.

ИК-спектроскопическое изучение распределения воды в номинально безводных породообразующих минералах ксенолитов перидотитов и эклогитов трубки Удачная (Рагозин и др., 2014) позволило обнаружить в них гидроксильные структурные дефекты. При этом отмечен значительный разброс содержаний H_2O как в различных провинциях кимберлитов, так и для трубки Удачная. В перидотитах содержание воды (г/т) оценено в пределах 38–126, при этом в оливине 23–75, ортопироксене 52–317, клинопироксене 29–126, гранате 0–95. В эклогитах – заметно выше в пределах 391–1112, при этом в клинопироксене до 1898 (~0.19 мас. %), гранате до 833. Эти различия сохраняются при перемещении к поверхности Земли по разрезу трубки.

В условиях эксперимента при 6 ГПа реакционная активность сверхкритического флюидного H_2O -раствора как гидротермального компонента в субсолидусе алмазобразующей системы $Ol-Jd-Di$ - (реакционный Grt)- $MgCO_3$ - $FeCO_3$ - $CaCO_3$ - Na_2CO_3 -($C-O-H$ -флюид) проявляется разнообразно (рис. 5).

Могут формироваться локализованные резервуары воды (рис. 5а), обнаруживаемые в герметических Pt ампулах после их вскрытия при нормальных давлениях и температурах. Вероятно, в PT -условиях эксперимента они возникали как скопления сверхкритических H_2O -флюидов среди силикат-карбонатного вещества. Наблюдаются мелкие зародыши гидротермальных структур типа жезд (рис. 5б), заполненные карбонатными и силикатными фазами. В результате заключительной кристаллизации в условиях субсолидуса формируются как ультрабазитовые ассоциации силикатных и карбонатных минералов (рис. 5в), так и базитовые (рис. 5г).

В субсолидусе исследуемой системы наблюдается формирование гидротермальной жездообразной структуры (рис. 6). В ее веществе идентифицированы силикатные минералы ультрабазитовой ассоциации – оливин, клинопироксен, пироп-грос-

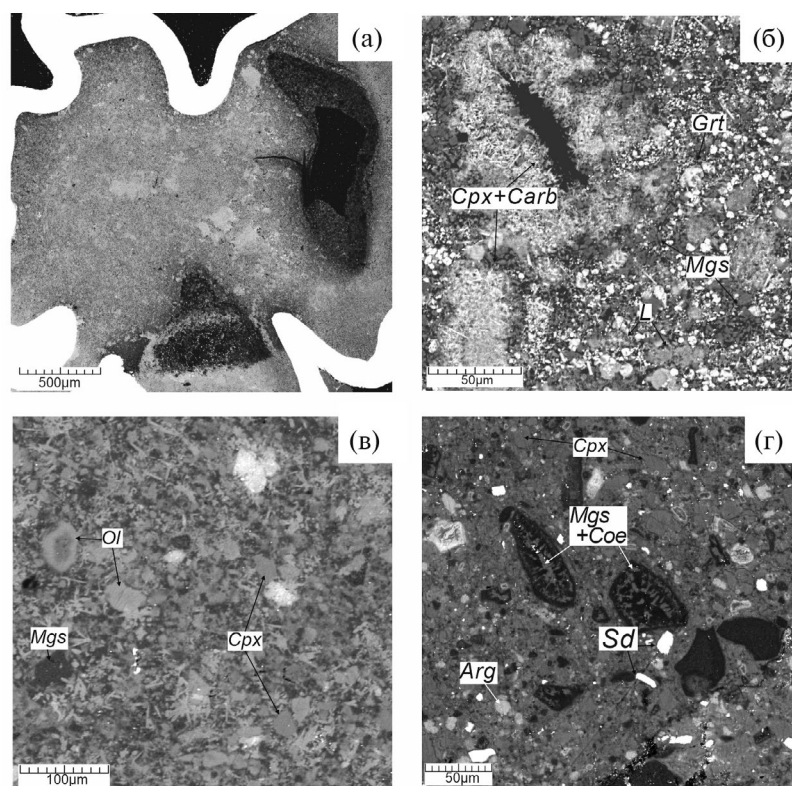


Рис. 5. СЭМ-фотографии экспериментальных образцов, демонстрирующие реакционную активность сверхкритического флюидного H_2O -раствора: а – обр. 3312; б – обр. 3291; в – обр. 3297; г – обр. 3298. *Coe* – коэсит, здесь практически черный.

суляровый гранат. В ее межзерновом пространстве содержится смесь мелких силикатов и карбонатов.

Вместе с тем использование КР-спектроскопии позволило идентифицировать водосодержащий карбонатный минерал несквегонит (*Nes*) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ как индивидуально, так и в виде парагенного включения в гранате. В составе данной гидротермальной структуры оказался посторонний Са-гранат андрадит, который был внесен в образец как возможная затравка для ожидаемой Mg-Fe-Са-гранатовой фазы (поскольку при пониженных температурах в экспериментах можно ожидать трудности с нуклеацией гранатовых фаз). Однако оказалось, что “нормальный” для исследуемой системы Mg-Fe-Са гранат способен нуклеиро-

вать самостоятельно также и при пониженных температурах без “помощи” андрадитовой затравки. Необходимо отметить, что андрадит, вероятно, был механически разрушен конвективным водосодержащим потоком при формировании гидротермальной жеодоподобной структуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коренные породы верхней мантии и глубинные потоки сверхкритических флюидов системы С-О-Н, обогащенные CO_2 -компонентом, являются главным источником вещества в формировании очагов алмазообразующих карбонат-силикат-(С-О-Н-флюидных) расплавов с раство-

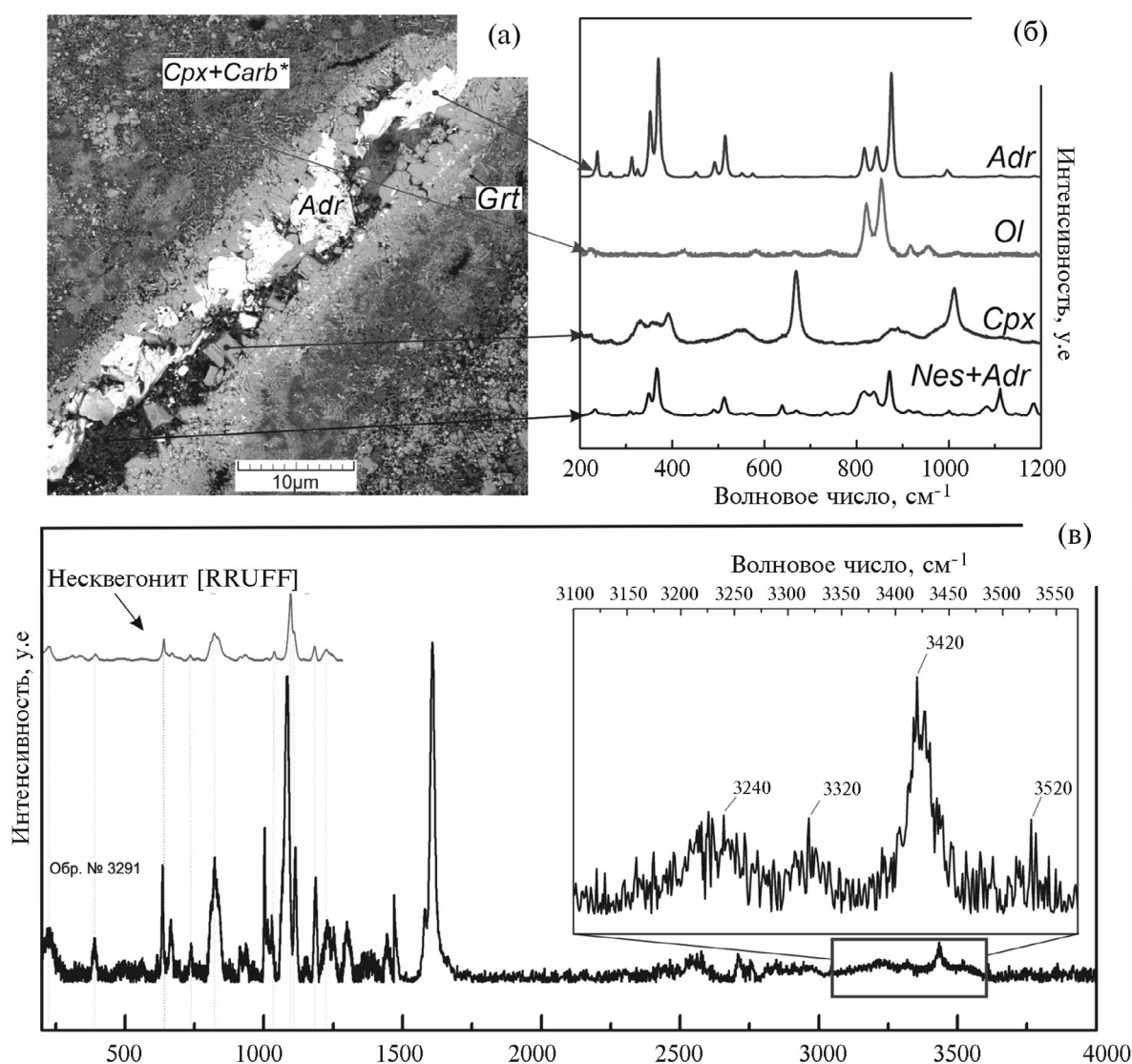


Рис. 6. Идентификация фаз жеодоподобной структуры методом КР-спектроскопии (обр. 3291): (а) – СЭМ-снимок образца; (б) – рамановские спектры андрадита (*Adr*), оливина (*Ol*), граната (*Grt*), клинопироксена (*Cpx*), смеси несквегонита и андрадита (*Nes+Adr*); (в) – КР-спектр смеси несквегонита с андрадитом, отчетливо выделяются пики ОН-групп; слева для сравнения представлен спектр несквегонита из базы данных – RRUFF ID: R050639.

ренным элементарным углеродом (Litvin, 2017). В *PT*-условиях эксперимента компоненты CO_2 и H_2O находятся в состоянии полностью смесимого сверхкритического С-О-Н-флюида (Abramson et al., 2017). В процессе опытов CO_2 -компонент полностью смесимого С-О-Н-флюида расходуется на карбонатизацию силикатов. Карбонатизация приводит к образованию полностью смесимых H_2O -содержащих карбонат-силикатных расплавов. При этом сверхкритический флюид H_2O , растворенный в карбонат-силикатных расплавах существенно понижает температуру перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. В условиях мантии сверхкритический флюид H_2O , скапливаясь локально, является физико-химическим фактором активизации гидротермальных процессов, в которые вовлекаются минералы субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии. В результате в условиях мантии формируются характерные очаги мантийных гидротерм и гидротермальные жеодоподобные структуры, в ассоциации минералов которых представлены гидрокарбонаты, как в данных экспериментах. По существу, размеры формирующихся алмазообразующих очагов зависят от массы CO_2 , поступающего в область их

формирования на глубинах верхней мантии. Однако карбонатные расплавы эффективны как растворители не только оксидных и силикатных фаз, но и минералов углерода – алмаза и графита. Эта способность передается и полностью смесимым карбонат-силикатным и карбонат-оксидным расплавам. В результате в природных условиях физико-химически становится возможным формирование алмазообразующих очагов карбонат-силикат-(С-О-Н-флюидных) расплавов-растворов элементарного углерода.

Показательной особенностью как коренных пород верхней мантии, так и алмазообразующих минеральных систем является способность их расплавов к ультрабазит-базитовой эволюции с формированием, соответственно, серий перидотит-пироксенитовых пород и алмазосных минеральных ассоциаций. Эти породы и минеральные ассоциации были вынесены транспортирующими кимберлитовыми расплавами в трубки взрыва с разной степенью алмазосности (Соболев, 1974; Dawson, 1980). В физико-химическом эксперименте была раскрыта перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава как ключевой механизм ультрабазит-базитовой магматической эволюции как в породах верхней мантии, так и материнских средах алмаза и ассоциированных фаз (Litvin, 2017; Литвин, Кузюра, 2021).

Выполненные прежде и настоящее исследование показывают, что в природных условиях способность к перитектической реакции “гранатизации

оливина”, определяющей физико-химические особенности коренного силикатного вещества верхней мантии Земли, транслируется вместе с силикатным веществом при формировании более сложной карбонат-силикатной алмазообразующей системы. В результате определяется ее физико-химическое поведение в условиях повышенного содержания сверхкритического флюида H_2O . При этом выясняется, что реализация указанной перитектической реакции и контролируемой ею ультрабазит-базитовой эволюции как верхне-мантийных магм, так и алмазообразующих расплавов становится возможной только в режиме неравновесной фракционной кристаллизации, обусловленной существованием достаточно сильного гравитационного поля Земли.

Обнаружилось также, что влияние повышенной концентрации компонента H_2O сверхкритического флюида на особенности ликвидусной структуры алмазообразующей карбонат-силикат-С-О-Н-флюидной системы выражено количественно в существенном понижении температуры перитектической реакции “гранатизации оливина” (при совместном влиянии с карбонатными компонентами). При этом реакционная активизация С-О-Н-флюида при плавлении алмазообразующей системы проявляется в отношении процессов CO_2 -карбонатизации силикатных минералов.

Между тем активность сверхкритического H_2O -флюида в эксперименте может интерпретироваться как основной фактор формирования самостоятельных водных очагов гидротерм среди субсолидусных минеральных ассоциаций алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(реакционный гранат)-(карбонаты Mg, Fe, Ca, Na)-(С-О-Н-флюид), а также жеодоподобных образований, заполненных субсолидусными силикатными и карбонатными минералами. При этом важным признаком физико-химической активизации гидротерм служит образование в гидротермальных мантийных процессах водосодержащего минерала несквегонита (*Nes*) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, идентифицированного среди продуктов экспериментов методом КР-спектроскопии как индивидуально, так и в виде парагенного включения в гранате.

Полученные в настоящем исследовании результаты и выводы имеют значение для развития мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных минеральных фаз. Обнаружились новые экспериментальные факты дополнительной карбонатизации силикатных минералов алмазообразующих систем. Вместе с тем показана возможность формирования гидротермальных очагов и жеодоподобных образований в субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии, что относится к пост-генетической исто-

рии алмаза и ассоциированных фаз в консолидированных алмазоносных очагах верхней мантии еще до возникновения их кимберлитового транспорта в земную кору. В этом отношении также показательно образование гидрокарбоната несквегонита (*Nes*) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На завершающих этапах формирования кимберлитовых месторождений алмаза алмазообразующие системы разрушаются, исчезают физико-химические механизмы, контролирующие генезис алмазов и ассоциированных минералов. Кимберлитовые потоки разрушают стационарные алмазоносные очаги, захватывают алмазы, генетически ассоциированные фазы, вмещающие породы, смешивают их и перемещают в земную кору с понижением давления. Возникают новые условия и процессы — разложение карбонатов Mg и Fe ниже 2.6 и 0.4 ГПа на оксиды и CO_2 -флюид, формирование вторичного С-О-Н-флюида, который совместно с кимберлитовой магмой и ассимилированным ею веществом участвует в создании в земной коре стационарных кумулятивных очагов с прочной кровлей. Вещество в таких очагах постепенно затвердевает. При этом С-О-Н-флюид выделяется в сильно сжатую энергоемкую фазу, происходит “флюидное бурение” кровли кумулятивного очага и ее взрывное разрушение с перемещением кимберлитового и ассимилированного вещества в образующиеся алмазоносные трубки взрыва. Завершение их образования сопровождается понижением температуры ниже 300–400°C и распадом С-О-Н-флюида на двухфазовые смеси CO_2 (с потерей в атмосферу) с водяным паром и водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритический С-О-Н-флюид (при содержании 7.5 мас.%) оказывает эффективное воздействие на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н) в эксперименте при 6 ГПа и 700–1400°C (условия верхней мантии). Его компонент CO_2 как метасоматический агент активно участвует в дополнительной карбонатизации силикатных твердых фаз и расплавов алмазообразующих сред. При этом сверхкритический флюид H_2O , растворенный в карбонат-силикатных расплавах существенно понижает их температуры плавления, включая и температуру перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. Данная реакция обеспечивает возможность ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов в режиме фракционной кристаллизации.

Вместе с тем сверхкритический флюид H_2O является физико-химическим фактором активизации гидротермальных процессов, в которые вовлекают-

ся минералы субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии. В результате формируются характерные очаги мантийных гидротерм и гидротермальные жеодоподобные структуры, в ассоциации минералов которых представлены гидрокарбонаты.

Полученные в физико-химическом эксперименте новые результаты способствуют развитию мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных фаз.

Авторы благодарны к.г.-м.н. Бутвиной В.Г. и д.г.-м.н. Шмуловичу К.И. за обсуждение материалов статьи и полезные замечания; к.ф.-м.н. Бондаренко Г.В., Варламову Д.А. и к.т.н. Вирюс А.А. за помощь при выполнении КР-спектроскопических и микрорентгеноспектральных исследований, а также интерпретации их результатов; к.х.н. Редькину А.Ф. за предоставление реактива MgCO_3 собственного изготовления. Авторы искренне признательны рецензентам, научному редактору статьи д.г.-м.н. Антону Фарисовичу Шацкому и заместителю главного редактора д.г.-м.н. Олегу Александровичу Луканину за тщательное изучение манускрипта и сопроводительных материалов статьи, а также ценные замечания, которые в итоге сделали данную статью лучше и понятней.

Настоящее исследование выполнено в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН при финансовой поддержке по теме FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захаров А.М. (1964) Диаграммы состояний четверных систем. М.: Металлургия, 240 с.
- Кадик А.А. (2003) Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества. *Геохимия*. (9), 928–940.
- Kadik A.A. (2003) Mantle-derived reduced fluids: relationship to the chemical differentiation of planetary matter. *Geochem. Int.* **41**(9), 844–855.
- Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 312 с.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия*. (10), 873–892.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016) Fundamentals of mantle-carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **50**(10), 839–857.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019) Роль гранатизации оливина в системе оливин-диопсид-жадеит в ультрамафит-мафитовой эволюции верхне-мантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа). *Геохимия*. **64**(10), 1026–1046.

- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Limanov E.V. (2019) The role of garnetization of olivine in the olivine-diopside-jadeite system in the ultramafic-mafic evolution of upper-mantle magmatism (experiment at 6 GPa). *Geochem. Int.* **57**(10), 1045–1065.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат-(C-O-H) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. *Геохимия*. **66**(9), 771–798.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V. (2021) Peritectic reaction of olivine in the olivine-jadeite-Diopside-garnet-(C-O-H) system at 6 GPa as the key mechanism of the magmatic evolution in the upper mantle. *Geochem. Int.* **59**(9), 813–839.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. *Геохимия*. **65**(3), 209–236.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Varlamov D.A., Limanov E.V., Garanin V.K. (2020) Genesis of diamondiferous rocks from upper-mantle xenoliths in kimberlite. *Geochem. Int.* **58**(3), 245–270.
- Маракушев А.А. (1984) Нодули перидотитов в кимберлитах как индикаторы глубинной структуры литосферы. В кн.: Доклады советских геологов на XXVII сессии Международного геологического конгресса. Петрология, М.: Наука, стр. 153–160.
- Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961) Фазовые равновесия многокомпонентных систем. Харьков: Изд. ХГУ, 406 с.
- Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., В.С. Шацкий В.С. (2014) Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия). *Геология и геофизика*. **55**(4), 549–567.
- Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Н.П., Шебанин А.П. (1997) Летучие компоненты в верхней мантии по данным изучения флюидных включений. *Геология и геофизика*. **38**(1), 276–285.
- Abramson E.H., Bollengier O., Brown J.M. (2017) The water-carbon dioxide miscibility surface to 450°C and 7 GPa. *Amer. J. Sci.* **317**(9), 967–989.
- Green D.H., Falloon T.J., Taylor W.R. (1987) Mantle-derived magmas – role of variable source peridotite and variable C-H-O fluid compositions. In: *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. A volume in honor of Hatten S. Yoder, Jr. (Mysen B.O., Ed.). The Geochemical Society Special Publication No. 1. University Park: Pennsylvania, 139–154.
- Dawson J.B. (1980) *Kimberlites and their Xenoliths*. Berlin, Springer-Verlag. XII, 252 p.
- Hosoya T., Kubo T., Ohtani E., Sano A., Funakoshi K. (2005) Water controls the fields of metastable olivine in cold subducting slabs. *Geophys. Res. Lett.* **32**:L17305 doi:10.1029/2005GL023398
- Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci. Lett.* **187**, 323–332.
- Kozioł A.M., Newton R.C. (1998) Experimental determination of the reaction: Magnesite + enstatite = forsterite + CO₂ in the range 6–25 kbar and 700–1100°C. *Am. Mineral.* **83**, 213–219.
- Litvin Yu.A. (2017) Genesis of diamonds and associated phases. *Springer Mineralogy*, 137 p.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. (2008) Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insight on diamond formation. *Eur. J. Mineral.* **20**, 1223–1233.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988) Mantle derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*. **355**(6193), 784–789.
- Ohtani E., Litasov K.D. (2006) The Effect of Water on Mantle Phase Transitions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **62**, 397–420.
- Rhines F.N. (1956) *Phase diagrams in metallurgy: their developments and application*. N. Y.-Toronto-L.: McGraw-Hill Book Company, 348 p.
- Schrauder M., Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 761–771.
- Weiss Ya., Kessel R., Griffin W.L., Kiflav I., Kleim-BenDavid O., Harris J.W., Bell D.R., Navon O. (2009) A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea. *Lithos*. **112**(1–3), 660–674.
- Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. (2007) Composition of trapped fluids in cuboid diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis. *Chem. Geol.* **240**, 151–162.

PERITECTIC REACTION OF OLIVINE IN THE DIAMOND-FORMING SYSTEM CARBONATE-SILICATE-(C-O-H) AT 6 GPa

A. V. Kuzyura^{a,*}, A. V. Spivak^a, Yu. A. Litvin^a

^a*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the RAS,
Academician Osipyan str., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: shushkanova@iem.ac.ru*

Influence of the supercritical C-O-H-fluid (7.5 wt. %) onto melting phase relations of the multicomponent multiphase diamond-forming system olivine-jadeite-diopside-(Mg-Fe-Ca-Na-carbonates)-(C-O-H) in experiments at 6 GPa and 700–1200°C (the upper mantle conditions) has been studied. The peritectic reaction of olivine and jadeite-bearing melt with garnet formation has been retained as a key mechanism of the ultrabasic-basic evolution of diamond-forming melts. The CO₂-fluid and silicate components react forming carbonate phases. The H₂O-fluid together with carbonates has essentially lowered temperatures of the liquidus and solidus boundaries. The phase of supercritical water fluid and water-bearing carbonate nesquehonite (Nes) MgCO₃·3H₂O were identified with the Raman-spectroscopy method after crystallization of the completely mixed silicate-carbonate-(C-O-H-fluid) melt.

Keywords: diamond-forming system silicate-carbonate-(C-O-H-fluid) system, peritectic reaction of olivine, ultrabasic-basic evolution of diamond-forming melt, fluid CO₂-carbonization of silicates, H₂O role, nesquehonite MgCO₃·3H₂O, experiment