

КОЭФФИЦИЕНТЫ МЕЖФАЗОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИНСКИХ СРЕДАХ АЛМАЗОВ И ПАРАГЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ (эксперимент при 7.0—8.5 ГПа)

А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, Т. Джеффрис*

*Институт экспериментальной минералогии РАН,
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4, Россия*

** Science Facilities Department, Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW7 5BD, Great Britain*

Экспериментально определены коэффициенты межфазового распределения $K_D^{PЭ}$ представительного набора редких элементов (РЭ) в частично расплавленной перидотит-эклогит-карбонатитовой алмазообразующей системе при 7.0—8.5 ГПа. Данные свидетельствуют, что распределение редких элементов практически не зависит от состава расплава, при этом тяжелые редкоземельные элементы концентрируются преимущественно в гранате. Основываясь на концентрации редких элементов в минералах перидотитового и эклогитового парагенезисов во включениях в алмазах, с одной стороны, и экспериментально определенных $K_D^{PЭ}$, с другой, — рассчитаны модельные концентрации РЭ в природных алмазообразующих карбонатитовых расплавах мантийных очагов. В результате обнаруживается, что основной вклад РЭ в материнские среды связан с компонентами мантийных перидотитов, при этом материнские среды обеднены средними (Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и тяжелыми (Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf) редкими элементами по сравнению с примитивным перидотитом. Повышенное содержание Sr, Nb, Ce в полностью смешимых карбонатно-силикатных расплавах можно связать с участием метасоматического агента в формировании очагов алмазообразующих карбонатитовых магм.

Редкие элементы, карбонатно-силикатная система, генезис алмаза, очаг алмазообразования, эксперимент.

INTERFACE PARTITION COEFFICIENTS OF TRACE ELEMENTS IN CARBONATE–SILICATE PARENTAL MEDIA FOR DIAMONDS AND PARAGENETIC INCLUSIONS (experiments at 7.0–8.5 GPa)

A.V. Kuzyura, Yu.A. Litvin, and T. Jeffries

Interface partition coefficients K_D^{TE} of a representative set of trace elements (TE) in the partly molten diamond-forming peridotite–eclogite–carbonatite system are experimentally determined at 7.0–8.5 GPa. The experimental data evidence that trace-element partition does not depend on the melt composition, with heavy rare-earth elements (HREE) concentrating mainly in garnet. Model TE partition coefficients for the natural diamond-forming carbonatite melts of mantle chambers are calculated based on TE concentrations in minerals of peridotite and eclogite parageneses of diamond inclusions, on the one hand, and on the experimental K_D^{TE} coefficients, on the other. The results show that the TE of the parental media are mostly the mantle peridotite components, with the parental media being depleted in medium (Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) and heavy (Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf) rare-earth elements relative to the primitive peridotite. The elevated contents of Sr, Nb, and Ce in the completely miscible carbonate–silicate melts might be due to the participation of “metasomatic agents” in the formation of chambers of diamond-generating carbonatite magmas.

Trace elements, carbonate–silicate system, diamond genesis, diamond formation chamber, experiment

ВВЕДЕНИЕ

Редкие элементы в парагенных фазах-включениях в природных алмазах создают общую картину геохимического фона алмазообразующих процессов в веществе мантии Земли. Парагенные минеральные включения в алмазах представляют собой фрагменты многофазовых алмазообразующих сред, свидетельствуя об их изменчивом многокомпонентном химическом составе. В мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза [Литвин, 2013] раскрываются закономерности изменения химического состава и фазового состояния материнских сред и обусловленные ими процессы образования алмазов и парагенных включений. Результаты физико-химических исследований алмазообразующих систем [Litvin, 2007; Shushkanova, Litvin, 2008; Литвин и др., 2012] при их обобщении совместно с данными аналитической минералогии включений [Соболев, 1974; Schrauder, Navon, 1994; Logvinova et al., 2008; Zedgenizov et al.,

© А.В. Кузюра, Ю.А. Литвин, Т. Джеффрис, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150115

2009] свидетельствуют о том, что полностью смесимые карбонатно-силикатные (карбонатитовые) расплавы с растворенным углеродом являются основой материнских сред. Главная аргументация связана с тем, что только в этих средах могут быть реализованы требования критерия сингенезиса алмазов и первичных включений [Литвин, 2004; Litvin, 2007] по обеспечению сопряженного формирования алмазов и всей совокупности парагенных фаз (и их фрагментарных включений).

Содержания редких элементов определены как в перидотитовых [Stachel, Harris, 1997] и эклогитовых [Stachel et al., 2004] минералах включений, так и в изолированных карбонатитовых фазах [Schrauder et al., 1996; Weiss et al., 2013]. Наиболее вероятно, что многокомпонентные карбонатитовые фазы, герметически включенные в алмазы, являются затвердевшими фрагментами полностью смесимых карбонатно-силикатных (карбонатитовых) материнских расплавов. Способность таких расплавов к алмазообразованию не может быть определена только из минералогических данных. Однако в тестовых экспериментах с расплавами, в составах которых воспроизведены составы карбонатитовых включений в алмазах Ботсваны [Schrauder, Navon, 1994], их высокая алмазообразующая эффективность однозначно доказана [Литвин, Жариков, 2000]. При этом содержание SiO₂ в карбонатитовых расплавах варьировалось в пределах 13.6—45.1 мас. %. Соответствие такого рода материнских расплавов критерию сингенезиса алмазов и первичных включений подтверждено в физико-химическом эксперименте [Литвин и др., 2012]. Содержания редких элементов в фазах-включениях в алмазах иногда используются для оценки возможной химической природы алмазообразующих сред. Например, по концентрациям РЭ в изолированных первичных включениях гранатов и клинопироксенов в поликристаллических алмазитах сделаны предположения о возможном участии карбонатитовых расплавов в генезисе алмаза [Kurat, Dobosi, 2000]. Это соответствовало результатам тестовых экспериментов по кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных системах [Литвин, 1998; Сокол и др., 1998; Palyanov et al., 1999]. В алмазах неоднократно обнаружены микровключения затвердевшего вещества высокоплотных материнских расплавов, в которых представлена карбонатитовая составляющая [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994]. Экспериментальными исследованиями физико-химического плана раскрыта существенная роль такого рода включений в выяснении фундаментальных физико-химических особенностей материнских сред алмазов и сингенетических включений в них [Литвин и др., 2012].

В последнее время получено немало аналитических данных по содержаниям редких элементов в изолированных включениях с затвердевшими расплавными и летучими компонентами в волокнистых алмазах и алмазах с оболочками [Zedgenizov et al., 2007; Klein-BenDavid et al., 2010, 2014; Weiss et al., 2013]. Особый интерес представляют единичные анализы содержаний РЭ для силикатных минералов и фрагментов карбонатитовых материнских расплавов, совмещенных в одном включении [Tomlinson et al., 2009]. Необходимо отметить, что точность анализа включенных фаз по содержаниям главных и редких элементов невысока из-за их малых размеров и, возможно, неизбежного вклада соседних фаз. Тем не менее предпринята попытка оценить коэффициенты распределения РЭ (Sr, Y, Lu, Tm, Er, Ho, Tb, Dy, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La, Ti, Nb) во включениях в алмазах кимберлитовой тр. Панда, Канада, в которых обнаружены минеральные фазы перидотитов (Cr-клинопироксен) и эклогитов (омфациит, гранат), сосуществующие с многофазовым флюидным веществом. На самом деле вещество флюида представляет собой в основном смесь затвердевшего многокомпонентного карбонатного расплава и К-хлорида, а также примеси летучего соединения H₂O. Строго говоря, полученные при этом оценки коэффициентов распределения РЭ невозможно распространить на пары минерал—карбонатитовый расплав материнских сред, свободных от хлоридных включений, что более типично для ассоциации первичных включений в природных алмазах. Тем более, что, по экспериментальным данным [Safonov et al., 2007], в условиях алмазообразования карбонатные и хлоридные расплавы могут находиться в состоянии жидкостной несмесимости. Не исключено, что распределение РЭ между этими расплавами влияет на относительные их содержания в паре минерал—карбонатитовый расплав. В связи с этим следует обратить внимание на то, что в случае эклогитовых пар клинопироксен—флюид и гранат—флюид значения коэффициентов распределения практически для всех РЭ, рассмотренных в работе [Tomlinson et al., 2009], более чем на порядок превышают коэффициенты распределения для тех же редких элементов, определенных экспериментально для пар эклогитовых клинопироксена и граната с полностью смесимым карбонатно-силикатным расплавом [Kuzyura et al., 2010].

Прямой подход к изучению межфазового распределения редких элементов между парагенными минералами перидотитового и эклогитового парагенезисов и карбонатитовыми расплавами, которые являются материнскими как для алмазов, так и парагенных минералов, обеспечивается мантийно-карбонатитовой теорией генезиса алмаза. Стало возможным экспериментальное определение геохимического фона алмазообразующих процессов с достоверным моделированием составов мантийных материнских сред алмазов и парагенных включений [Kuzyura et al., 2010; Кузюра и др., 2014].

Целью настоящей работы является прямое экспериментальное определение коэффициентов межфазового распределения Rb, Cs, Pb, Ba, Th, U, Nb, Ta, La, Ce, Sr, Pr, Nd, Zr, Hf, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y,

Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc в многокомпонентных алмазообразующих перидотит-карбонатитов и эклогит-карбонатитовой системах в *P-T*-условиях термодинамической стабильности алмаза. Полученные результаты приложены к оценке метасоматически-магматической модели происхождения очагов материнских сред алмазов, сингенетических включений и относительного вклада вещества мантийного источника, с одной стороны, и метасоматизирующего его агента, с другой.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Ранее авторами при высоком давлении были изучены фазовые превращения и межфазовое распределение редких элементов при частичном плавлении природного карбонатита [Kuzyura et al., 2010]. Предварительные данные по перидотит-карбонатитовой системе приведены в работе [Кузюра и др., 2014]. Составы химически изменчивой карбонатно-силикатной ростовой среды для алмаза моделировались меланократовыми карбонатитами чагатайского комплекса (Узбекистан), расплавы которых высокоэффективны для нуклеации алмазной фазы [Литвин и др., 2001, 2005]. При этом сингенетически с алмазами формируются гранаты и клинопироксены, подобные ассоциированным в высококальциевых алмазосных эклогитах и гроспидитах [Бобров и др., 2004].

Дальнейшее исследование распределения редких элементов в алмазообразующих мантийных системах направлено на многокомпонентные перидотит-карбонатитовую и эклогит-карбонатитовую системы. Валовый состав карбонатно-силикатных стартовых смесей (мас. %) оксидов элементов был следующим:

Per₃₀Carb₇₀ (обр. 2440): SiO₂ — 13.52, Al₂O₃ — 1.04, FeO — 15.08, CaO — 22.84, MgO — 12.41, Na₂O — 0.11, CO₂* — 35.01; Ecl₆₀Carb₄₀ (обр. 2233): SiO₂ — 32.73, Al₂O₃ — 9.49, FeO — 16.53, CaO — 10.70, MgO — 10.07, Na₂O — 0.72, CO₂* — 19.76; Ecl₆₀Dol₄₀ (обр. 2306): SiO₂ — 33.78, Al₂O₃ — 8.51, FeO — 8.61, CaO — 14.06, MgO — 13.87, Na₂O — 1.25, CO₂* — 19.93. CO₂* — расчетное, по разности итоговой суммы анализа и суммы остальных оксидов. Составы фаз перидотита и эклогита, использованных в экспериментах, имеют природные прототипы — гранатовый лерцолит [Mathias, 1970] и эклогит [Соболев, 1974] соответственно. Экспериментальные данные [Литвин и др., 2005; Бобров, Литвин, 2009] свидетельствуют, что карбонатно-силикатные расплавы исследуемых систем эффективны для образования алмаза и парагенных с ним минералов и расплавов.

Проведена серия опытов на установке типа «наковальня с лункой» (ИЭМ РАН) при 7.0—8.5 ГПа (что соответствует условиям стабильности алмаза) по исследованию равновесного распределения редких элементов типа минерал–расплав и минерал–минерал в системах перидотит–карбонатит и эклогит–карбонатит. Смесь редких элементов по 30 мг каждого соединения — оксидов Cs, Th, U, Ta, Nb, La, Ce, Pb, Pr, Nd, Zr, Hf, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, RbCl и Sr-, Ba-карбонатов — была подготовлена и гомогенизирована путем длительного перетирания в присутствии спирта, высушена и добавлена к карбонатно-силикатной смеси в соотношениях 98.6/1.4 для эклогит-карбонатитовой и 99/1 для перидотит-карбонатитовой систем. Стартовые карбонатно-силикатная и редкоэлементная смеси были смешаны между собой, тщательно гомогенизированы в течение 1 ч, высушены в течение нескольких дней при температуре 105 °С. Соотношения компонентов в стартовых материалах соответствовали [(Ol₆₀OPx₁₆CPx₁₂Grt₁₂)₃₀Carb₇₀]₉₉PE₁ для перидотит-карбонатитовой и [(CPx₅₂₋₆₄Grt₂₈₋₄₀(SiO₂)₂₀)_{59.3}Carb_{39.3}]_{98.6}PE_{1.4} для эклогит-карбонатитовой систем. Соотношения минералов корректировались для получения достаточно крупных зерен граната наряду с оливином и/или клинопироксеном. Карбонат отвечал составу доломита (CaCO₃)₅₀(MgCO₃)₅₀, а также тройному карбонату (CaCO₃)_{33.33}(MgCO₃)_{33.33}(FeCO₃)_{33.33}. Экспериментальная ячейка [Litvin, 1991; Kuzyura et al., 2010] 30 мм внешним диаметром сделана из литографского камня (известняк, Алгетское ущелье, Грузия). В ячейку вставляется графитовый стержень высотой 7.2 мм и 6 мм в диаметре. В стержне, одновременно являющемся и нагревателем, сделано отверстие 2 × 2 мм для образца, в которое помещается стартовая смесь. Втулка между ячейкой и графитовым нагревателем с 8 мм внешним и 6 мм внутренним диаметрами, сделанная из прессованной смеси MgO и BN (3:1), служила термоизолятором. Распределение температуры в исследуемых сильно сжатых образцах было достаточно однородным (в пределах ±20 °С) из-за их малых размеров и центральной позиции образцов внутри нагревателя. Давление и температуру предварительно калибровали соответственно с помощью датчиков из Вi, Tl и Ва и термпары Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₀₆ с коррекцией давления по кривой равновесия графит—алмаз. Точность определения давления и температуры оценивается как ±0.1 ГПа и ±20 °С [Литвин, 1991; Kuzyura et al., 2010]. После закалки со скоростью около 300 °С/с образцы извлекали, из них готовили полированные препараты. Экспериментальные образцы изучали на электронном микроскопе CamScan M2300 (VEGA TS 5130MM) с анализом общих составов фаз на электронном энергодисперсионном микроспектрометре Link INCA Energy в ИЭМ РАН (при участии А.Н. Некрасова, К.В. Вана и А.А. Вирюс). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Содержания редких элементов в тех же образцах (после удаления углеродного напыления) определяли методом LA-ICP-

MS в минералогическом отделении Музея естественной истории в Лондоне с использованием прибора Thermo Elemental PQ3 +S ICP-MS с лазером New Wave UP213AI ($\lambda = 213$ нм) и аппарата Agilent 7500cs ICP-MS с лазером New Wave UP193FX ($\lambda = 193$ нм). Режимы работы лазеров обеспечивали плотность излучения 3 Дж/см² и частоту импульсов 10 Гц. Данные масс-спектрометрии записывали с разрешением во времени при выдержке 10 мс. Анализировали однородные или мелкозернистые участки расплава, предпочтительно без крупных дендритов (диаметр луча составлял при этом 40—50 мкм), и изометрические зерна минералов — граната, клинопироксена и оливина (минимальный диаметр кратера соответствует 20 мкм). Сходимость данных обеспечивали тем, что до каждой сессии анализов и после нее осуществляли внешнюю калибровку по стандартам — стеклу NIST 610 и базальтовому стеклу BCR. Для корректировки эффекта матрицы и разницы в массах, потерянных образцами и стандартами, использовали внутренний стандарт — концентрация Ca в исследуемой фазе (или концентрация Si, если Ca не обнаруживался), предварительно определяемая электронным микроскопом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержания главных и редких элементов в экспериментальных фазах представлены в табл. 1, приведены результаты для самых демонстративных образцов, в которых зерна образованных силикатных минералов находятся в контакте с расплавом. Продукты экспериментов состоят из пироп-альмандин-гроссуляровых гранатов $\text{Prp}_{0.76-0.83}\text{Gros}_{0.12-0.16}\text{Alm}_{0.02-0.12}$ для эклогит-карбонатитовой и $\text{Prp}_{0.13-0.71}\text{Gros}_{0.25-0.77}\text{Alm}_{0.03-0.60}$ для перидотит-карбонатитовой систем, а также геденбергит-диопсидового клинопироксена с эгириновой компонентой ($\text{Na}_2\text{O} = 0.40\text{—}4.72$ мас. %), оливина $\text{Fo}_{0.85-0.98}$, смеси карбонатов и закалочного карбонатно-силикатного расплава (рис. 1, см. табл. 1). В обр. 2306 зафиксировано образование нескольких кристаллов оливина, составы которых также приведены в табл. 1, т.е. образец можно отнести к оливиновым эклогитам, редко встречающихся среди мантийных ксенолитов в кимберлитах [Dawson, 1980]. Размеры гранатов и клинопироксенов достигали 200 мкм, оливинов — 150 мкм. В условиях экспериментов формировались полностью смесимые карбонатно-силикатные расплавы. Эти расплавы в процессе закалки превращаются в мелкозернистые твердые вещества с дендритоподобной текстурой (как и в экспериментах по «карбонатному» синтезу алмазов), тогда как расплавы природных меланократовых карбонатитов Чагатая (Узбекистан) закалываются в плотное однородное стекло [Kuzyura et al., 2010]. Тем не менее в исследуемых системах также встречаются участки закалочного стекла. Типичные закалочные вещества карбонатно-силикатных расплавов перидотит-карбонатитовой и эклогит-карбонатитовой систем состоят из мелких карбонатных кристаллов с оксидами и силикатами в интерстициях. Расплавы (от карбонатитовых до доломитовых) содержат 41—54 мас. % CO_2 . Магнезиальность ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$) закалочных расплавов соответствует 0.85—0.98. Кристаллы граната, клинопироксена и оливина в образцах обычно окружены карбонатно-силикатным расплавом. В некоторых случаях из-за низкой вязкости расплава и гравитации крупные кристаллы фракционируют и отделяются от материнских карбонатно-силикатных расплавов, что приводит к образованию их скоплений.

Концентрации редких элементов в экспериментальных фазах представлены в табл. 1. Можно заметить, что для перидотит-карбонатитовой системы характерно более интенсивное (в 2—10 раз) накопление тяжелых РЭ в гранате, чем в эклогит-карбонатитовой системе; в клинопироксене перидотит-карбонатитовой системы, наоборот, содержания РЭ несколько ниже, чем в эклогит-карбонатитовой (до одного порядка); различие в содержаниях РЭ в оливине наименее заметно. Из литературы [Thibault et al., 1992; Lee et al., 1994] известно о достаточно высоких скоростях достижения равновесных условий в системах, содержащих карбонатную составляющую. Экспериментальные данные [Brey et al., 2008] свидетельствуют о том, что равновесие перидотита с карбонатно-силикатным расплавом достигается в течение первых часов, и состав расплава после этого значительно не меняется, что согласуется с условиями наших экспериментов при выдержках 60—180 мин.

Коэффициенты распределения редких элементов между минералами (гранатом, клинопироксеном, оливином) и карбонатно-силикатным расплавом, приведенные в табл. 2, были рассчитаны по отношениям концентраций в минерале и расплаве, следуя терминологии, принятой в работе [Beattie et al., 1993]. Также подсчитаны коэффициенты распределения типа минерал-минерал для пар Grt-Cpx и Grt-Ol . Построенные спайдер-диаграммы (рис. 2) наглядно демонстрируют особенности межфазового распределения редких элементов.

Анализ спайдер-диаграмм показывает, что главными участниками распределения РЭ являются гранат и расплав. Основная характеристика полученной картины распределения — различное поведение легких редких элементов (La, Ce, Pr, Rb, Ba), с одной стороны, средних и тяжелых (Zr, Hf, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), с другой. Легкие элементы остаются в основном в расплаве, в то время как тяжелые распределяются в гранат. Кристаллизация минералов из расплава приводит к тому, что при появлении граната на ликвидусе в него перераспределяются тяжелые элементы, а остаточный расплав обедняется ими. Sc также накапливается в основном в гранате ($K_{\text{p Grt}}^{\text{Sc}} = 58.08$ для перидотит-

Таблица 1. Содержания главных (мас. %) и редких (ppm) элементов в экспериментальных фазах

Компо- нент	Эклогит-карбонатитовая система							Перидотит-карбонатитовая система			
	Обр. 2233			Обр. 2306				Обр. 2440			
	[[CPx ₆₄ Grt ₁₆ (SiO ₂) ₂₀] _{59.3} Carb _{39.3}] _{98.6} PЭ _{1.4} ¹			[[CPx ₅₂ Grt ₂₈ (SiO ₂) ₂₀] _{59.3} Dol _{39.3}] _{98.6} PЭ _{1.4} ¹				[Ol ₆₀ OPx ₁₆ CPx ₁₂ Grt ₁₂] ₃₀ Carb ₇₀] ₉₉ PЭ ₁ ¹			
	1510 °C			1600 °C				1460 °C			
	8.5 ГПа			8.5 ГПа				7.0 ГПа			
	60 мин ²			155 мин ²				180 мин ²			
	Grt (n = 4)	Cpx (n = 4)	L (n = 3)	Grt (n = 6)	Cpx (n = 4)	Ol (n = 4)	L (n = 4)	Grt (n = 3)	Cpx (n = 2)	Ol (n = 3)	L (n = 3)
SiO ₂	43.48	56.48	43.08	44.55	55.36	41.23	11.46	43.31	54.02	40.02	13.03
TiO ₂	0.09	0.03	0.55	0.10	0.04	0.07	0.02	—	—	—	—
MnO	0.03	0.04	0.06	0.08	0.06	0.05	0.04	0.00	0.00	—	—
Al ₂ O ₃	22.20	8.63	6.35	21.04	4.06	0.34	1.80	23.60	2.73	0.00	2.71
Cr ₂ O ₃	0.12	0.09	0.03	0.11	0.04	0.01	0.04	—	—	—	—
FeO	7.62	3.24	3.13	2.80	0.99	1.92	1.18	2.61	0.71	14.35	1.70
Na ₂	0.44	4.72	3.99	0.34	1.83	0.11	0.61	0.00	0.58	0.00	0.46
MgO	21.19	13.80	9.85	23.79	19.02	55.19	41.56	20.57	18.15	45.63	17.30
CaO	4.78	12.60	10.82	6.50	18.64	0.16	8.30	9.90	23.81	0.00	21.84
K ₂ O	0.05	0.36	2.59	0.04	0.05	0.04	1.36	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	100.00	100.00	80.45	99.67	100.71	99.29	66.65	100.00	100.00	100.00	57.04
Sc	543.00	129.00	120.00	764.00	83.80	66.00	61.70	1240.00	69.70	62.50	21.35
Rb	1.09	11.30	94.65	1.42	40.45	16.60	213.00	0.89	1.40	1.25	99.50
Sr	1.11	71.20	138.50	2.15	99.55	48.80	244.00	0.90	43.90	1.26	113.00
Y	694.00	134.00	188.50	340.00	73.65	43.30	117.00	1002.50	22.95	33.40	67.85
Zr	112.90	23.70	54.55	227.00	24.25	20.00	122.00	363.50	3.57	10.62	54.40
Nb	1.41	18.60	148.00	2.44	18.46	13.30	122.00	2.82	1.62	2.22	51.40
Cs	0.36	14.70	83.80	2.17	28.90	22.40	141.00	0.20	1.15	0.88	87.05
Ba	0.00	28.60	218.50	0.00	86.05	28.40	354.00	2.77	17.45	11.30	374.00
La	0.20	19.10	139.00	0.42	30.60	15.20	107.00	0.17	3.75	0.53	61.65
Ce	1.05	32.20	163.00	2.09	53.10	24.40	126.00	0.66	6.30	0.88	65.80
Pr	3.15	37.20	159.50	4.32	50.70	23.70	108.00	2.35	9.21	0.76	63.90
Nd	8.44	43.60	145.50	9.71	20.70	26.70	104.00	6.49	11.95	1.04	66.20
Sm	42.15	72.20	159.50	36.80	60.60	33.10	104.00	48.75	18.65	2.81	73.25
Eu	77.75	89.50	171.50	82.20	72.80	38.90	105.00	100.15	22.75	4.07	69.55
Gd	146.00	109.00	185.00	116.00	71.40	37.10	107.00	192.00	23.55	8.56	74.85
Tb	275.50	124.00	190.00	193.00	74.45	40.50	112.00	387.00	26.15	14.80	74.55
Dy	471.50	141.00	199.00	293.00	77.90	47.10	116.00	687.50	28.55	25.05	72.90
Ho	349.50	70.90	97.55	179.00	36.25	23.00	57.70	492.50	12.60	16.90	31.90
Er	1040.50	154.00	204.50	468.00	83.90	52.30	120.00	1500.00	25.45	49.85	70.70
Tm	1410.00	161.00	209.00	534.00	83.40	56.20	127.00	2120.00	25.20	66.25	68.90
Yb	1890.00	174.00	224.00	630.00	82.45	58.50	123.00	2765.00	23.75	78.70	65.15
Lu	2230.00	163.00	205.00	638.00	74.60	58.80	126.00	3070.00	20.35	91.60	59.00
Hf	108.40	47.90	97.80	267.00	29.40	24.50	127.00	313.50	8.32	11.05	56.85
Ta	4.49	25.00	177.50	6.67	28.05	15.30	154.00	15.39	2.33	4.84	87.05
Pb	0.00	31.90	133.00	1.70	33.70	19.60	136.00	0.54	7.94	2.67	77.25

Примечание. n — количество точек (для минералов) или площадей (для расплавов) анализа.

¹ Стартовый состав.

² Время выдержки.

Таблица 2.

**Коэффициенты распределения РЭ между минералами
и карбонатно-силикатным расплавом, а также между минералами**

Компо- нент	$K_p(\text{Grt-L})$			$K_p(\text{Cpx-L})$			$K_p(\text{Ol-L})$		$K_p(\text{Grt-Cpx})$		$K_p(\text{Grt-Ol})$	
	PC	EC	обр. 1638*	PC	EC	обр. 1638*	PC	EC	PC	EC	PC	EC
Rb	0.01	0.01	0.12	0.01	0.15	0.01	0.11	0.06	0.43	0.03	0.02	0.05
Cs	0.00	0.01	0.10	0.01	0.19	0.00	0.23	0.04	0.09	0.05	0.01	0.05
Pb	0.01	0.01	0.10	0.10	0.24	0.02	0.21	0.10	0.05	0.02	0.01	0.05
Ba	0.01	0.00	0.11	0.05	0.19	0.01	0.12	0.12	0.11	0.00	0.01	0.01
Th	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.02	0.20	0.13	1.50	0.38	0.50	0.18
U	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.02	0.43	0.44	2.00	0.65	1.00	1.00
Nb	0.05	0.01	0.17	0.03	0.14	0.01	0.16	0.06	1.14	0.08	0.10	0.10
Ta	0.18	0.03	0.16	0.03	0.16	0.02	0.14	0.06	4.34	0.14	0.29	0.24
La	0.00	0.00	0.12	0.06	0.21	0.01	0.20	0.07	0.03	0.01	0.00	0.02
Ce	0.01	0.01	0.15	0.10	0.31	0.02	0.28	0.08	0.07	0.02	0.01	0.05
Sr	0.01	0.01	0.06	0.39	0.46	0.05	0.29	0.07	0.01	0.01	0.01	0.02
Pr	0.04	0.03	0.22	0.14	0.35	0.02	0.32	0.07	0.17	0.04	0.05	0.10
Nd	0.10	0.08	0.32	0.18	0.25	0.02	0.37	0.07	0.36	0.10	0.15	0.20
Zr	6.68	1.97	0.85	0.07	0.32	0.09	0.24	0.14	67.97	5.10	5.04	6.11
Hf	5.51	1.61	0.95	0.15	0.36	0.20	0.28	0.14	25.17	4.43	4.16	5.88
Sm	0.67	0.31	0.71	0.25	0.52	0.04	0.46	0.07	1.75	0.31	0.94	0.60
Eu	1.44	0.62	0.85	0.33	0.61	0.04	0.53	0.08	2.94	0.54	1.85	1.14
Gd	2.57	0.94	1.25	0.31	0.63	0.04	0.50	0.10	5.45	0.80	2.68	1.68
Tb	5.19	1.59	1.58	0.35	0.66	0.05	0.52	0.13	9.92	1.09	4.14	2.58
Dy	9.43	2.45	1.92	0.39	0.69	0.06	0.58	0.18	16.14	1.86	5.31	3.35
Y	14.78	3.29	2.48	0.34	0.67	0.06	0.53	0.22	29.40	2.35	6.79	4.23
Ho	15.44	3.34	2.25	0.39	0.68	0.06	0.57	0.24	26.26	2.46	6.54	4.19
Er	21.22	4.49	2.54	0.36	0.73	0.07	0.63	0.29	39.55	2.96	7.42	4.82
Tm	30.77	5.48	2.66	0.37	0.71	0.08	0.64	0.38	56.66	3.46	8.28	5.12
Yb	42.44	6.78	2.81	0.36	0.72	0.08	0.68	0.48	78.30	4.18	9.36	5.80
Lu	52.03	7.97	2.90	0.34	0.69	0.09	0.67	0.59	101.36	4.79	9.24	5.84
Sc	58.08	8.45	3.01	3.26	1.22	1.47	1.54	1.43	11.98	3.98	4.34	6.25

Примечание. PC — перидотит-карбонатитовая система, EC — эклогит-карбонатитовая система (обобщенная).

* Образец из работы [Kuzuyura et al., 2010].

карбонатитовой и 8.45 для эклогит-карбонатитовой систем), оливин и клинопироксен включают Sc в свою структуру в меньшей степени ($K_{p\text{Ol}}^{\text{Sc}} = 1.54$ и 1.43 , $K_{p\text{Cpx}}^{\text{Sc}} = 3.26$ и 1.22 для перидотит-карбонатитовой и эклогит-карбонатитовой систем соответственно). Следует отметить, что все $K_p^{\text{PЭ}}$ в клинопироксене и оливине ниже единицы, кроме K_p^{Sc} . Этот факт показывает, что эти минералы практически не принимают участия в распределении РЭ (за исключением Sc), т.е. их значение в геохимии редких элементов ограничено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЕ К ПРИРОДНЫМ УСЛОВИЯМ

Достоверные данные о распределении РЭ между минералами перидотитового и эклогитового парагенезисов, с одной стороны, и карбонатно-силикатными материнскими расплавами природных алмазов, с другой, — отсутствуют. Это обусловлено тем, что минералогические данные о фрагментах материнских расплавов, захваченных совместно с минералами, парагенными с алмазом, т.е. о парах минерал—затвердевший материнский расплав, единичны [Tomlison et al., 2009]. Как рассмотрено выше, определение содержания ограниченного числа РЭ в фазах затвердевшего карбонатитового расплава усложнено малыми размерами карбонатных фаз и их принадлежностью к многофазовой флюидной ассоциации во включениях.

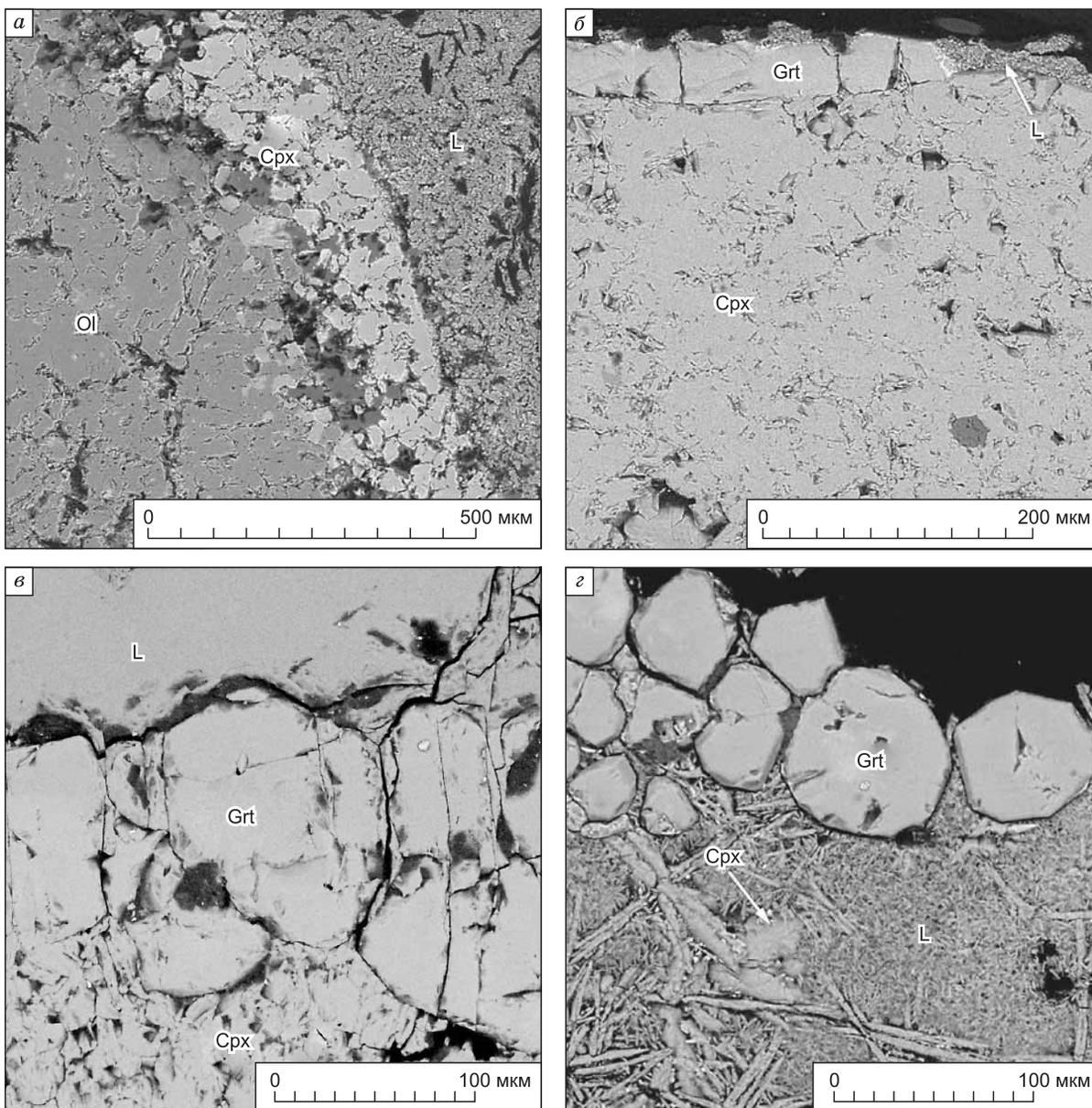


Рис. 1. Равновесные минеральные фазы и карбонатно-силикатный расплав, получившиеся в экспериментах с перидотит-карбонатитовой (а, б) и эклогит-карбонатитовой (в, з) системами.

Ol — оливин, Cpx — клинопироксен, L — карбонатно-силикатный расплав, Grt — гранат.

Прямое экспериментальное определение содержаний РЭ в сосуществующих фазах (парагенных минералах и затвердевших материнских карбонатно-силикатных расплавах) и, соответственно, расчеты коэффициентов распределения редких элементов для представительных фаз алмазообразующих карбонатно-силикатных систем стали возможными на основе физико-химического эксперимента. Очевидно, что такого рода данные могут обеспечить достоверную интерпретацию содержаний редких элементов в минералах-включениях перидотитового и эклогитового парагенезисов в природных алмазах, а также их использование для более углубленной интерпретации процессов природного алмазообразования по их геохимическому фону.

На спайдер-диаграммах (см. рис. 2) представлены экспериментально определенные коэффициенты межфазового распределения редких элементов $K_p^{PЭ}$ в алмазообразующих перидотит-карбонатитовой и эклогит-карбонатитовой системах с участием полностью смесимых карбонатно-силикатных (карбонатитовых) расплавов. Здесь же для сравнения даны $K_p^{PЭ}$ для пар силикатный минерал—силикатный расплав и силикатный минерал—карбонатный расплав по литературным данным [Brenan, Watson, 1991;

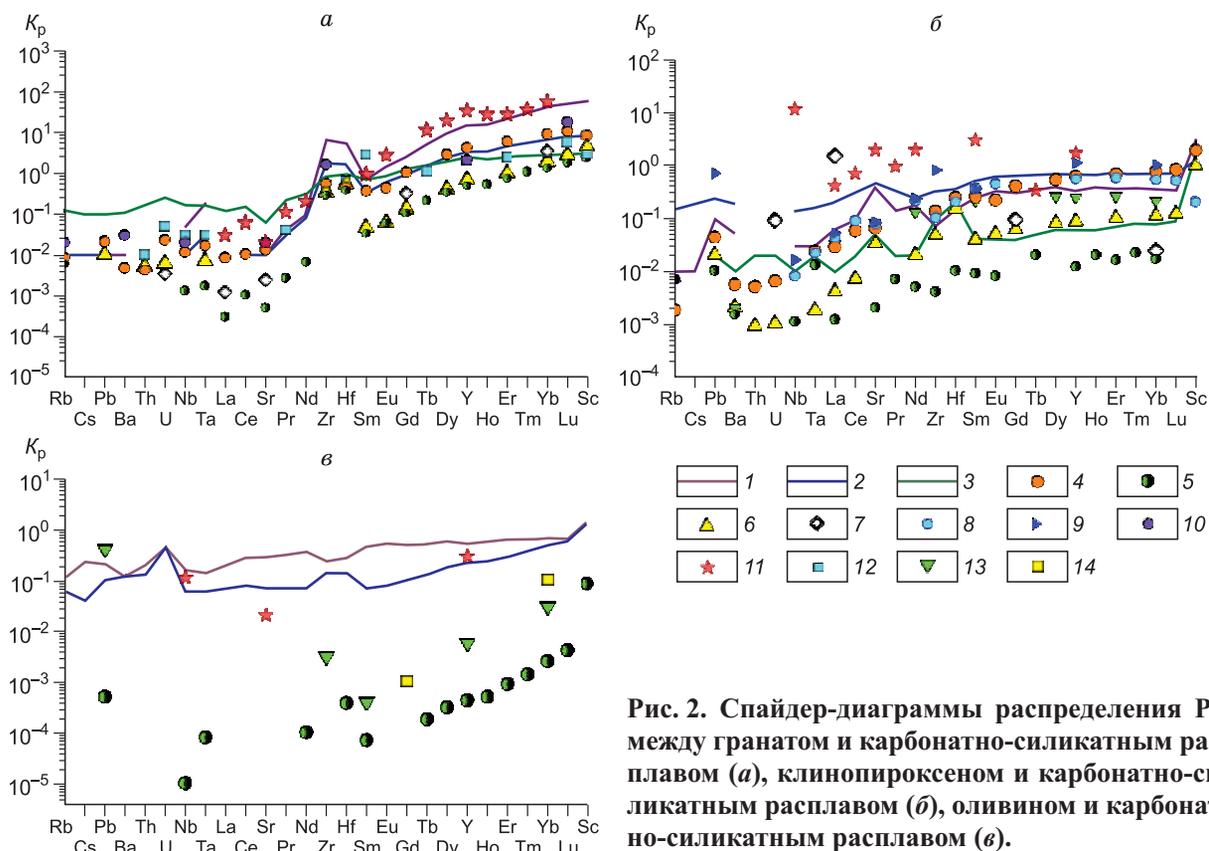
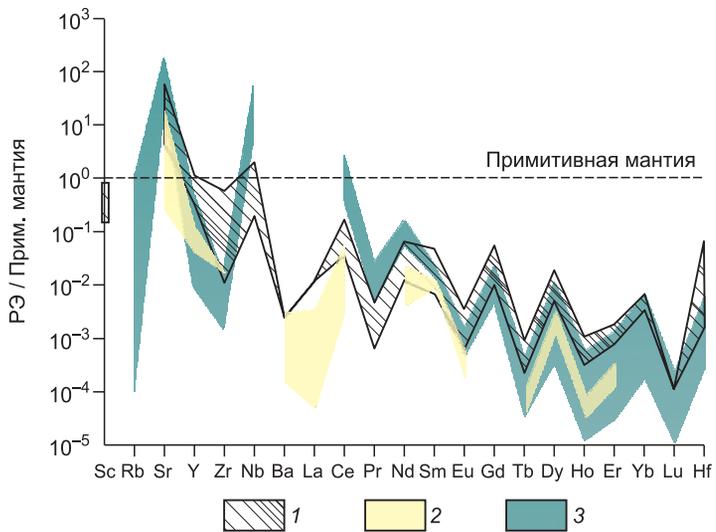


Рис. 2. Спайдер-диаграммы распределения РЭ между гранатом и карбонатно-силикатным расплавом (а), клинопироксеном и карбонатно-силикатным расплавом (б), оливином и карбонатно-силикатным расплавом (в).

1, 2 — настоящая работа: 1 — перидотит-карбонатитовая и 2 — эклогит-карбонатитовая системы; 3 — [Kuzyura et al., 2010], 4 — [Pertermann et al., 2004], 5 — [Gimis et al., 2013], 6 — [Dasgupta et al., 2009], 7 — [Hammouda et al., 2009], 8 — [McDade et al., 2003]; 9 — [Blundy, Dalton, 2000]; 10 — [Sweeney et al., 1995]; 11 — [Tomlinson et al., 2009]; 12 — [van Westrenen et al., 1999], 13 — [Sobolev, 1974], 14 — [Brenan, Watson, 1991].

Рис. 3. Спайдер-диаграмма с полями экспериментальных и природных расплавов.

Концентрации редких элементов нормированы к примитивной мантии [Lubetskaya, Korenaga, 2007]. 1 — перидотитовые ксенолиты, тр. Витим, Сибирь [Попов, 2004]; 2 — эклогитовые ксенолиты, тр. Робертс Виктор, Южная Африка [Harte, Kirkley, 1997]; 3 — включения в алмазах, тр. Акватия, Гана [Stachel, Harris, 1997].



Sweeney et al., 1992, 1995; van Westrenen et al., 1999; Blundy, Dalton, 2000; McDade et al., 2003; Pertermann et al., 2004; Walter et al., 2008; Dasgupta et al., 2009; Hammouda et al., 2009; Tomlinson et al., 2009; Kuzyura et al., 2010; Gimis et al., 2013].

Обнаруживается, что по экспериментальным данным при 7.0—8.5 ГПа для мантийных систем перидотит—карбонатит и эклогит—карбонатит, включая алмазообразующие, характерны подобные тенденции распределения коэффициентов распределения K_p^{PE} минерал—расплав с максимальным их перераспределением в гранат. Пары гранат—расплав демонстрируют близкие картины распределения между гранатом и карбонатно-силикатным расплавом (данная работа) [Kuzyura et al., 2010], между гранатом и

силикатным расплавом [van Westrenen et al., 1999; Pertermann et al., 2004], а также между гранатом и карбонатным расплавом [Sweeney et al., 1995; Tomlinson et al., 2009]. При этом тяжелые РЭ концентрируются в гранате с максимальными содержаниями Lu или Sc, а остальные перераспределяются в расплавы.

Следует отметить, что картина распределения РЭ в работе [Tomlinson et al., 2009] основана на природных данных о сосуществующих в одном включении в алмазе минеральных и многофазовых флюидных включениях. При этом коэффициенты распределения K_r^{PE} рассчитаны для ограниченного набора элементов. Коэффициенты распределения для пары Grt—L в случае тяжелых элементов выше на 1—3 порядка всех остальных, что согласуется с полученными в настоящей работе прямыми экспериментальными измерениями.

Заметно ниже коэффициентов, полученных в данной работе, по оси ординат (на 1—2 порядка) стоят K_r^{PE} между гранатом и карбонатно-силикатным расплавом в работах [Dasgupta et al., 2009; Ham-mouda et al., 2009; Girmis et al., 2013].

Разница на 1—4 порядка наблюдается и для K_r^{PE} между клинопироксеном и различными расплавами, а также оливином и расплавами, хотя общая тенденция распределения соблюдается. Максимальная разница — между коэффициентами, полученными в данной работе, и коэффициентами из [Girmis et al., 2013]. Обращает на себя внимание, что содержания воды в «силикокарбонатных» расплавах, ассоциированных с твердыми фазами, в работе [Girmis et al., 2013] являются повышенными (12.5—30.3 мас. %).

Таким образом, несмотря на существенные различия физических параметров и химических составов сосуществующих расплавных фаз, тенденции распределения редких элементов для карбонатно-силикатных, карбонатных и силикатных расплавов совпадают, т.е. распределение минерал—расплав в карбонатно-силикатных системах не зависит от температуры, давления и состава расплава—партнера. К такому же выводу пришли и А. Гирнис с соавторами [Girmis et al., 2013]. Это означает, что указанное сходство картин распределения РЭ в парах минерал—расплав с участием расплавов с совершенно различными химическими составами не позволяет однозначно определить химическую природу расплавленного «партнера» по содержанию редких элементов в сосуществующем минерале, например, гранате (основной фазой-концентратом РЭ в рассматриваемых случаях).

Образованные в экспериментах карбонатно-силикатные расплавы являются алмазообразующими при условии насыщения систем растворенным углеродом. Учитывая концентрационный барьер нуклеации алмаза (КБНА) [Литвин и др., 2008], в одних случаях эти расплавы будут способны к спонтанной нуклеации алмазной фазы (расплавы из обр. 2306 и 2440), в другом случае (обр. 2233) в расплаве смогут расти ранее образованные спонтанные кристаллы. Таким образом, продукты экспериментов моделируют алмазообразующие среды со сформированными в них силикатными минералами.

Геохимический фон алмазообразующих процессов представляет интерес для идентификации и оценки вкладов различных мантийных источников редких элементов в формировании карбонатитовых материнских сред алмазов и их парагенных включений. Очевидно, что происхождение материнских сред доминирующей массы природных алмазов и первичных фаз-включений обусловлено общим процессом магматической эволюции мантийного вещества и сопряжено с ним физико-химически и пространственно. Данными физико-химического эксперимента и аналитической минералогии фаз-включений обосновано, что герметические первичные включения (с признаками остаточного давления) в природных алмазах представляют собой фрагменты гетерогенных алмазообразующих сред, но не минералов вмещающей мантии. Это согласуется с представлением, что материнские среды алмазов и включений, в основе которых полностью смесимые карбонатно-силикатные расплавы, образуют самостоятельные магматические очаги во вмещающих породах мантии.

Можно допустить, что в формировании материнских карбонатно-силикатных расплавов и их очагов определяющее значение имеет взаимодействие перидотитового вещества верхней мантии с «метасоматическим агентом». При этом эволюция петрологических и геохимических процессов определяется в соответствии со следующим сценарием. На первом метасоматически-магматическом этапе при воздействии мантийного метасоматического агента происходит частичная карбонатизация мантийного перидотита и генерация карбонатных расплавов (размеры очага определяются метасоматизирующей емкостью агента). На следующем растворно-магматическом этапе в карбонатных расплавах растворяются как главные (оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат), так и акцессорные минералы вмещающих перидотитов, летучие соединения и углерод, а также механически проникают нерастворимые фазы (сульфиды). В результате формируются материнские перидотит-карбонатит-углеродные магмы алмазов и включений, при этом эти магмы содержат как парагенные растворимые силикатные минералы, так и ксеногенные сульфидные нерастворимые минералы или несмесимые расплавы. На последнем фракционно-кристаллизационном этапе естественное охлаждение материнских магм в очаге автоматически вызывает сингенетическую кристаллизацию алмаза и минеральных включений (представляющих собой

перекристаллизованные минералы мантийного перидотита). Вместе с тем материнские магмы в режиме фракционной кристаллизации претерпевают ультрабазит-базитовую эволюцию [Litvin, 2013], ответственную за перидотит-эклогитовый парагенетический переход в ассоциации силикатных минералов, что согласуется с общими петрохимическими трендами для ультраосновных и основных пород мантии и алмазоносных ассоциаций перидотитового и эклогитового парагенезисов [Соболев, 1974]. Значение летучих компонентов в генезисе алмаза ограничено, поскольку они не способны к формированию в условиях мантии стационарно устойчивых фаз из-за малых концентраций и высокой химической активности, высокой растворимости в магматических расплавах.

К идее метасоматического агента обращались многие исследователи мантийного вещества. В работе [Dalton, Presnall, 1998] рассматривается формирование карбонатно-силикатных расплавов в условиях верхней мантии. Агент характеризуется как карбонатитовые расплавы в работах [Wallace, Green, 1988; Yaxley et al., 1998; Когарко, 2006]. Просматривается связь формирования подобных расплавов с находками микровключений карбонатно-силикатных расплавов в алмазах [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Ширяев и др., 2005; Logvinova et al., 2006, 2008; Klein-BenDavid et al., 2007, 2009; Zedgenizov et al., 2007, 2009; Скузоватов и др., 2011], а также с образованием резервуаров алмазообразующих карбонатно-силикатных расплавов в результате первичной обработки вмещающей гранат-лерцолитовой мантии метасоматическими агентами [Litvin, 2011, 2013].

Таким образом, химические составы по основным и редким элементам алмазообразующих карбонатно-силикатных (карбонатитовых магм) определялись, вероятно, двумя главными источниками — мантийным перидотитом и метасоматическими агентами. Образовавшийся геохимический фон по редким элементам неразрывно связан, сопровождает и приспосабливается, благодаря механизмам межфазового распределения РЭ, к процессам физико-химической эволюции и дифференциации алмазообразующих материнских сред с образованием алмазов и всей совокупности сингенетических минералов, в том числе и минералов-включений.

Экспериментальное определение коэффициентов межфазового распределения редких элементов в карбонатно-силикатных материнских средах алмазов и парагенных включений позволяет определить РЭ, изначально связанные как с мантийными перидотитовыми источниками, так и метасоматическими агентами, а затем вовлеченные в алмазообразующие процессы и формирование материнских магматических очагов. Основываясь на минералогических данных по содержанию РЭ в минералах перидотитового и эклогитового парагенезисов, включенных в алмазы, а также из алмазоносных ксенолитов ряда кимберлитовых трубок [Harte, Kirkley, 1997; Stachel, Harris, 1997; Ionov, 2004], с одной стороны, и экспериментально определенных в настоящей работе значениях коэффициентов распределения $K_r^{РЭ}$ между минералами и материнскими расплавами, с другой, — рассчитаны содержания РЭ в очагах алмазообразующих карбонатитовых расплавов. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде полей модельных расплавов на спайдер-диаграмме. По оси абсцисс элементы расположены по возрастанию заряда.

Сравнение содержаний РЭ в экспериментальных минеральных фазах и в первичных включениях силикатных минералов в алмазах кимберлитовой тр. Акватия, Гана, а также в минералах алмазоносных ксенолитов трубок Робертс Виктор и Витим свидетельствуют о следующем. Материнские расплавы алмазов и фаз-включений существенно обеднены средними (Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и тяжелыми (Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf) РЭ по сравнению с примитивным перидотитом. В то же время они обогащены легкими (Rb, Sr) РЭ, тяжелыми Zr, Nb, редкоземельным Y, а также переходным Sc, но их содержания на 1—4 порядка ниже, чем в примитивном мантийном перидотите [Lyubetskaya, Kogenaga, 2007]. Вероятно, основной вклад РЭ связан с редкоземельными компонентами перидотитовой мантии. Обращает на себя внимание повышенное содержание Sr, Nb, а также Ce в расчетных материнских расплавах. Это явление можно связать с участием метасоматического агента. На спайдер-диаграмму нанесено поле расплавов из реальных включений в алмазах (тр. Акватия, Гана) [Stachel, Harris, 1997]. Эти расплавы сильно обогащены Sr, Nb и Ce, привнос которых, вероятнее всего, осуществлен метасоматическим агентом. Их положение на спайдер-диаграмме достаточно низкое, что свидетельствует о том, что содержания 2—5-валентных элементов (тяжелых редкоземельных элементов и элементов с высокой энергией кристаллического поля) в них стремятся к нулю. Это значит, что в равновесии с таким расплавом могла находиться представительная гранатовая фаза (в эклогитовой ассоциации), в которую перераспределилась большая часть этих элементов. И, наоборот, в равновесии с расплавом, из которого образовался алмазоносный перидотитовый ксенолит из тр. Витим (см. рис. 3), находилось меньше граната, что свидетельствует об образовании перидотитовой ассоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены прямые экспериментальные определения при давлениях 7.0—8.5 ГПа концентраций редких элементов в сосуществующих минералах: оливине, гранате и клинопироксене, с одной стороны,

и полностью смесимых карбонатно-силикатных расплавах, с другой, — для многокомпонентных алмазообразующих систем перидотит—карбонатит и эклогит—карбонатит. Это позволило рассчитать равновесные коэффициенты межфазового распределения $K_p^{PЭ}$ для Rb, Ba, Ta, Nb, La, Ce, Pb, Pr, Sr, Nd, Zr, Hf, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Sc для условий природного алмазообразования. Важная роль в межфазовом распределении принадлежит гранату, в который распределяются тяжелые РЭ, тогда как в карбонатно-силикатные расплавы — легкие. Построены спайдер-диаграммы распределения редких элементов, интерпретация которых позволяет выделить группу редких элементов, поступивших в материнские среды вместе с основными компонентами мантийного перидотита. Вместе с тем привнос в материнские магмы Sr, Nb и Ce, вероятнее всего, осуществлен компонентами метасоматического агента. Это свидетельствует о первоначальном формировании карбонатно-силикатных (карбонатитовых) материнских сред алмазов и сингенетических включений в результате взаимодействия метасоматического агента с веществом мантийного перидотита с последующей ультрабазит-базитовой эволюцией материнских магм.

Авторы выражают благодарность анонимному рецензенту и А.Г. Соколу за полезные замечания и рекомендации, которые были учтены при доработке рукописи.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-1386.2013.5 и РФФИ (гранты 12-05-33044, 13-05-00835, 14-05-00537).

ЛИТЕРАТУРА

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1571—1587.

Бобров А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К. Фазовые отношения и синтез алмаза в карбонатно-силикатных породах чагатайского комплекса, Западный Узбекистан: результаты экспериментов при $P = 47$ ГПа и $T = 1200—1700$ °С // Геохимия, 2004, № 1, с. 49—60.

Когарко Л.Н. Обогащенные мантийные резервуары — источник щелочного магматизма // Глубинный магматизм. Его источники и плюмы. Труды VI Международного семинара, Иркутск, Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2006, с. 55—70.

Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Джеффрис Т., Уолл Ф. Распределение редких элементов между алмазообразующими расплавами и минералами перидотит-карбонатитовой системы // ДАН, 2014, т. 455, № 4, с. 453—458.

Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М., Наука, 1991, 312 с.

Литвин Ю.А. Горячие точки мантии и эксперимент до 10 ГПа: щелочные реакции, карбонатизация литосферы, новые алмазообразующие системы // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1772—1779.

Литвин Ю.А. Генезис алмаза: карбонатитовые расплавы — среда кристаллизации алмаза по природным и экспериментальным данным // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. Т. 1. М., Наука, 2004, с. 56—73.

Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования природного алмаза на примере системы эклогит—карбонатит—сульфид—алмаз // Геология рудных месторождений, 2012, т. 54, № 6, с. 523—539.

Литвин Ю.А. Физико-химические условия сингенезиса алмаза и гетерогенных включений в карбонатно-силикатных материнских расплавах (экспериментальное исследование) // Минералогический журнал, 2013, т. 35, № 2, с. 5—24.

Литвин Ю.А., Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа, 1200—1570 °С // ДАН, 2000, т. 372, № 6, с. 808—811.

Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд А.Д., Диваев Ф.К., Жариков В.А. Кристаллизации алмаза и сингенетических минералов в расплавах алмазоносных карбонатитов Чагатай, Узбекистан (эксперимент при 7.0 ГПа) // ДАН, 2001, т. 381, № 4, с. 528—531.

Литвин Ю.А., Курат Г., Добош Г. Экспериментальные исследования формирования алмазитов в карбонатно-силикатных расплавах: модельное приближение к природным процессам // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1304—1318.

Литвин Ю.А., Литвин В.Ю., Кадик А.А. Особенности кристаллизации алмаза в расплавах мантийных силикат-карбонат-углеродных систем по данным экспериментов при 7.0—8.5 ГПа // Геохимия, 2008, № 6, с. 579—602.

Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Бобров А.В., Окоемова В.Ю., Кузюра А.В. Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента // *Геохимия*, 2012, т. 50, № 9, с. 811—847.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // *Геология и геофизика*, 2011, т. 52 (1), с. 107—121.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза в расплаве K_2CO_3 // *ДАН*, 1998, т. 361, № 3, с. 392—396.

Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О. Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // *Геология и геофизика*, 2005, т. 46 (12), с. 1207—1222.

Beattie P., Drake M., Jones J., Leeman W., Longhi J., McKay G., Nielsen R., Palme H., Shaw D., Takahashi E., Watson E.B. Terminology for trace-element partitioning // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 1605—1606.

Blundy J., Dalton J. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, p. 356—371.

Brenan J.M., Watson E.B. Partitioning of trace elements between carbonate melt and clinopyroxene and olivine at mantle *P-T* conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 2203—2214.

Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // *J. Petrol.*, 2008, v. 49, № 4, p. 797—821.

Dalton J.A., Presnall D.C. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ from 3 to 7 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 131, p. 123—135.

Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 57—77.

Dawson J.B. Kimberlites and their xenoliths. Berlin, Springer-Verlag, 1980, 252 p.

Girnits A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E. Trace element partitioning between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6—12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis // *Lithos*, 2013, v. 160—161, p. 183—200.

Hammouda T., Moine B., Devidal J., Vincent C. Trace element partitioning during partial melting of carbonated eclogites // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009, v. 174, p. 60—69.

Harte B., Kirkley M. Partitioning of trace elements between clinopyroxene and garnet data from mantle eclogites // *Chem. Geol.*, 1997, v. 136, p. 1—24.

Ionov D. Chemical variations in peridotite xenoliths from Vitim, Siberia: inferences for REE and Hf behaviour in the garnet-facies upper mantle // *J. Petrol.*, 2004, v. 45, № 2, p. 343—367.

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—744.

Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 648—659.

Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J., McNeill J.C.R., Cartigny P. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr-Nd-Pb-C-N isotopes and trace elements // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 289, p. 123—133.

Klein-BenDavid O., Graham P.D., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Logvinova A., Sobolev N.V. The sources and time-integrated evolution of diamond-forming fluids — trace elements and isotopic evidence // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 125, p. 146—169.

Kurat G., Dobosi G. Garnet and diopside-bearing diamondites (framesites) // *Miner. Petrol.*, 2000, v. 69, № 3—4, p. 143—159.

Kuzyura A.V., Wall F., Jeffries T., Litvin Yu.A. Trace elements partitioning between garnet, clinopyroxene, and diamond-forming carbonate-silicate melt at 7 GPa // *Miner. Mag.*, 2010, v. 74, № 2, p. 227—239.

Lee W.-J., Wyllie P.J., Rossman G.R. CO_2 -rich glass, round calcite crystals, and no liquid immiscibility in the system $CaO-SiO_2-CO_2$ at 25 GPa // *Amer. Miner.*, 1994, v. 79, p. 1135—1144.

- Litvin Yu.A.** High pressure mineralogy of diamond genesis // *Advances in high-pressure mineralogy* / Ed. E. Ohtani. Geol. Soc. Amer. Special Paper, 2007, v. 421, p. 83—103.
- Litvin Yu.A.** Mantle origin of diamond-parent carbonatite magma: experimental approaches // *Geophys. Res. Abstracts*, 2011, v. 13, EGU2011-3627, EGU General Assembly 2011, CD,
- Litvin Yu.A.** Differentiation of the mantle ultrabasic-basic magmas and diamond-forming carbonatite melts on experimental evidence // *Miner. Mag.*, 2013, p. 1620, doi:10.1180/minmag.2013.077.5.12.
- Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: New insights on diamond formation // *Abstracts of IMA-2006*, Kobe, Japan, 2006, p. 137.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds; new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, № 20, p. 317—331, doi: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1815.
- Lyubetskaya T., Korenaga J.** Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: Implications for global geodynamics // *J. Geophys. Res.*, 2007, v. 112, p. B03212.
- Mathias M., Siebert J.C., Rickwood P.C.** Some aspects of the mineralogy and petrology of ultramafic xenoliths in kimberlite // *Contr. Miner. Petrol.*, 1970, v. 26, № 2, p. 75—123.
- McDade P., Blundy J., Wood B.** Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 1825—1931.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988, № 355, p. 784—789.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonatite fluid // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pertermann M., Hirschmann M.M., Hametner K., Gunther D., Schmidt M.W.** Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2004, v. 5, doi: 10.1029/2003GC000638.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, № 2, p. 761—771.
- Schrauder M., Koeberl C., Navon O.** Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, № 2, p. 4711—4724.
- Shushkanova A.V., Litvin Yu.A.** Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO₃-pyrope-pyrrhotite at 7.0 GPa: the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis // *Canad. Miner.*, 2008, v. 46, p. 991—1005.
- Stachel T., Harris J.W.** Diamond precipitation and mantle metasomatism: evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // *Contr. Miner. Petrol.*, 1997, № 129, p. 143—154, doi: 10.1007/s004100050328.
- Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K.S.** The trace element composition of silicate inclusions in diamonds; a review // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 1—19, doi:10.1016/j.lithos.2004.03.027.
- Sweeney R.J., Green D.H., Sie S.H.** Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatitic melt // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 114, № 1—2, p. 1—14.
- Sweeney R.J., Prozesky V., Przybylowich W.** Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18—46 kb pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, № 59, p. 3671—3683.
- Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E.** Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 784—794.
- Tomlinson E.L., Muller W., EIMF.** A snapshot of mantle metasomatism: trace elements analysis of co-existing fluid (LA-ICP-MS) and silicate (SIMS) inclusions in fibrous diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 279, p. 362—372.
- van Westrenen W., Blundy J., Wood B.** Crystal-chemical controls of trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt // *Amer. Miner.*, 1999, № 84, p. 838—847.
- Wallace M.E., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, № 335, p. 343—346.

Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, № 454, p. 622—626.

Weiss Y., Griffin W.L., Navon O. Diamond-forming fluids in fibrous diamonds: the trace-element perspective // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 376, p. 110—125.

Yaxley G.M., Green D.H., Kamenetsky V. Carbonatite metasomatism in the Southeastern Australian lithosphere // *J. Petrol.*, 1998, № 39, p. 1917—1931.

Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya Kimberlite; LAM-ICP MS analysis // *Chem. Geol.*, 2007, v. 240, p. 151—162. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.02.003.

Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H. Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 638—647.

*Поступила в редакцию
25 марта 2014 г.*