

КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.211

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ *P-T* ПАРАМЕТРАХ  
ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ: ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

А.Ф. Шацкий<sup>1,2</sup>, К.Д. Литасов<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптоса, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Приводится анализ экспериментальных данных по фазовым взаимоотношениям в карбонатных системах. В первом разделе рассмотрены *P-T* диаграммы состояния простых карбонатов:  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Во втором разделе рассмотрены *T-X* диаграммы состояния бинарных и тройных систем:  $CaCO_3-MgCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $BaCO_3-CaCO_3$ ,  $SrCO_3-CaCO_3$ ,  $BaCO_3-SrCO_3$ ,  $CaCO_3-MgCO_3-BaCO_3$ ,  $CaCO_3-MgCO_3-SrCO_3$ ,  $BaCO_3-CaCO_3-SrCO_3$ ,  $BaCO_3-MgCO_3-SrCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-Na_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3-K_2CO_3-CaCO_3$  и  $K_2CO_3-MgCO_3$  при давлениях до 3.5 ГПа. В третьем разделе приведены *T-X* диаграммы состояния в системах  $MgCO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-CaCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$  и  $Na_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$  при 6 ГПа. В заключительной главе обсуждаются температуры образования и особенности состава карбонатных расплавов в верхней мантии и перспективы дальнейших исследований фазовых взаимоотношений в карбонатных системах при высоких давлениях и температурах.

*Карбонат, карбонатит, частичное плавление карбонатизированной мантии, эксперименты при высоких давлениях и температурах.*

PHASE RELATIONS IN CARBONATE SYSTEMS AT PRESSURES AND TEMPERATURES  
OF LITHOSPHERIC MANTLE: REVIEW OF EXPERIMENTAL DATA

A.F. Shatskiy, K.D. Litasov, and Yu.N. Palyanov

The paper presents a synopsis of experimentally constrained phase relations in carbonate systems. Three sections of the paper consider, respectively, *PT* diagrams of simple carbonates ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $K_2CO_3$ , and  $Na_2CO_3$ ); isobaric *T-X* diagrams of binary and ternary systems ( $CaCO_3-MgCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $BaCO_3-CaCO_3$ ,  $SrCO_3-CaCO_3$ ,  $BaCO_3-SrCO_3$ ,  $CaCO_3-MgCO_3-BaCO_3$ ,  $CaCO_3-MgCO_3-SrCO_3$ ,  $BaCO_3-CaCO_3-SrCO_3$ ,  $BaCO_3-MgCO_3-SrCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ , and  $K_2CO_3-CaCO_3$ ), and *T-X* diagrams of the systems  $MgCO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-CaCO_3$ ,  $CaCO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$ , and  $Na_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$  at 6 GPa. The last section deals with temperatures of carbonate magma generation in the upper mantle and with melt compositions. In conclusion, prospects are outlined for further research of phase relations in carbonate system at high pressures and temperatures.

*Carbonate, carbonatite, partial melting, carbonated mantle, high-pressure high-temperature experiments*

ВВЕДЕНИЕ

О присутствии карбонатов в мантии свидетельствуют их находки в виде моно- и полиминеральных включений в алмазах из кимберлитов. В таких включениях установлены кальцит, в том числе в сростании с флогопитом [Sobolev et al., 1997; McDade, Harris, 1999; Leost et al., 2003; Zedgenizov et al.,

2014], кальцит с реликтами доломита [Соболев и др., 2009], доломит [Stachel et al., 1998; Bulanova et al., 2010], магнезит [Буланова, Павлова, 1987; Wang et al., 1996; Stachel et al., 1998; Leost et al., 2003; Phillips et al., 2004] и сидерит [Stachel et al., 2000].

Различные количества карбонатов (кальцита, арагонита, доломита и магнезита) присутствуют в коэсит- и алмазсодержащих ультравысокобарических (UHP) метаморфических породах: эклогитах, гнейсах, метапелитах и доломитовых породах [Sobolev, Shatsky, 1990; Xu et al., 1992; Okay, 1993; Dobrzhinetskaya et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Korsakov, Hermann, 2006; Perraki et al., 2006; Sobolev et al., 2007; Korsakov et al., 2009a; Schertl, Sobolev, 2013]. Минеральные ассоциации данных пород свидетельствуют об их эксгумации с глубин 130—220 км (4—7 ГПа) [Searle et al., 2001; Dobretsov, Shatsky, 2004; Yaxley, Brey, 2004; Шацкий и др., 2006; Mikhno, Korsakov, 2013]. Детальное исследование микроалмазов из гранат-клинопироксен-доломитовых пород с применением просвечивающей электронной микроскопии позволило выявить мономинеральные включения арагонита и магнезита [Dobrzhinetskaya et al., 2006].

Известно, что обедненные летучими компонентами силикатные расплавы термодинамически неустойчивы в условиях глубинной мантии (> 100—150 км). Это объясняется тем, что солидусы мантийных пород (эклогитов и перидотитов) расположены на сотни градусов выше мантийной адиабаты [Ito, Kennedy, 1967; Yasuda et al., 1994; Zerr et al., 1998; Trønnes, Frost, 2002; Liebske, 2005]. Вместе с тем присутствие карбонатов и щелочей (Na и K) понижает температуры солидусов мантийных пород [Dasgupta, Hirschmann, 2007; Litasov et al., 2010; Brey et al., 2011; Grassi, Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b].

Составы результирующих мантийных расплавов кардинально отличаются от материнских силикатных пород и в зависимости от флюидного режима (CO<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) варьируют от богатых Na и/или K карбонатных до водосодержащих карбонатно-силикатных составов. Данные расплавы устойчивы в широком интервале температур вдоль мантийной адиабаты, по меньшей мере, до верхних горизонтов нижней мантии [Grassi, Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b]. Образование карбонатных расплавов возможно в окисленных мантийных доменах, которыми являются геодинамически активные части конвективной мантии: субдущируемые океанические и континентальные плиты и разогретые восходящие потоки вещества, к которым относятся термохимические плюмы [Добрецов, Шацкий, 2012].

Существует целый ряд прямых и косвенных свидетельств образования карбонатных и водно-карбонат-силикатных расплавов в мантии Земли в ходе ее эволюции.

1. Геохимические исследования распределения радиогенных и стабильных изотопов в карбонатах указывают на сублитосферный источник материнских расплавов, связанный либо с апвеллингом (подъемом вещества) в верхней мантии, либо с более глубинным плюмовым источником [Harmer, Gittins, 1998; Bell, Simonetti, 2010]. Впрочем, есть и альтернативная точка зрения, согласно которой карбонатиты имеют исключительно коровый источник [Doucelance et al., 2010].

2. Микровключения щелочных карбонатных и водно-карбонат-силикатных расплавов установлены в алмазах из кимберлитов [Navon, 1991; Schrauder, Navon, 1994; Tomlinson et al., 2006; Kaminsky et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009; Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011]. Характерной особенностью данных расплавов являются высокие содержания щелочей K и Na [Schrauder, Navon, 1994; Shirey et al., 2013], а также редких и несовместимых элементов в особенности Ba и Sr [Klein-BenDavid et al., 2009]. Исследование этих включений с применением просвечивающей электронной микроскопии позволило выявить следующие дочерние карбонатные фазы: магнезит [Логвинова и др., 2011; Kaminsky et al., 2013], доломит [Logvinova et al., 2008; Wirth et al., 2009; Логвинова и др., 2011], кальцит [Wirth et al., 2009], Ca-Fe карбонат [Логвинова и др., 2011], Ba-Ca и Ca-Ba-Sr карбонаты [Klein-BenDavid et al., 2006; Logvinova et al., 2008; Kaminsky et al., 2009; Логвинова и др., 2011], нахколит [NaHCO<sub>3</sub>] [Kaminsky et al., 2009], ниеререит [Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [Kaminsky et al., 2009] и эйтелит [Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [Kaminsky et al., 2013].

3. Включения щелочных карбонатных расплавов также установлены в минералах (олиивине, гранате, пироксене) из ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов, вынесенных кимберлитами с глубин 190—230 км,  $P = 6.0—7.3$  ГПа и  $T = 1230—1370$  °C [Sharygin et al., 2008]. В качестве дочерних карбонатных фаз в этих включениях диагностированы доломит, арагонит, кальцит, ниеререит [Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], шортит [Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], Ba-Na-Sr карбонаты, нортупит [Na<sub>3</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], Na-Mg карбонаты [Golovin et al., 2012; Golovin et al., 2014], буркеит [Na<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [Korsakov et al., 2009b] и эйтелит [Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [Sharygin et al., 2013].

4. Продукты раскристаллизации щелочного карбонатного расплава обнаружены во вторичных и первичных включениях во вкрапленниках олиивина и хромшпинели из кимберлитов. Среди дочерних фаз в этих включениях диагностированы кальцит, доломит, магнезит, анкерит, Ca-Mg-Ba карбонаты,

эйтелит  $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$ , шортит  $[\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3]$ , ниеререйт  $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ , земкорит  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ , нортупит  $[\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}]$ , файчилдит  $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$  и брадлейит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  [Головин и др., 2003; Kamenetsky et al., 2004, 2009, 2013; Головин и др., 2007].

5. Одним из доказательств существования щелочных карбонатных расплавов в мантии являются кимберлиты, магматические карбонат-силикатные породы, образовавшиеся из расплава, претерпевшего частичную декарбонатизацию на малых глубинах и содержащие существенные количества ксеногенного материала, представленного главным образом мантийным оливином. Исследования основной массы неизменных гипабиссальных кимберлитов из тр. Удачная-Восточная (Якутия) указывают на щелочной карбонатитовый состав протокимберлитового расплава, что согласуется с экспериментальными данными [Литасов и др., 2010; Шарыгин и др., 2013; Sharygin et al., 2015]. Помимо оливина в качестве доминирующих минералов основной массы данных пород установлены Sr-содержащий кальцит и карбонаты сложного состава, содержащие (мас. %) 31—43 CaO, 11—21  $\text{Na}_2\text{O}$  и 6—8  $\text{K}_2\text{O}$  [Kamenetsky et al., 2004]. Первичный, магматический, генезис этих карбонатов обоснован данными по изотопии стронция [Kamenetsky et al., 2004].

6. Многие мантийные ксенолиты перидотитов несут следы карбонатитового метасоматоза [Menzies, Chazot, 1995]. Так, ассоциация, содержащая натровый клинопироксен, апатит и карбонаты, свидетельствует о воздействии перидотита с Na-Ca-Mg-карбонатным расплавом. Учитывая геохимические особенности (распределение редкоземельных и рассеянных элементов) предполагается, что метасоматизирующие карбонатные расплавы могли существенным образом изменять геохимию мантийных пород [Green, Wallace, 1988; Haggerty, 1989; Yaxley et al., 1991; Taylor et al., 2000] и вносили важный вклад в геохимические особенности базальтов горячих точек и срединно-океанических хребтов [Yaxley et al., 1991; Hauri et al., 1993; Harmer et al., 1998; Faul, 2001].

7. Алмаз является минералом-индикатором присутствия углеродсодержащих расплавов в мантии. Образование крупных монокристаллов алмаза невозможно в твердой среде. В кристаллических силикатных породах это проблематично а) в силу низких концентраций углерода в мантии, на уровне 100—230 г/т [Javoy, 1997; McDonough, 2003], б) в силу отсутствия движущих сил, стимулирующих его сегрегацию [Shatskiy et al., 2013b], в) в силу пренебрежимо малой растворимости углерода в силикатах, на уровне 0.1—12 г/т [Keppler, 2003; Shcheka et al., 2006] и г) в силу низкой подвижности углерода в силикатах (т.е. малых коэффициентов диффузии углерода), на несколько порядков ниже, чем отмечено в работе [Hayden, Watson, 2008]. Кроме этого *P-T* область образования большинства природных алмазов, 5—7 ГПа и 900—1400 °C [Meyer, 1985; Haggerty, 1986; Gurney et al., 2010], расположена существенно ниже условий прямого превращения графита в алмаз,  $P > 15$  ГПа и  $T > 1500$  °C [Bundy et al., 1996; Sumiya, Irifune, 2008; Shatskiy et al., 2009b]. Поэтому алмаз мог кристаллизоваться только из раствора углерода в расплаве, понижающем кинетический барьер его нуклеации и роста. Согласно экспериментальным данным, щелочные карбонатные расплавы являются одними из вероятных сред кристаллизации природных алмазов [Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Taniguchi et al., 1996; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998а,б, 2005; Litvin et al., 1999; Pal'yanov et al., 1999а,б, 2007; Борздов и др., 1999; Литвин, Жариков, 2000; Sokol et al., 2001; Шацкий и др., 2002; Bataleva et al., 2012] и одновременно могут являться источником углерода алмазов [Pal'yanov et al., 2002, 2013].

Одной из интересных особенностей состава некоторых карбонатитовых включений в мантийных минералах являются аномально высокие концентрации Ba и Sr, в некоторых случаях сопоставимые с концентрациями основных петрогенных элементов (Ca, Mg, Fe), что следует из валового состава карбонатитовых [Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009] и водно-хлорид-карбонатных микровключений в алмазах [Klein-BenDavid et al., 2007; Зедгенизов и др., 2007], а также обнаружения Ba и Sr-содержащих карбонатов в качестве дочерних фаз в расплавных включениях в алмазах [Logvinova et al., 2008; Kaminsky et al., 2009; Логвинова и др., 2011], в оливине из деформированных лерцолитов [Golovin et al., 2012, 2014] и в фенокристаллах оливина из кимберлитов [Головин и др., 2007; Kamenetsky et al., 2009]. Присутствие примеси BaO во включениях флогопита в алмазах [Соболев и др., 2009], достигающей 0.8 мас. %, а также во флогопите из оливинов Гулинского массива [Когарко и др., 2012] до 10.8 мас. %, делает вполне возможным присутствие обогащенного Ba карбонатитового расплава в глубинных условиях, о чем также свидетельствует выявление широкого диапазона примеси BaO во флогопите из порфинового кимберлита тр. Малокуонапская (от 5 до 14 мас. %) (Соболев Н.В. и др., устное сообщение).

Учитывая важную роль карбонатов в процессах частичного плавления мантийного вещества, глубинных метасоматических процессах, алмазообразование в глубинном цикле углерода представляется интересным обсудить современное состояние исследований фазовых диаграмм карбонатных систем.

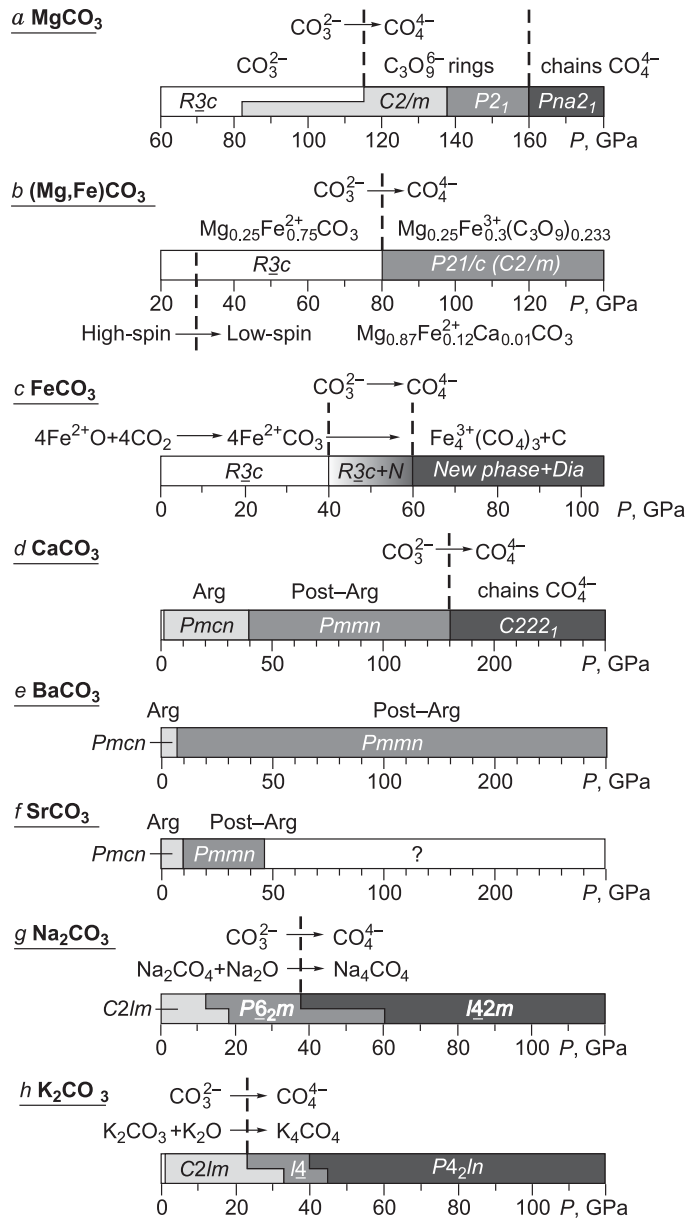
## УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОСТЫХ КАРБОНАТОВ ПРИ ВЫСОКИХ *P-T* ПАРАМЕТРАХ

Среди многообразия возможных карбонатных фаз в мантии на сегодняшний день экспериментально исследованы фазовые превращения в  $\text{MgCO}_3$  [Fiquet et al., 1994, 2002; Santillan et al., 2005; Litasov et al., 2008],  $\text{CaCO}_3$  [Santillán, Williams, 2004b; Ono et al., 2005a, 2007; Merlini et al., 2012b],  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$  [Логвинов, Дорошев, 1983; Santillán et al., 2003; Vuob et al., 2006; Morlidge et al., 2006; Hammouda et al., 2011; Franzolin et al., 2012; Merlini et al., 2012a],  $\text{SrCO}_3$  [Логвинов, Дорошев, 1983; Ono et al., 2005b],  $\text{BaCO}_3$  [Дорошев, Логвинов, 1982; Логвинов, Дорошев, 1983; Ono, 2007b],  $\text{MnCO}_3$  [Santillán, Williams, 2004a; Ono, 2007a] и  $\text{FeCO}_3$  [Santillán, Williams, 2004a; Mattila et al., 2007; Lavina et al., 2010; Nagai et al., 2010; Boulard et al., 2011, 2012; Farfan et al., 2012; Litasov et al., 2013a]. Также получены предварительные данные по фазовым превращениям в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Shatskiy et al., 2013a] и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [Shatskiy et al., 2015a] (рис. 1).

**$\text{MgCO}_3$ .** Ниже 2.3 ГПа при нагреве выше 1550 °С магнезит разлагается на  $\text{MgO} + \text{CO}_2$ . В интервале 2.3—2.7 ГПа магнезит плавится инконгруэнтно с образованием расплава и периклаза [Irving, Wyllie, 1975]:

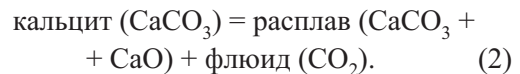


Выше по давлению  $\text{MgCO}_3$  плавится конгруэнтно при температурах выше 1600 °С [Huang, Wyllie, 1976; Katsura, Ito, 1990] (рис. 2, 3).



Установлено, что  $\text{MgCO}_3$  магнезит  $R\bar{3}c$  устойчив по меньшей мере до 80 ГПа [Fiquet et al., 2002] и трансформируется в новую фазу выше 100 ГПа [Isshiki et al., 2003]. Имеющиеся рентгенографические данные недостаточны для расшифровки структуры новой фазы. Расчеты из первых принципов показали, что выше 82 ГПа устойчива фаза с пространственной группой  $C2/m$ , а выше 138 ГПа фаза  $P2_1$  [Oganov et al., 2008] (см. рис. 1, a).

**$\text{CaCO}_3$ .** При 1 атм и нагреве выше 1230 °С кальцит разлагается на  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ . Выше 0.1—0.7 ГПа  $\text{CaCO}_3$  плавится инконгруэнтно с образованием расплава и  $\text{CO}_2$  [Irving, Wyllie, 1975]:



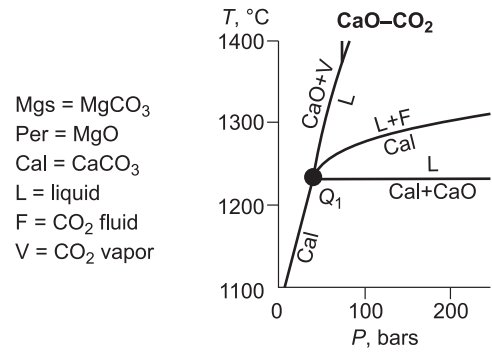
Выше по давлению  $\text{CaCO}_3$  плавится конгруэнтно [Irving, Wyllie, 1975; Suito et al., 2001; Спивак и др., 2011; Spivak et al., 2012] (см. рис. 2 и 4). Согласно *in situ* рентгенографическим экспериментам с использованием многопуансонного пресса [Suito et al., 2001],

**Рис. 1. Фазовые превращения в карбонатах с ростом давления, установленные экспериментально или предположенные теоретически.**

a — расчетные данные, температура не рассматривается [Oganov et al., 2008]; b — экспериментальные данные при 1850—2300 К [Boulard et al., 2011]; c — экспериментальные данные при 1450—3600 К [Boulard et al., 2012]; d — экспериментальные данные при 1200—2200 °С [Ono et al., 2005a, 2007]; e — экспериментальные данные [Holl et al., 2000; Ono, 2007b]; f — экспериментальные данные [Ono et al., 2005b]; g, h — расчетные данные при  $T = 0$  К [Cancarevic et al., 2006, 2007].

**Рис. 2. Фазовые взаимоотношения в системах CaO—CO<sub>2</sub> и MgO—CO<sub>2</sub> [Huang, Wyllie, 1976].**

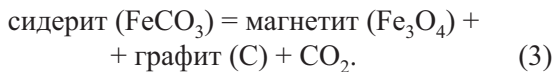
В области высоких давлений и температур линии разложения CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> ограничены инвариантными точками Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub> соответственно. При более высоких P-T параметрах кальцит и магнезит плавятся инконгруэнтно согласно реакциям: Cal(CaCO<sub>3</sub>) = L(CaCO<sub>3</sub> + CaO) + F(CO<sub>2</sub>) и Mgs(MgCO<sub>3</sub>) = L(MgCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>) + Per(MgO). При давлениях выше сингулярных точек S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> оба карбоната плавятся конгруэнтно.



при 6 ГПа с увеличением температуры выше 1200 °С арагонит превращается в фазу, подобную разупорядоченному кальциту [Ishizawa et al., 2013] (см. рис. 4). Однако рамановские спектры образцов CaCO<sub>3</sub>, синтезированных при 6 ГПа и 900—1600 °С, соответствуют арагониту [Buob, 2003; Shatskiy et al., 2014]. Граница фазового превращения арагонит—разупорядоченный кальцит выше 1200 °С и 3.5 ГПа требует дополнительной проверки.

Согласно экспериментам [Ono et al., 2005a, 2007], при 1200—2200 °С выше 40 ГПа CaCO<sub>3</sub> арагонит (*Pm3n*) переходит в постарагонит (*Pmmn*), а выше 130 ГПа в структуру, подобную пироксену (C222<sub>1</sub>) с углеродом в четверной координации, CO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (см. рис. 1, d).

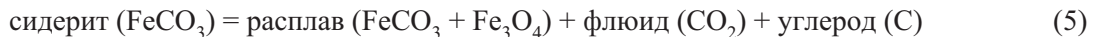
**FeCO<sub>3</sub>.** В интервале 0.05—1 ГПа и 450—760 °С сидерит разлагается по реакции [Weidner, 1972]:



Дальнейшее увеличение температуры до 1050 °С сопровождается плавлением по реакции [Weidner, 1982; Tao et al., 2013]:



Если допустить, что Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> устойчив при больших температурах, то экстраполяция этих данных в более высокие давления дает инвариантную точку плавления (Q) около 5 ГПа и 1500 °С (рис. 5, a). Термодинамические расчеты [Sokol et al., 2010] показывают, что при 6.3 ГПа буферное равновесие FeO—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (WM) пересекает ССО-буфер около 1300 °С. Следовательно, FeO, а не Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> устойчив выше 1300 °С при 6 ГПа. Однако данное предположение требует экспериментальной проверки. Экспериментально установлено, что при 6 ГПа в условиях ССО-буфера сидерит плавится инконгруэнтно по одной из двух реакций [Shatskiy et al., 2014]:

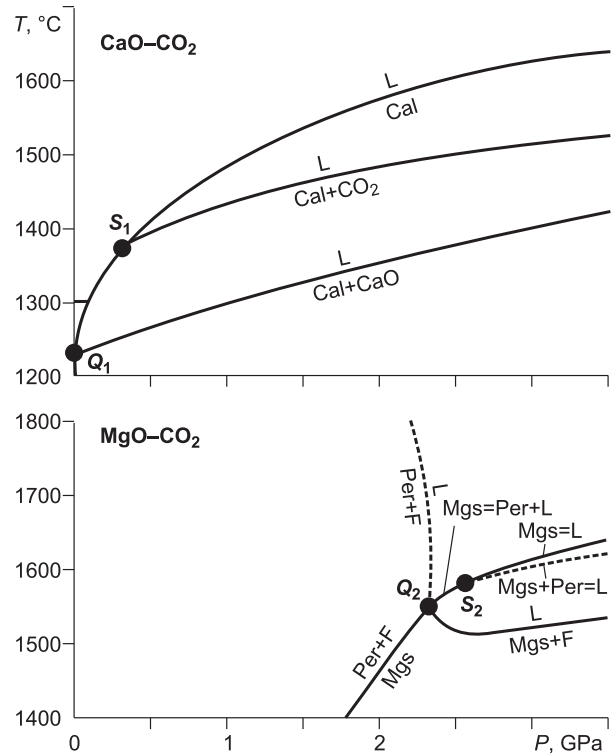


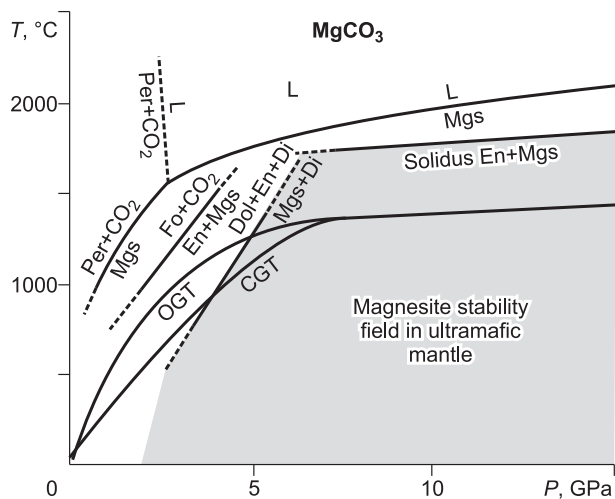
или



Согласно данным Тао и др. [Tao et al., 2013], при 6 ГПа ассоциация сидерит + магнетит не испытывает плавление вплоть до 1400 °С, в то время как при 1450 °С в продуктах опыта установлен магнетит + расплав (см. табл. 1 в [Tao et al., 2013]). Из этих данных следует, что при 6 ГПа эвтектика FeCO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. рис. 5, d) расположена при 1425 ± 25 °С, что на 150 °С ниже, чем температура плавления сидерита, установленная в работе Шацкого и соавторов [Shatskiy et al., 2015b].

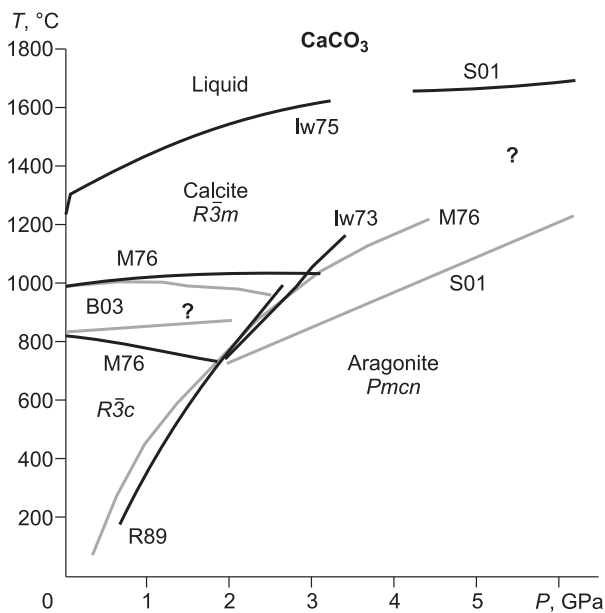
В экспериментах при нижнемантийных давлениях и температурах 27 и 1200 °С показано, что сидерит претерпевает спиновый переход [Mattila et al., 2007; Lavina et al., 2009; Boulard et al., 2012; Farfan et al., 2012], который зафиксирован при 47 ГПа [Lavina et al., 2010; Nagai et al., 2010]. В системе FeO + CO<sub>2</sub>





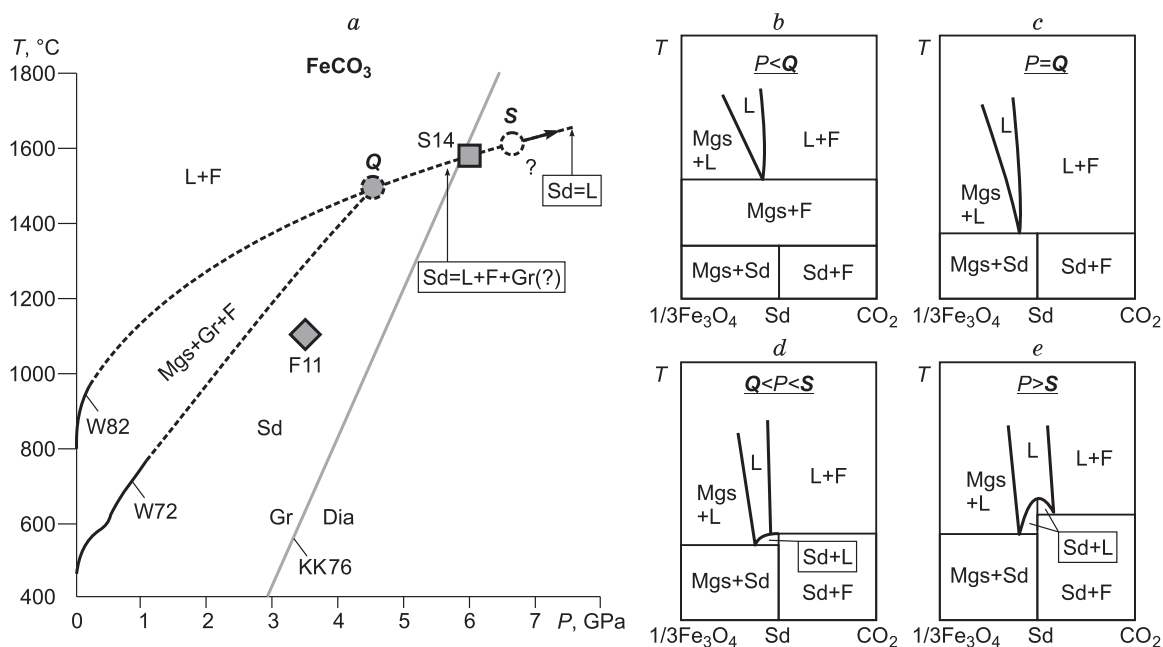
**Рис. 3.** *P-T* диаграмма, иллюстрирующая экспериментальные данные Кацуры и др. [Katsura, Ito, 1990] по плавлению в системах  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  и  $\text{MgO}-\text{CO}_2$ .

Fo — форстерит; En — энстатит; Di — диопсид; Dol — доломит; Mgs —  $\text{MgCO}_3$ ; Per — MgO; L — жидкость; OGT — океаническая геотерма; CGT — континентальная геотерма.



**Рис. 4.** Фазовые взаимоотношения в  $\text{CaCO}_3$ .

IW73 — [Irving, Wyllie, 1973]; M76 — [Mirwald, 1976]; R89 — [Redfern et al., 1989]; S01 — [Suito et al., 2001]; B03 — [Bagdassarov, Slutskii, 2003].

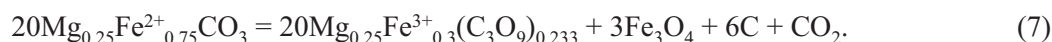


**Рис. 5.** Последовательность смены реакций разложения, инконгруэнтного и конгруэнтного плавления сидерита с увеличением давления на основании экспериментальных данных: W72 — [Weidner, 1972]; W82 — [Weidner, 1982]; S14 — [Shatskiy et al., 2015b].

Mgs — магнетит; Gr — графит; Dia — алмаз; F —  $\text{CO}_2$  флюид; Sd — сидерит; Q — инвариантная точка, в которой начинается инконгруэнтное плавление; S — сингулярная точка, выше которой происходит конгруэнтное плавление. Серый ромб (F11) отмечает реакцию:  $2\text{Fe}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CO}_3 = \text{Fe}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CO}_3 + 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{C} + 5/6\text{CO}_2$ , установленную при увеличении температуры от 1000 до 1100 °C при 3.5 ГПа в графитовых капсулах [Franzolin et al., 2011]. Gr/Dm переход графит—алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976]. b—e — схематические изобарические проекции, иллюстрирующие реакции разложения и плавления сидерита, ожидаемые в системе Fe—C— $\text{CO}_2$ . Схемы построены с допущением, что графит присутствует в избытке, поэтому графит не показан на диаграммах.

**Рис. 6. *P-T* диаграмма, иллюстрирующая фазовые превращения в  $\text{BaCO}_3$ .**

установлено, что при 40—50 ГПа и 1200—2000 °C вюстит ( $\text{Fe}^{2+}$ ) реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , алмаза и ортокарбоната железа  $\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_4)_3$ . В интервале 60—75 ГПа и 1900—2100 °C продукты экспериментов также включают вюстит. При 70—97 ГПа и 2000—2370 °C в продуктах опытов установлены  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , алмаз и  $\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_4)_3$  (см. рис. 1, *c*) [Boulard et al., 2012]. Эксперименты по фазовым превращениям в Mg-содержащем сидерите показали, что выше 80 ГПа он разлагается с образованием соединения с углеродом в тетраэдрической координации  $\text{CO}_4^{4-}$  [Boulard et al., 2011] (см. рис. 1, *b*):

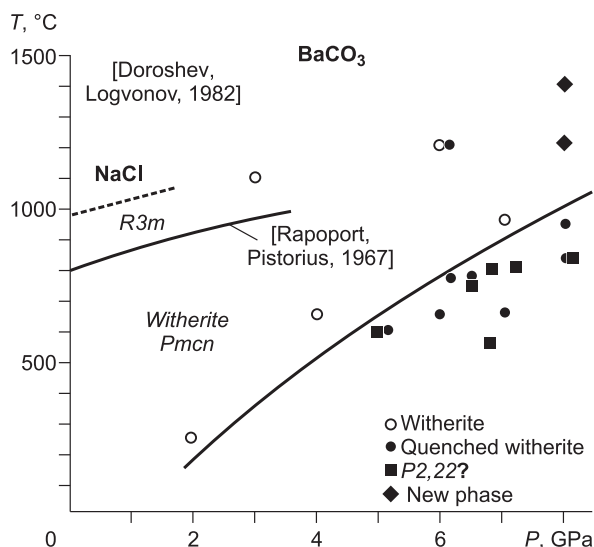


**$\text{BaCO}_3$ .** Витерит (witherite) имеет арагонитовый тип структуры (*Pmcn*) и является единственным карбонатом бария, известным при нормальных условиях [De Villiers, 1971]. При нагреве до 811 °C витерит превращается в тригональную форму (*R3m*) [Antao, Hassan, 2007], а при 976 °C переходит в кубическую форму со структурой типа NaCl [Lander, 1949]. В отличие от разупорядоченного кальцита *R3m*, в структуре *R3m* высокотемпературного  $\text{BaCO}_3$   $\text{CO}_3^{2-}$ -группы имеют одну ориентировку [Antao, Hassan, 2007]. Установлено, что высокотемпературные полиморфы  $\text{BaCO}_3$  не закаляются. Переход *Pmcn* → *R3m* также исследован при давлении до 3.6 ГПа методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [Rapoport, Pistorius, 1967] (рис. 6). В *in situ* рентгенографических опытах с использованием алмазных наковален (DAC) установлено, что витерит переходит в тригональную фазу *P31c* при 7.2 ГПа и комнатной температуре [Holl et al., 2000]. Поскольку эксперименты проведены без нагрева, область термодинамической устойчивости фазы *P31c* неясна. Рентгенограмма образца  $\text{BaCO}_3$ , извлеченного из эксперимента при 1000 °C и 15 ГПа, соответствует ромбической *P2<sub>1</sub>22* структуре [Lin, Liu, 1997]. В *in situ* DAC экспериментах установлено, что в интервале 10—150 ГПа после нагрева до 1000—1700 °C  $\text{BaCO}_3$  имеет постарагонитовую структуру *Pmmm* [Ono, 2007b; Townsend et al., 2013] (см. рис. 1, *e*). При снятии давления данная фаза трансформируется в ромбическую фазу *P2<sub>1</sub>22* [Lin, Liu, 1997; Ono, 2007b]. Также известны результаты закалочных многопуансонных экспериментов при высоких давлениях и температурах [Дорошев, Логвинов, 1982; Логвинов, Дорошев, 1983], приведенные на диаграмме (см. рис. 6).

**$\text{SrCO}_3$ .** Стронцианит (strontianite) — арагонитовый тип структуры (*Pmcn*) [De Villiers, 1971]. При нагреве до 912 °C витерит превращается в гексагональную кальцитоподобную модификацию [Lander, 1949], а при 1416 °C и  $P(\text{CO}_2) = 20$  атм переходит в кубическую форму со структурой типа NaCl [Baker, 1962]. Превращения карбоната стронция обратимы и его высокотемпературные фазы закалить не удается. Рапорт и Писториус [Rapoport, Pistorius, 1967] исследовали переход из арагонитовой в кальцитовую структуру методом ДТА до 4 ГПа и предложили уравнение границы реакции  $T(^{\circ}\text{C}) = 930P + 9.1P + 0.0081P^2 - 0.00135P^3$  (кбар). Согласно *in situ* DAC экспериментам с лазерным нагревом, при 10 ГПа стронцианит переходит в фазу с постарагонитовой структурой, которая устойчива по меньшей мере до 32 ГПа [Ono et al., 2005b] (см. рис. 1, *f*).

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** Щелочные карбонаты представляют большой интерес в области кристаллохимических исследований, например, сегнетоэластический переход в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Harris, Dove, 1995; Swainson et al., 1995], смена координационного числа углерода ( $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_4^{4-}$ ) [Al-Shemali, Boldyrev, 2002; Mellot-Draznieks et al., 2002], склонность к образованию разупорядоченных соединений [Depater, 1979] и сверхструктур [Harris, Salje, 1992; Dusek et al., 2003].

При комнатных условиях устойчива  $\gamma$ -модификация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , натрит, *C2/m*( $\alpha\gamma$ )0s [Dusek et al., 2003] (рис. 7, *a*). При нагреве до 330—360 °C  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  переходит в моноклинную  $\beta$ -модификацию, *C2/m*, а при 481 °C в гексагональную  $\alpha$ -фазу, *P6<sub>3</sub>/mmc* [Swainson et al., 1995].  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  также исследовали в НР-НТ экспериментах с применением *in situ* синхротронного излучения, используя шкалы давления для MgO и Au, разработанные Т.С. Соколовой и др. [2013]. Эти исследования показали, что область стабильности  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  расширяется с увеличением давления, по меньшей мере, до 1000 °C при 6 ГПа.  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$



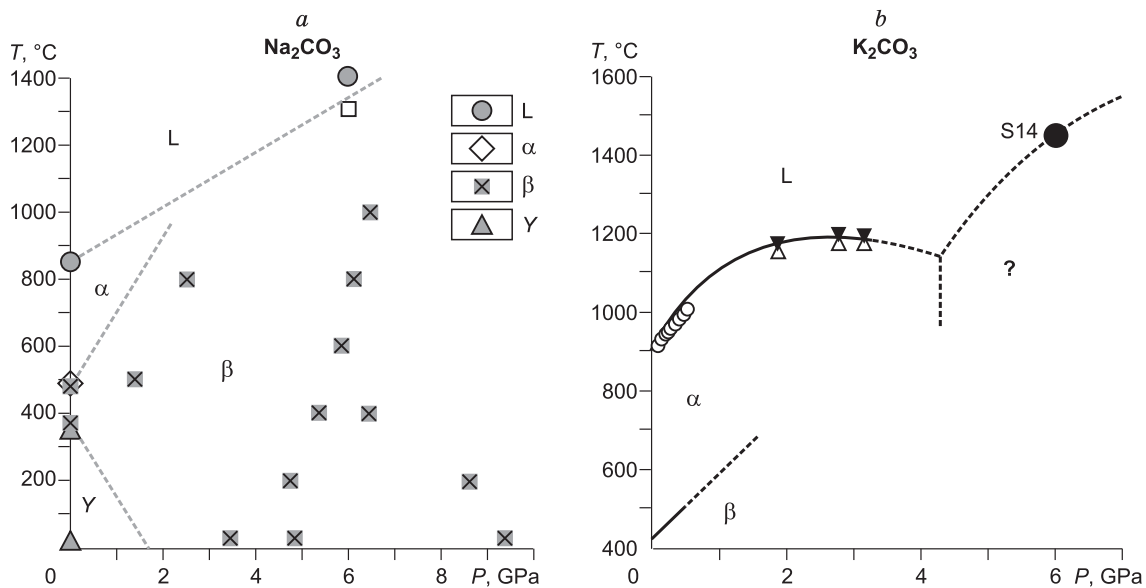


Рис. 7.  $P$ - $T$  диаграммы, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (а) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (б).

а — данные при 1 атм взяты из работ [Maciel, Ryan, 1981; Harris, Salje, 1992; Swainson et al., 1995]. Высокобарические данные получены в *in situ* рентгенографических экспериментах [Shatskiy et al., 2013a].

б — незакрашенными кружками отмечены данные [Klement, Cohen, 1975]. Треугольниками отмечены данные [Liu et al., 2006].  $\beta$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  моноклинная фаза,  $C2/c$ , и  $\alpha$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  гексагональная фаза,  $P6_3/mmc$  [Schneide, Levin, 1973; Becht, Struikmans, 1976; Dinnebier et al., 2005]. Фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  установлен экспериментально до 0.5 ГПа [Klement, Cohen, 1975]. S14 — [Shatskiy et al., 2013c].

наблюдали только при комнатных условиях после декомпрессии.  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  стабилен при нагреве вплоть до 800 °С при 2.5 ГПа и до 1000 °С при 6.4 ГПа.  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сохраняется при компрессии вплоть до 11.7 ГПа при 27 °С и до 15.2 ГПа при 1200 °С [Shatskiy et al., 2013a]. Все фазовые превращения в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  обратимы, и в продуктах экспериментов при комнатных условиях присутствует только  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ .** При комнатных условиях  $\text{K}_2\text{CO}_3$  имеет моноклинную структуру ( $C2/c$ ) (см. рис. 7, б). При нагреве до 420 °С  $\beta$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  переходит в гексагональную  $\alpha$ -фазу,  $P6_3/mmc$  [Schneide, Levin, 1973; Becht, Struikmans, 1976; Dinnebier et al., 2005]. Фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  прослежен в ДТА экспериментах до 0.5 ГПа [Klement, Cohen, 1975]. При высоких давлениях температура плавления  $\text{K}_2\text{CO}_3$  определена в работах [Klement, Cohen, 1975; Liu et al., 2006; Shatskiy et al., 2013c].

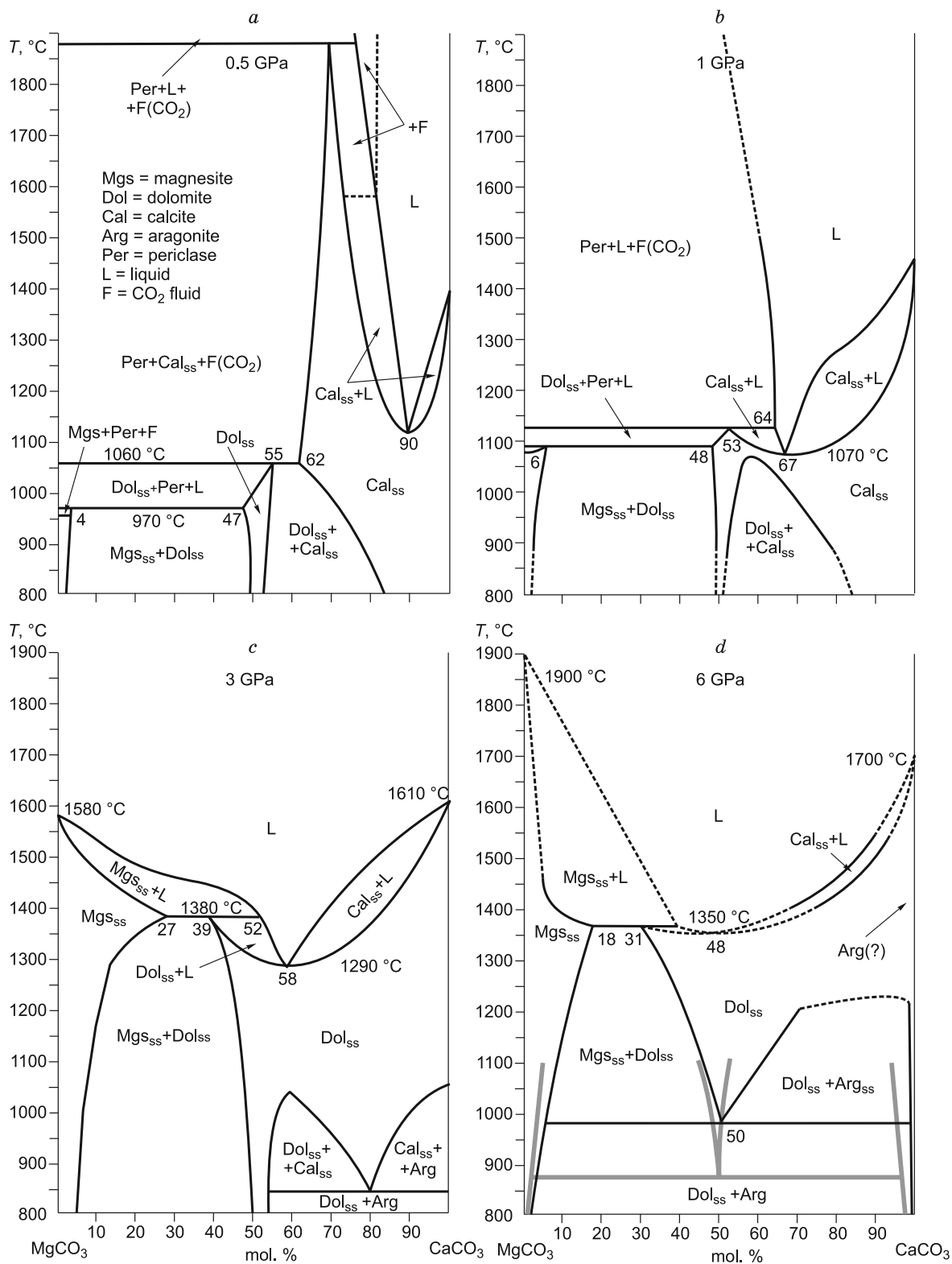
#### ФАЗОВЫЕ $T$ - $X$ ДИАГРАММЫ КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМ ПРИ $P \leq 3.5$ ГПа

Активное изучение фазовых взаимоотношений в карбонатных системах началось с середины 1950-х годов. В задачи исследований входило установление фазовых взаимоотношений в геологически важных системах, моделирующих составы большинства породообразующих карбонатов, осадочных, метаморфических и магматических пород.

**$\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** Прежде всего к этим работам относятся исследования фазовых взаимоотношений в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  при  $P(\text{CO}_2) \leq 0.1$  ГПа и 625—850 °С [Graf, Goldsmith, 1955], при  $P(\text{CO}_2) = 0.1$ —0.3 ГПа и 500—900 °С [Harker, Tuttle, 1955], при  $P(\text{CO}_2) \leq 1.0$  ГПа и 700—1200 °С [Goldsmith, Heard, 1961], при  $P = 1.0$  ГПа и 900—1400 °С [Byrnes, Wyllie, 1981] (рис. 8, б), при  $P = 3.0$  ГПа и 1100—1600 °С [Irving, Wyllie, 1975] (см. рис. 8, с). Исследования показали, что в области низких температур существует область несмесимости магнезита и  $\text{CaCO}_3$ , которая сменяется областью граничных твердых растворов. При всех давлениях  $T$ - $X$  диаграммы имеют температурные минимумы на кривых солидуса и ликвидуса, положение которых смещается с давлением из кальциевой в магнезиальную область: 30 %/1100 °С/1 ГПа и 42 %/1300 °С/3 ГПа.

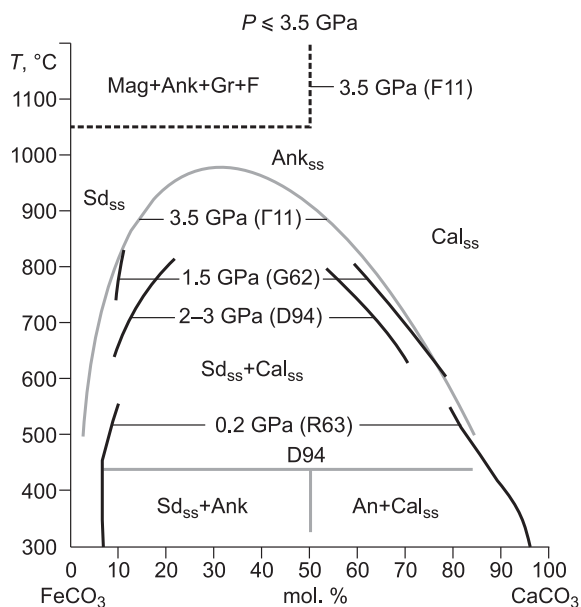
**$\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$ .** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  исследовали ниже солидуса при  $P(\text{CO}_2) = 0.2$ —0.4 ГПа и 300—550 °С [Rosenberg, 1963], при  $P = 1.5$  ГПа и 600—800 °С [Goldsmith et al., 1962], при  $P = 2$ -3 ГПа и 650—800 °С [Davidson et al., 1994] и при  $P = 3.5$  ГПа и 600—900 °С [Franzolin et al., 2011]. Как видно из диаграммы (рис. 9), при низких температурах карбонаты кальция и железа имеют широкую область несмесимости. Взаимная растворимость компонентов





**Рис. 8.** Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  при 0.5 ГПа [Irving, Wyllie, 1975] (a), при 1 ГПа [Byrnes, Wyllie, 1981] (b), при 3 ГПа [Irving, Wyllie, 1975] (c) и при 6 ГПа (d).

Серые линии [Логвинов, Дорошев, 1983], черные линии [Buob et al., 2006].



**Рис. 9. Субсолидусные взаимоотношения в псевдо-бинарной системе  $\text{FeCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  при  $P \leq 3.5$  ГПа.**

*T-X* диаграмма иллюстрирует совокупность предшествующих экспериментальных данных (черные линии) и термодинамических расчетов (серые линии). G62 — [Goldsmith et al., 1962]; R63 — [Rosenberg, 1963]; D94 — [Davidson et al., 1994]; F11 — [Franzolin et al., 2011].  $\text{Sd}_{\text{ss}}$  — Ca-сидерит;  $\text{Ank}_{\text{ss}}$  — твердый раствор анкерита;  $\text{Cal}_{\text{ss}}$  — Fe-кальцит.

возрастает с температурой. Экстраполяция экспериментальных данных предполагает образование непрерывного ряда твердых растворов карбонатов железа и кальция выше 1000 °C. Сопоставление этих данных не показывает заметного влияния давления на топологию диаграммы в исследованном диапазоне (см. рис. 9). В экспериментах при 3.5 ГПа в составных платинографитовых капсулах Франзолин и соавторы [Franzolin et al., 2011] установили, что при 1100 °C с железистой стороны системы  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CO}_3$  разлагается согласно реакции:



хотя полная смесимость между  $\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  сохраняется [Franzolin et al., 2011] (см. рис. 9).

**$\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  исследованы при  $P(\text{CO}_2) = 0.2$ — $0.4$  ГПа и 350—550 °C [Rosenberg, 1967] и при  $P = 1.5$  ГПа и 600—800 °C [Goldsmith et al., 1962] (рис. 10). Из диаграмм видно, что при 1.5 ГПа система  $\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  характеризуется наличием граничных твердых растворов  $\text{FeCO}_3$  в  $\text{CaCO}_3$ , а также областью непрерывных твердых растворов  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . С увеличением температуры от 600 до 800 °C возрастает взаимная растворимость сидерита в кальците и кальцита в анкерите.

**$\text{BaCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{BaCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  исследованы при давлениях 7 атм [Chang, 1965] и 2.5 ГПа [Chang, 1971]. Полученные *T-X* диаграммы относятся к типу граничных твердых растворов (рис. 11, *a, b*). На диаграммах присутствуют две области разрыва смесимости, разделенные областью стабильности баритокальцитового твердого раствора. Взаимная растворимость компонентов возрастает с температурой и падает с увеличением давления.

**$\text{SrCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{SrCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  исследованы при давлениях 7 атм [Chang, 1965] и 2.5 ГПа [Chang, 1971]. Полученные *T-X* диаграммы относятся к типу граничных твердых растворов (см. рис. 11, *c, d*). В силу структурного различия стронцианита, имеющего арагонитовую структуру, и кальцита при низком давлении существует разрыв смесимости между карбонатами стронция и кальция. При повышении давления до 2.5 ГПа в области низких температур стабилизируется арагонит и появляется область непрерывных твердых растворов.

**$\text{BaCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$ .** При низкой температуре и давлении  $\text{CO}_2$  7 атм карбонаты бария и стронция образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа арагонита. Выше 750 °C твердые растворы испытывают фазовое превращение в тригональную фазу (*R3m*), близкую по структуре к кальциту [Chang, 1965; Antao, Hassan, 2007] (рис. 12).

**$\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$  исследованы ниже солидуса при 660 °C и 0.4 ГПа [Froese, 1967] и при 650 °C и 0.5 и 1.5 ГПа [Brice, Chang, 1973]. Помимо крайних членов, магнезита, кальцита и витерита, в продуктах экспериментов установлены доломит, норсетит  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2$  (norsethite) и две полиморфные модификации  $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ , моноклинный баритокальцит и фаза, изоструктурная разупорядоченному кальциту [Brice, Chang, 1973]. Норсетит и баритокальцит образуют ограниченный ряд твердых растворов (рис. 13, *a, b*).

**$\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$ .** Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$  исследованы при температуре 650 °C и давлениях 0.5 и 1.5 ГПа [Brice, Chang, 1973] (см. рис. 13, *c, d*). Помимо крайних членов, магнезита, кальцита и стронцианита, в продуктах экспериментов установлены арагонит, доломит и  $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$ .  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. При 0.5 ГПа установлены две области ограниченных твердых растворов: кальцита (со стороны  $\text{CaCO}_3$ ) и арагонита (на отрезке  $\text{CaSr}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{SrCO}_3$ ).

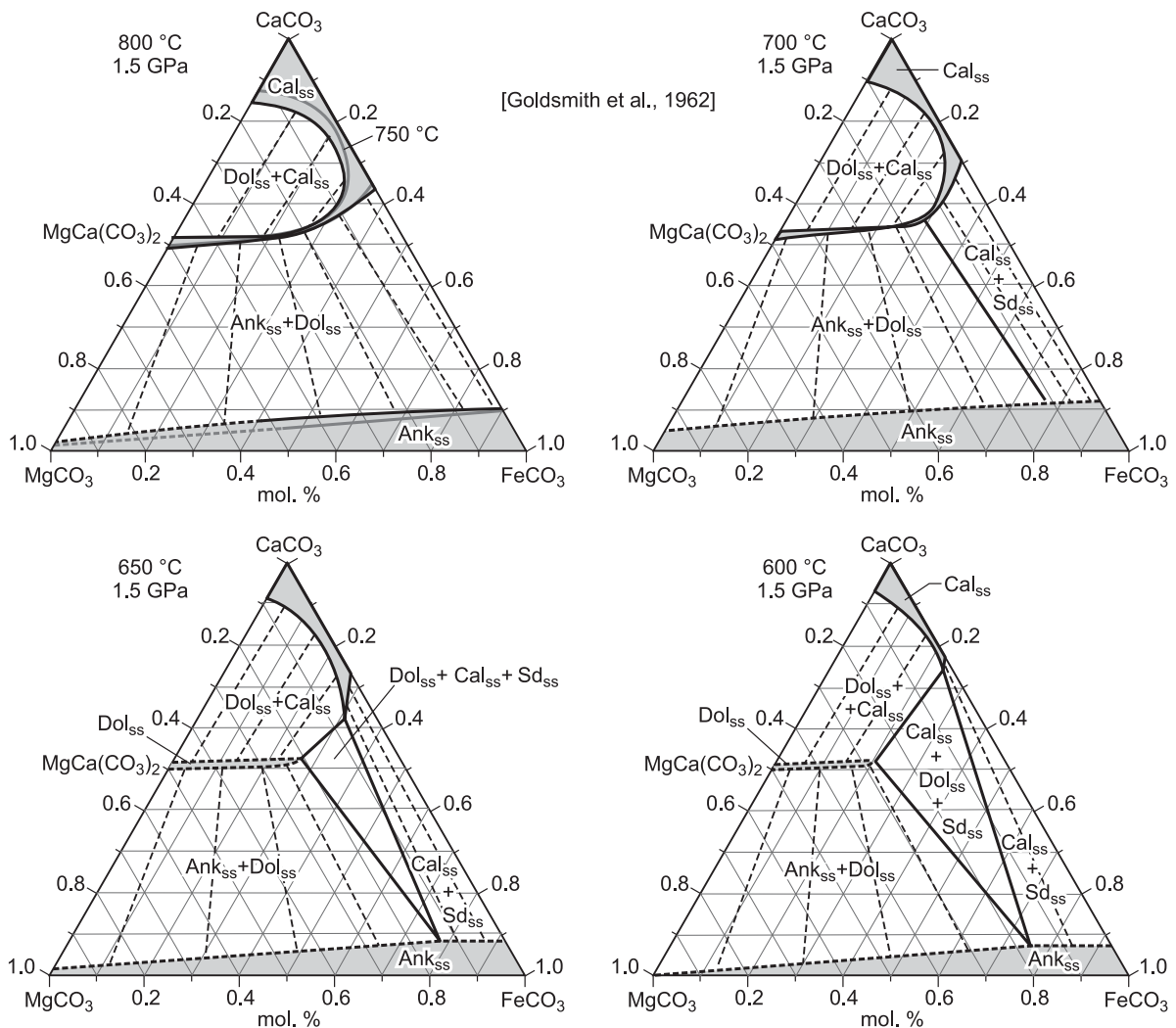


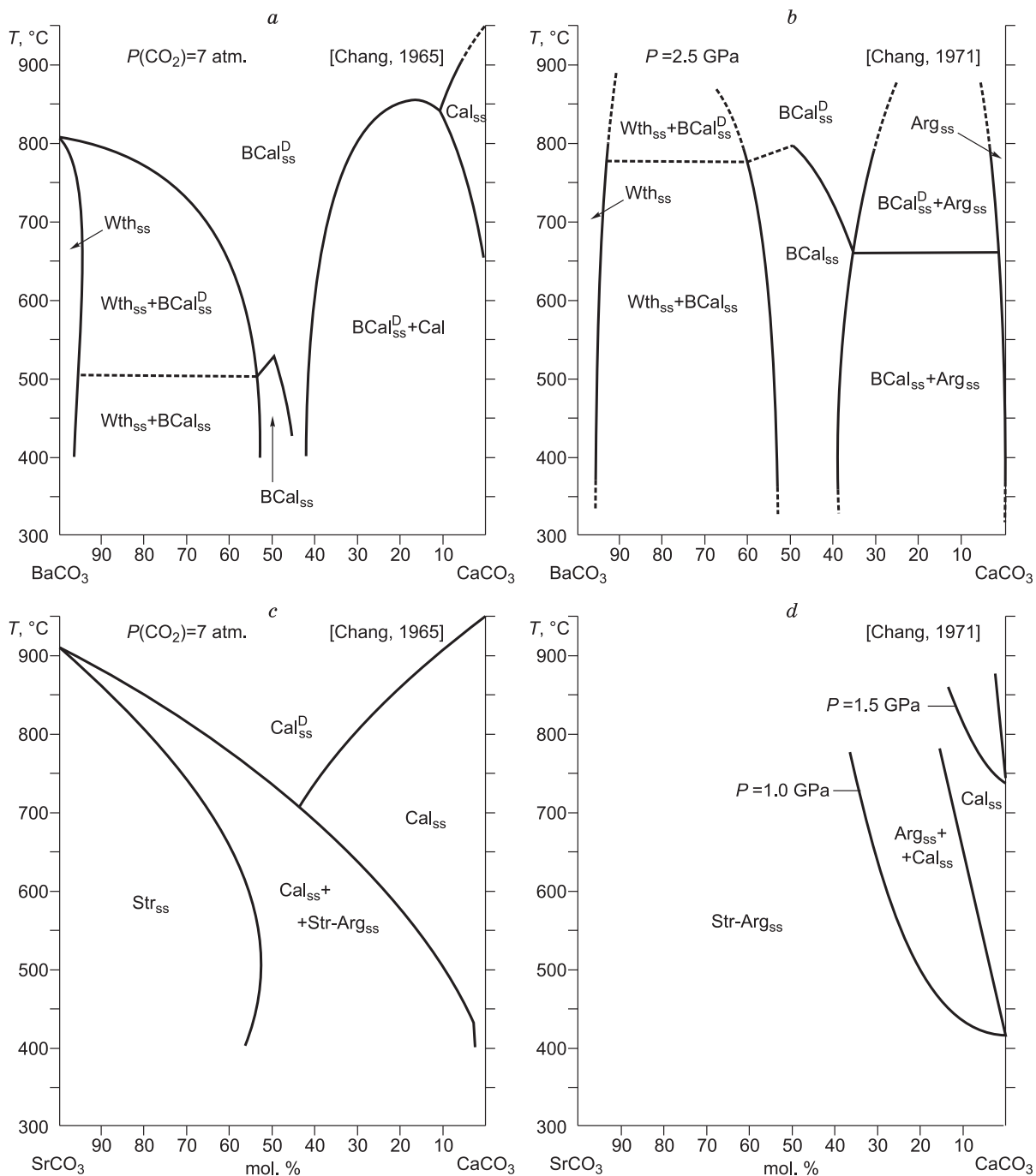
Рис. 10. Система  $\text{CaCO}_3\text{—FeCO}_3\text{—MgCO}_3$  при 1.5 ГПа [Goldsmith et al., 1962].

Sd — сидерит; Ank — анкерит; Cal — кальцит.

**$\text{BaCO}_3\text{—CaCO}_3\text{—SrCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{BaCO}_3\text{—CaCO}_3\text{—SrCO}_3$  исследованы ниже солидуса при 1.0 и 1.5 ГПа и 550 °С [Chang, 1971] (см. рис. 13, e, f). В области, прилегающей к  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3\text{—BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3\text{—CaCO}_3$ , устойчивы ограниченные твердые растворы с арагонитовой структурой. Со стороны  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  обнаружено поле твердых растворов баритокальцита. Области устойчивости ограниченных твердых растворов разделены широким двухфазным полем баритокальцит + арагонит (стронцианит).

**$\text{BaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—SrCO}_3$ .** Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $\text{BaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—SrCO}_3$  исследованы при 650 °С и 0.5 ГПа [Brice, Chang, 1973] (см. рис. 13, g). Результаты указывают на существование непрерывных рядов твердых растворов между  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  с арагонитовой структурой и на отрезке  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2\text{—MgSr}(\text{CO}_3)_2$  (со структурой, подобной доломиту). Изотермическое  $T\text{—}X$  сечение диаграммы включает две двухфазные области несмесимости: между твердыми растворами  $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$  (арагонитом) и  $\text{Mg}(\text{Ba,Sr})(\text{CO}_3)_2$  (доломитом) и между доломитом и магнетитом.

**$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3$  исследованы при 1 атм [Niggli, 1916], а также при давлении 0.1 ГПа [Cooper et al., 1975] (рис. 14). Установлено, что вблизи солидуса в интервале 400—700 °С система имеет одну промежуточную фазу  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (ниеререит), которая испытывает конгруэнтное плавление при 817 °С и 0.1 ГПа. Ниже 300 °С  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  неустойчив и разлагается с образованием кальцита и низкотемпературной фазы  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  (шортит) [Cooper et al., 1975].

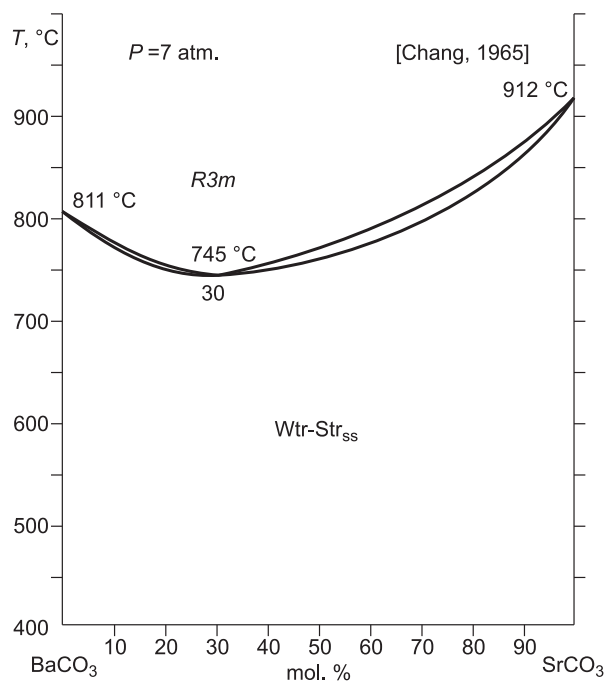


**Рис. 11. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы систем  $\text{BaCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  при 7 атм [Chang, 1965] (a, c) и при 2.5 ГПа [Chang, 1971] (b, d).**

Wth — витерит, BCal — баритокальцит, Cal — кальцит,  $\text{Cal}^{\text{D}}$  — разупорядоченный кальцит, Arg — арагонит, Str — стронцианит.

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  были исследованы при 1 атм в интервале  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 100$ —50 мол. % [Niggli, 1916] и в интервале  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0$ —50 мол. % [Kröger et al., 1943], а также при давлении 0.1 ГПа [Cooper et al., 1975] (рис. 15). Установлено, что вблизи солидуса при 600—700 °С система имеет две промежуточные фазы:  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (файчилдит) и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ . Ниже 512 °С при 0.1 ГПа  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  неустойчив и разлагается с образованием кальцита и низкотемпературной модификации  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (бючлиита) [Cooper et al., 1975]. Конгруэнтное плавление файчилдита происходит при 809 °С.  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  плавится инконгруэнтно с образованием кальцита и расплава при 810 °С и 0.1 ГПа.

**Рис. 12. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы систем  $\text{BaCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$  при 7 атм [Chang, 1965].**



**$\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** При низких температурах и атмосферном давлении карбонаты калия и натрия образуют серию граничных твердых растворов (рис. 16) [Reisman, 1959]. С увеличением температуры взаимная растворимость калиевого и натриевого карбонатов возрастает. Выше  $610^\circ\text{C}$  фазовые взаимоотношения в системе описываются  $T$ - $X$  диаграммой с непрерывными рядами твердых растворов с точкой минимума на линии солидуса и ликвидуса, расположенной при  $710^\circ\text{C}$  и 43 мол. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в тройной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  при 0.1 ГПа проиллюстрированы на рис. 17 [Cooper et al., 1975]. В качестве ликвидусных фаз в данной системе установлены твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $(\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ , твердый раствор ниеререйт-файчилдит  $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , кальцит и фаза  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ , плавящаяся инконгруэнтно с образованием расплава и кальцита. Котектика между  $(\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  и  $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  имеет минимум при  $665^\circ\text{C}$ . Котектика между  $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и кальцитом и между  $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  имеет реакционную точку [7 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 42.5 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 50.5 %  $\text{CaCO}_3$ ] при  $795^\circ\text{C}$  и точку минимума плавления [4 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 47 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 49 %  $\text{CaCO}_3$ ] при  $785^\circ\text{C}$ .

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  не изучали ранее. Однако есть данные по фазовым взаимоотношениям в системах  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgF}_2$  при 0.1 ГПа [McKie, 1990; Mitchell, Kjarsgaard, 2011]. Эти исследования показали, что эйтелит  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  устойчив в субсолидусной ассоциации ниже  $550^\circ\text{C}$  в обеих системах. При 0.124 ГПа температура плавления эйтелита составляет  $677^\circ\text{C}$  [Eitel, Skaliks, 1929] (рис. 18, a).

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** Исследования фазовых взаимоотношений в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  проводились при  $P(\text{CO}_2) = 0.0034$  ГПа [Eitel, Skaliks, 1929] и при 0.1 ГПа [Ragone et al., 1966] (см. рис. 18, b). Существование промежуточной фазы  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  установлено в экспериментах ниже  $300^\circ\text{C}$  и 0.0034 ГПа [Eitel, Skaliks, 1929]. При 0.025 ГПа ниже  $300^\circ\text{C}$   $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  имеет структуру  $R3m$  [Hesse, Simons, 1982] и разлагается на  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  при более высоких температурах. Начало плавления установлено при  $460^\circ\text{C}$ . Эвтектическая жидкость содержит 56 мол. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Инконгруэнтное плавление магнезита с образованием периклаза и расплава, содержащего 37 мол. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , установлено при  $755^\circ\text{C}$  [Ragone et al., 1966].

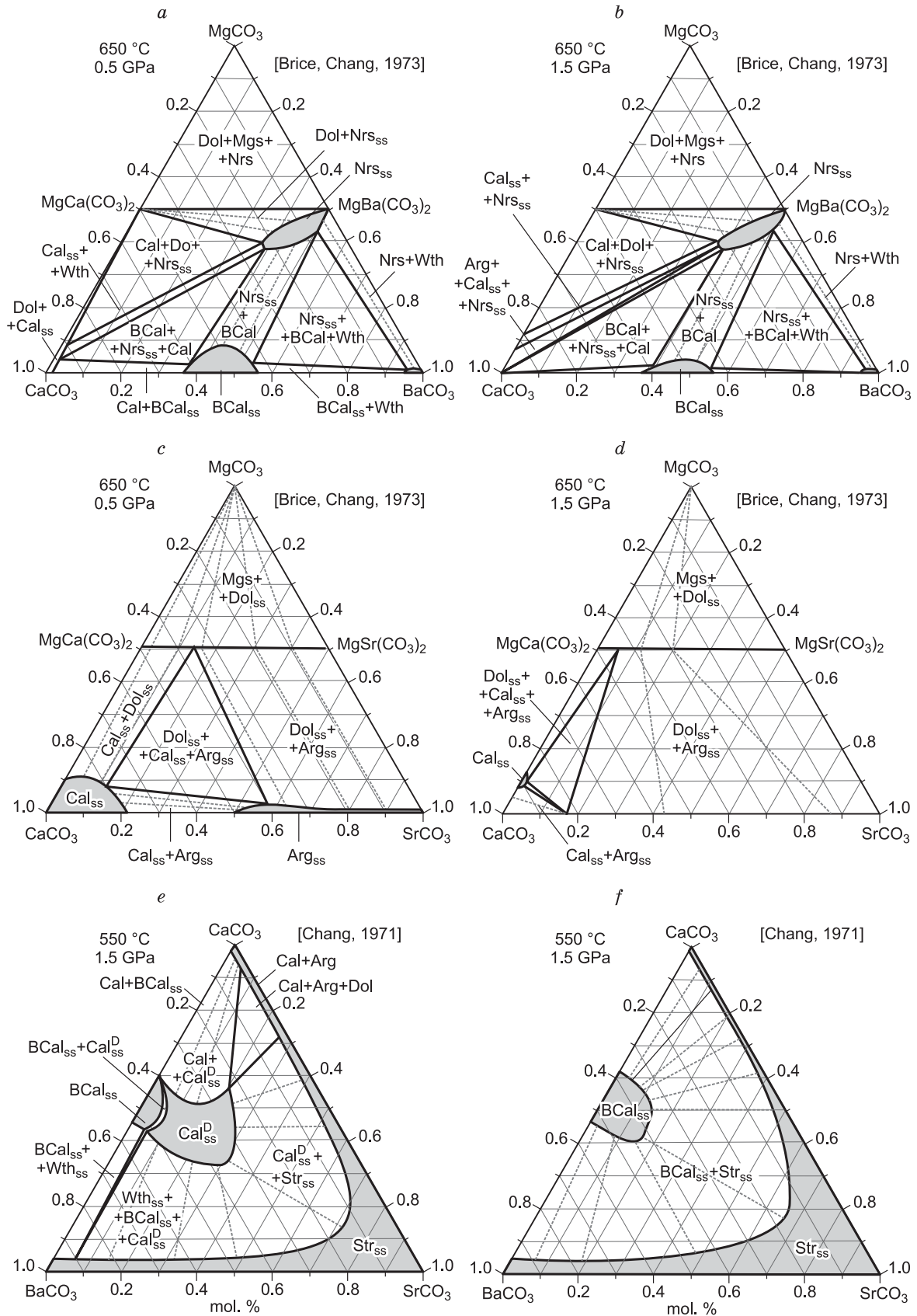
#### ФАЗОВЫЕ $T$ - $X$ ДИАГРАММЫ КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМ ПРИ $P = 6$ ГПа

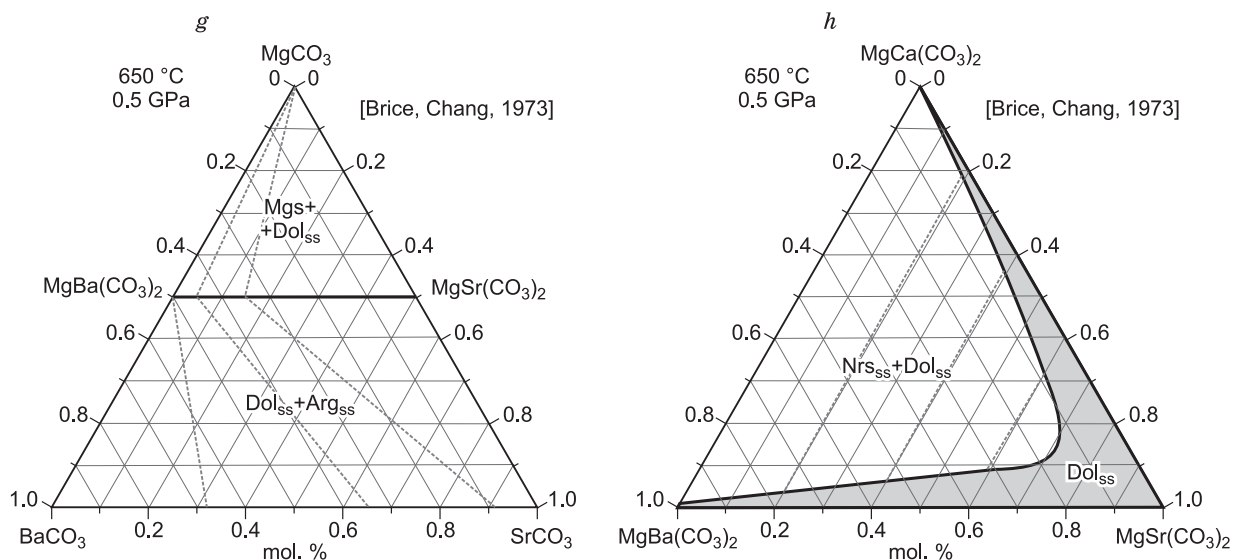
**$\text{FeCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** При 6 ГПа в интервале  $900$ — $1900^\circ\text{C}$  фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{MgCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  описываются  $T$ - $X$  диаграммой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов (рис. 19, a) [Shatskiy et al., 2015b]. При 6 ГПа температура плавления  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$  составляет  $1900^\circ\text{C}$  [Katsura, Ito, 1990] и  $1670^\circ\text{C}$  [Shatskiy et al., 2015b] соответственно.

**$\text{MgCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{MgCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа показаны на  $T$ - $X$  диаграмме (см. рис. 19, b) [Vuob et al., 2006]. Ниже  $1000^\circ\text{C}$  в системе устойчива двухфазная ассоциация магнезит + арагонит. Выше  $1000^\circ\text{C}$  стабилизация доломита разделяет систему на две ассоциации: магнезит + доломит и доломит + арагонит. С ростом температуры взаимная растворимость фаз возрастает и области разрыва твердых растворов сужаются. Температурный минимум ликвидуса/солидуса расположен на  $1350^\circ\text{C}$  и  $X(\text{CaCO}_3) = 48$  мол. %. При 6 ГПа температура плавления  $\text{CaCO}_3$  составляет  $1670^\circ\text{C}$  [Shatskiy et al., 2014a].

**$\text{FeCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  описываются  $T$ - $X$  диаграммой с твердыми растворами и температурным минимумом ( $X(\text{CaCO}_3) = 56$  мол. % и  $T = 1280^\circ\text{C}$ ) на кривых ликвидуса и солидуса (см. рис. 19, c) [Shatskiy et al., 2014]. При низких температурах область существования твердых растворов ограничена полем сидерит + анкерит около  $900^\circ\text{C}$  и полем анкерит +

Рис. 13. Начало

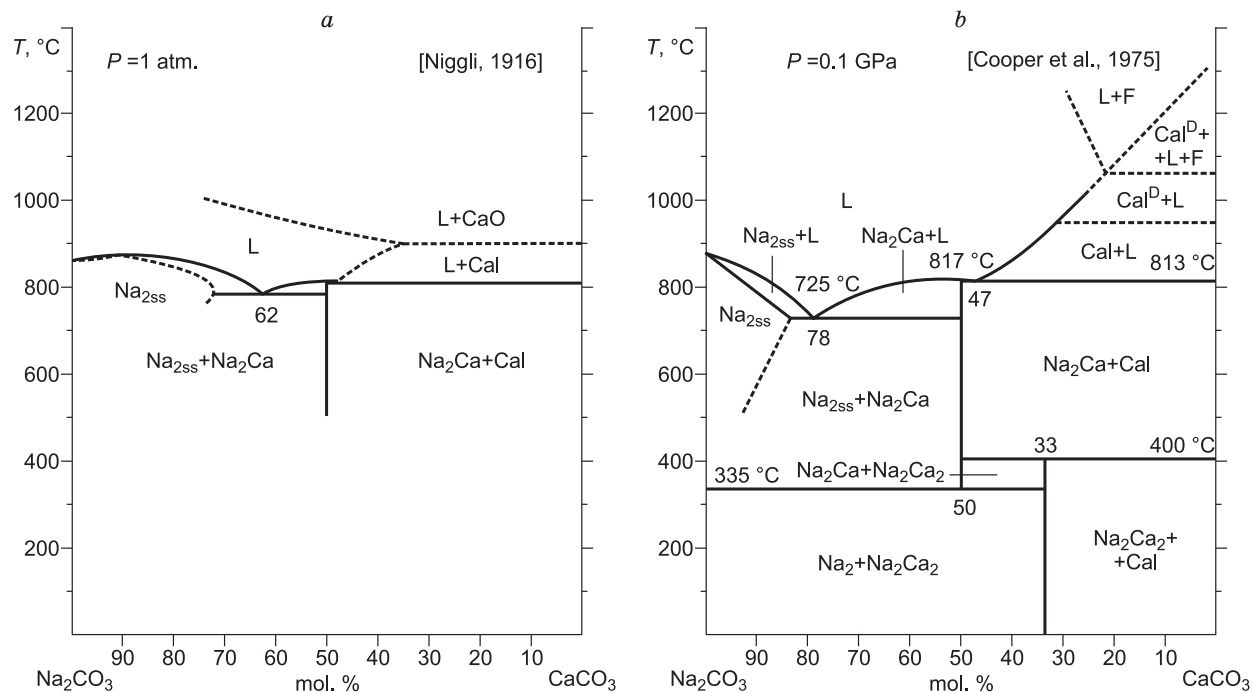




**Рис. 13. Изотермические разрезы тройных  $T$ - $X$  диаграмм:**

$\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$  [Brice, Chang, 1973] (*a*, *b*),  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$  [Brice, Chang, 1973] (*c*, *d*),  $\text{CaCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$  [Chang, 1971] (*e*, *f*),  $\text{MgCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$  [Brice, Chang, 1973] (*g*) и  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$  [Brice, Chang, 1973] (*h*) при 0.5 и 1.5 ГПа. Nrs — норсетит.

+ арагонит ниже 1000 °С. Ниже 880 °С анкерит неустойчив и разлагается на сидерит + арагонит [Morlidge et al., 2006]. Система имеет узкую область граничных твердых растворов арагонита, содержащих от 1.0 до 3.5 мол. %  $\text{FeCO}_3$  при 900—1000 и 1600 °С соответственно. Топология диаграммы также предполагает существование узкой области Fe-кальцит + арагонит при  $X(\text{CaCO}_3) > 95$  мол. % и перетектического равновесия Fe-кальцит = расплав + арагонит при ~1550 °С. Образование  $\text{CO}_2$  флюида и



**Рис. 14. Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  (*a*) при атмосферном давлении [Niggl, 1916] и (*b*) при давлении 0.1 ГПа [Cooper et al., 1975].**

$\text{Na}_{2\text{ss}}$  — твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}$  — ниерерит,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_2$  — шортит,  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ .

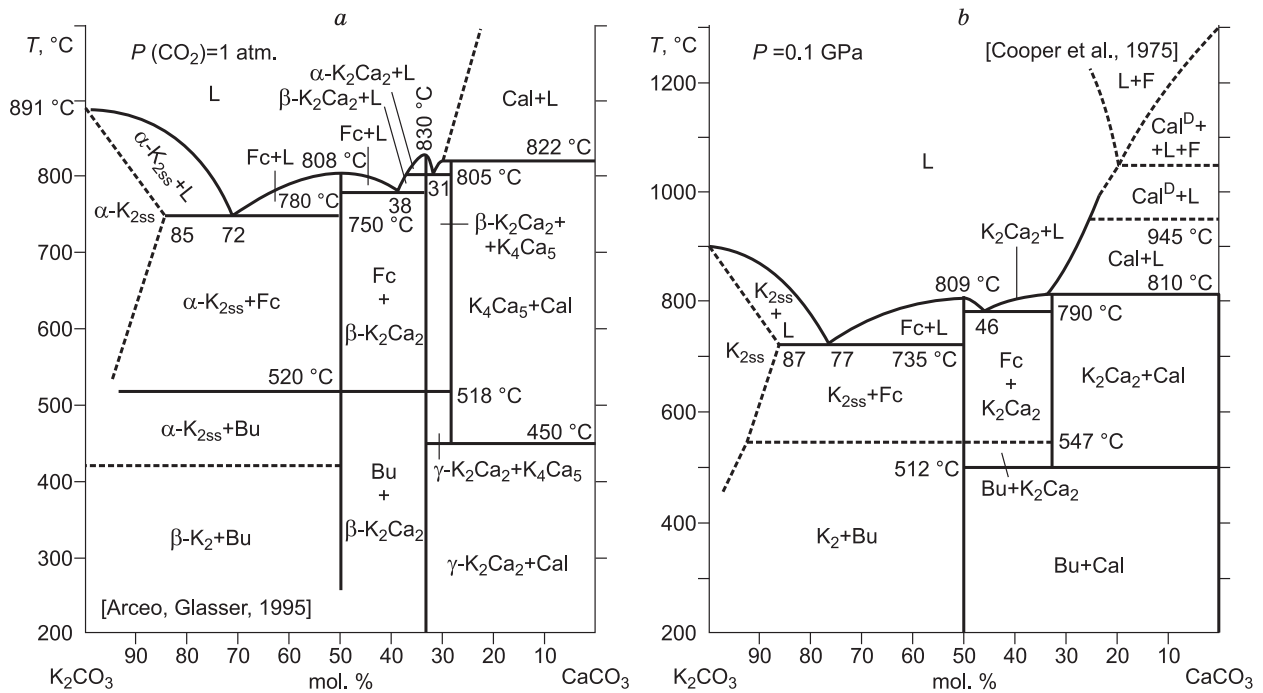
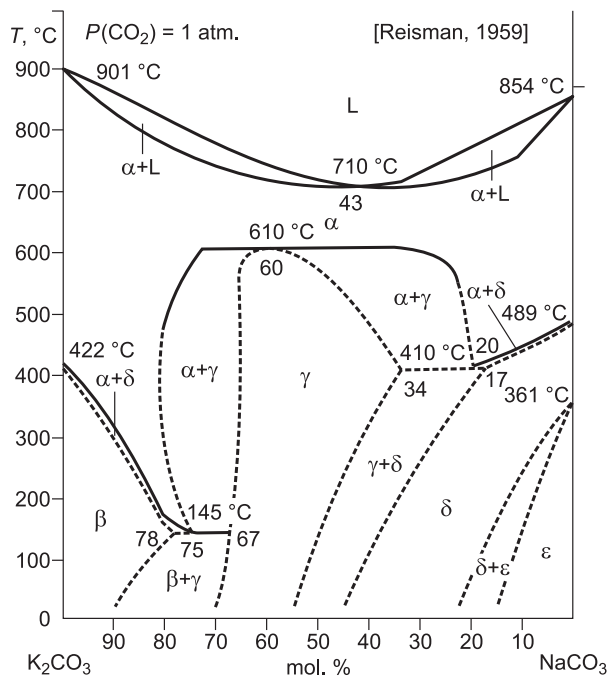


Рис. 15. Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $K_2CO_3$ — $CaCO_3$  (a) при 1 атм [Niggli, 1916; Kröger et al., 1943; Arceo, Glasser, 1995] и (b) при 0.1 ГПа [Cooper et al., 1975].

$K_2$  —  $K_2CO_3$ ;  $K_{2SS}$  — твердый раствор  $CaCO_3$  в  $K_2CO_3$ ; Bu — бючлиит (*buetschliite*),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ; Fc — файчилдит (*fairchildite*),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_2$  —  $K_2Ca_2(CO_3)_3$ ;  $K_4Ca_5$  —  $K_4Ca_5(CO_3)_7$ .

присутствие оксида железа в продуктах закалки карбонатного расплава в интервале  $X(CaCO_3) = 0$ —30 мол. % и 1500—1700 °C указывает на инконгруэнтное растворение сидерита в расплаве выше 1500 °C.

**$MgCO_3$ — $FeCO_3$ — $CaCO_3$ .** Топология  $T$ - $X$  диаграммы для системы  $MgCO_3$ — $FeCO_3$ — $CaCO_3$  при 6 ГПа проиллюстрирована на рис. 20. Добавление  $FeCO_3$  в систему  $MgCO_3$ — $CaCO_3$  расширяет область твердых растворов доломит—анкерит в низкотемпературную часть (см. рис. 20, c). При 6 ГПа температурный минимум плавления в системе  $FeCO_3$ — $CaCO_3$  составляет ~1280 °C, что на 70 °C ниже температурного минимума в системе  $MgCO_3$ — $CaCO_3$  (~1350 °C) (см. рис. 20, b).



**$K_2CO_3$ — $MgCO_3$ .** В системе  $K_2CO_3$ — $MgCO_3$  установлены две эвтектики при  $X(K_2CO_3) = 75$  мол. % и  $T = 1200$  °C и при  $X(K_2CO_3) = 48$  мол. % и  $T = 1300$  °C. В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $K_2Mg(CO_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1250 °C [Shatskiy et al., 2013c] (рис. 21, a).

**$Na_2CO_3$ — $MgCO_3$ .** В системе  $Na_2CO_3$ — $MgCO_3$  установлены две эвтектики при  $X(Na_2CO_3) = 71$  мол. % и  $T = 1200$  °C и при  $X(Na_2CO_3) = 48$  мол. % и  $T = 1250$  °C. В системе устойчива одна промежуточная фаза  $Na_2Mg(CO_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1225 °C. На диаграмме присутствует область граничных твердых растворов  $MgCO_3$  в  $Na_2CO_3$ , содержащих до 10 мол. %  $CaCO_3$  [Shatskiy et al., 2013a] (см. рис. 21, b).

Рис. 16. Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ — $Na_2CO_3$  при 1 атм [Reisman, 1959].



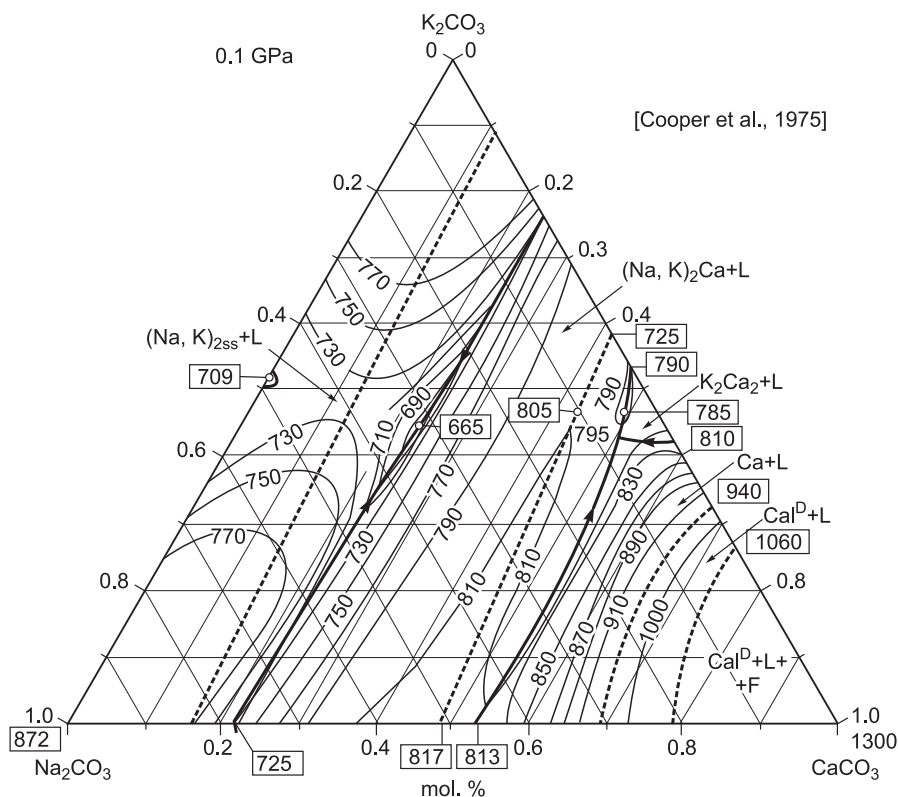


Рис. 17. Проекция изобарической  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  при 0.1 ГПа [Cooper et al., 1975].

$(\text{Na}, \text{K})_{2\text{ss}}$  — твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ ;  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}$  — твердый раствор ниерерит-файчилдит  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_2 = \text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ .

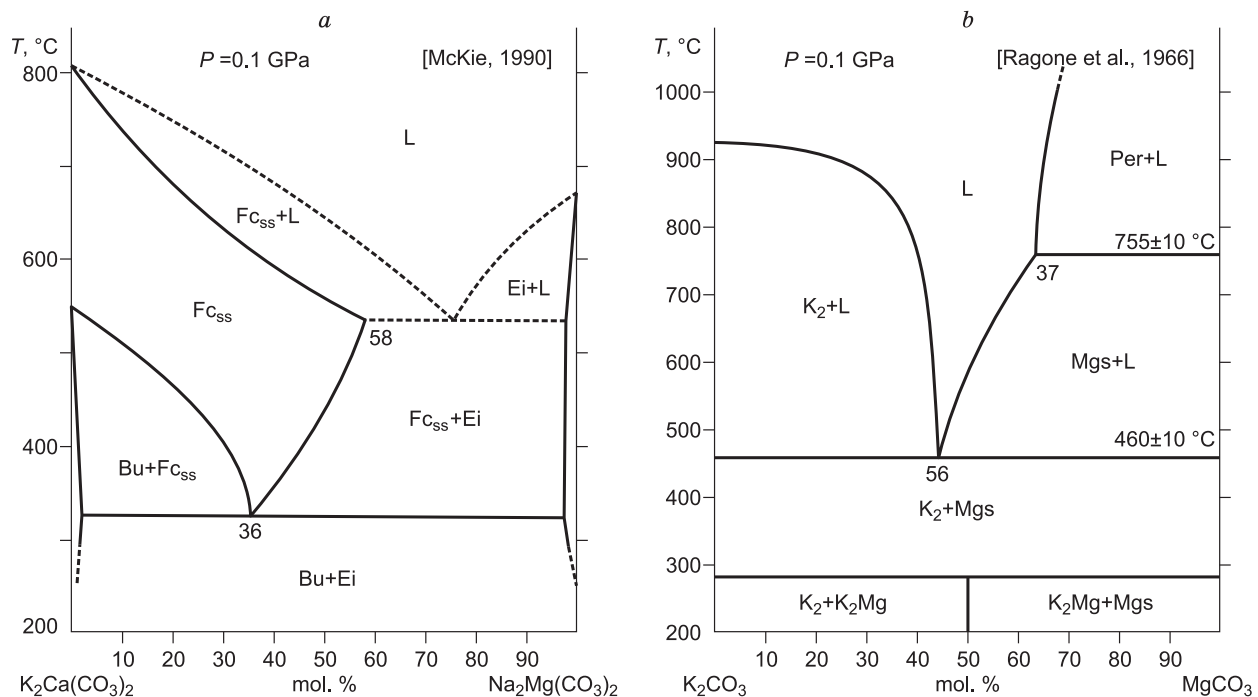
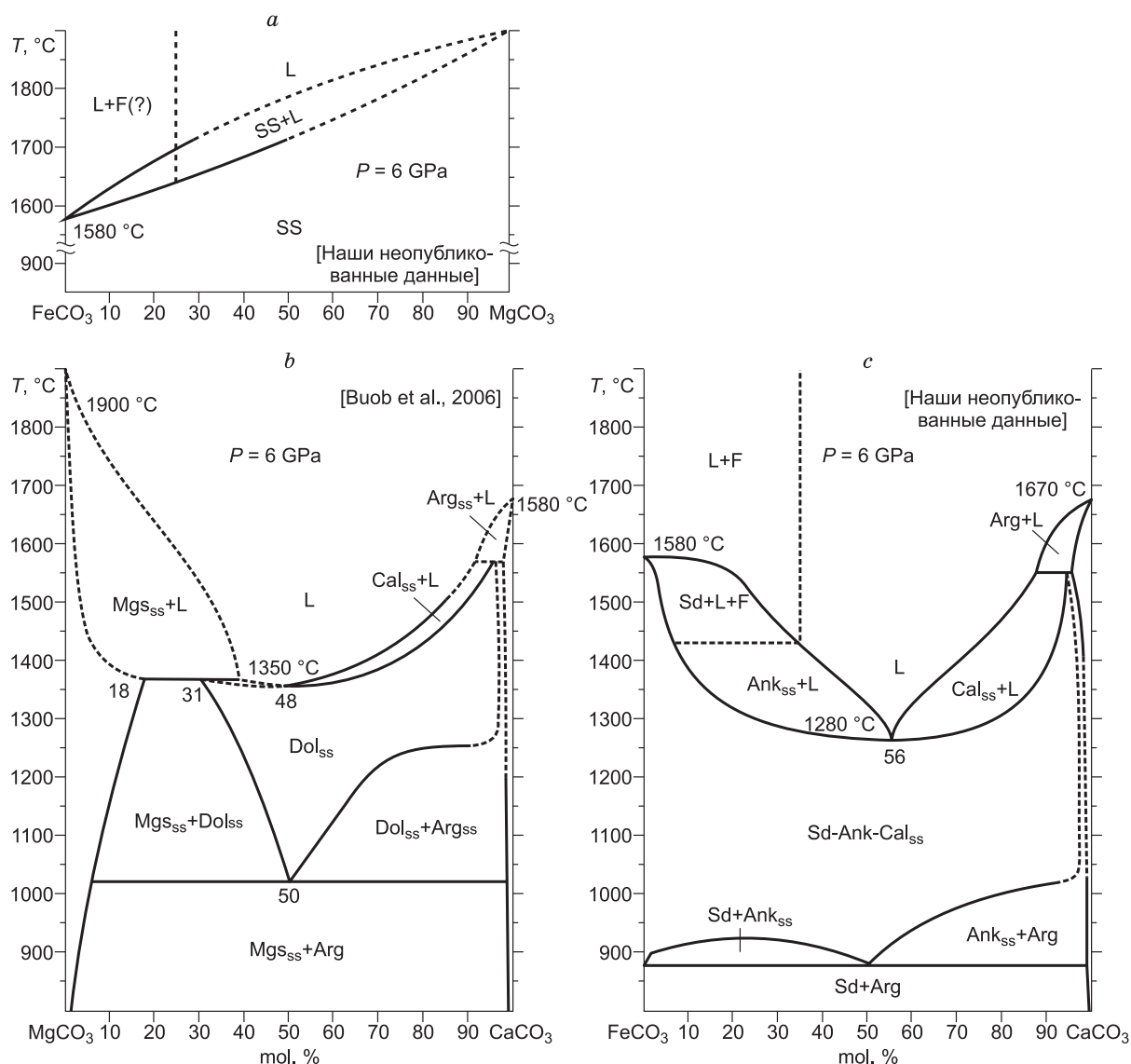


Рис. 18. Фазовые взаимоотношения в псевдобинарных системах  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  [McKie, 1990] (a), системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  [Ragone et al., 1966] (b).

Ei — эйтелит,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Mg} = \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; Mgs =  $\text{MgCO}_3$ ; Per — периклаз.



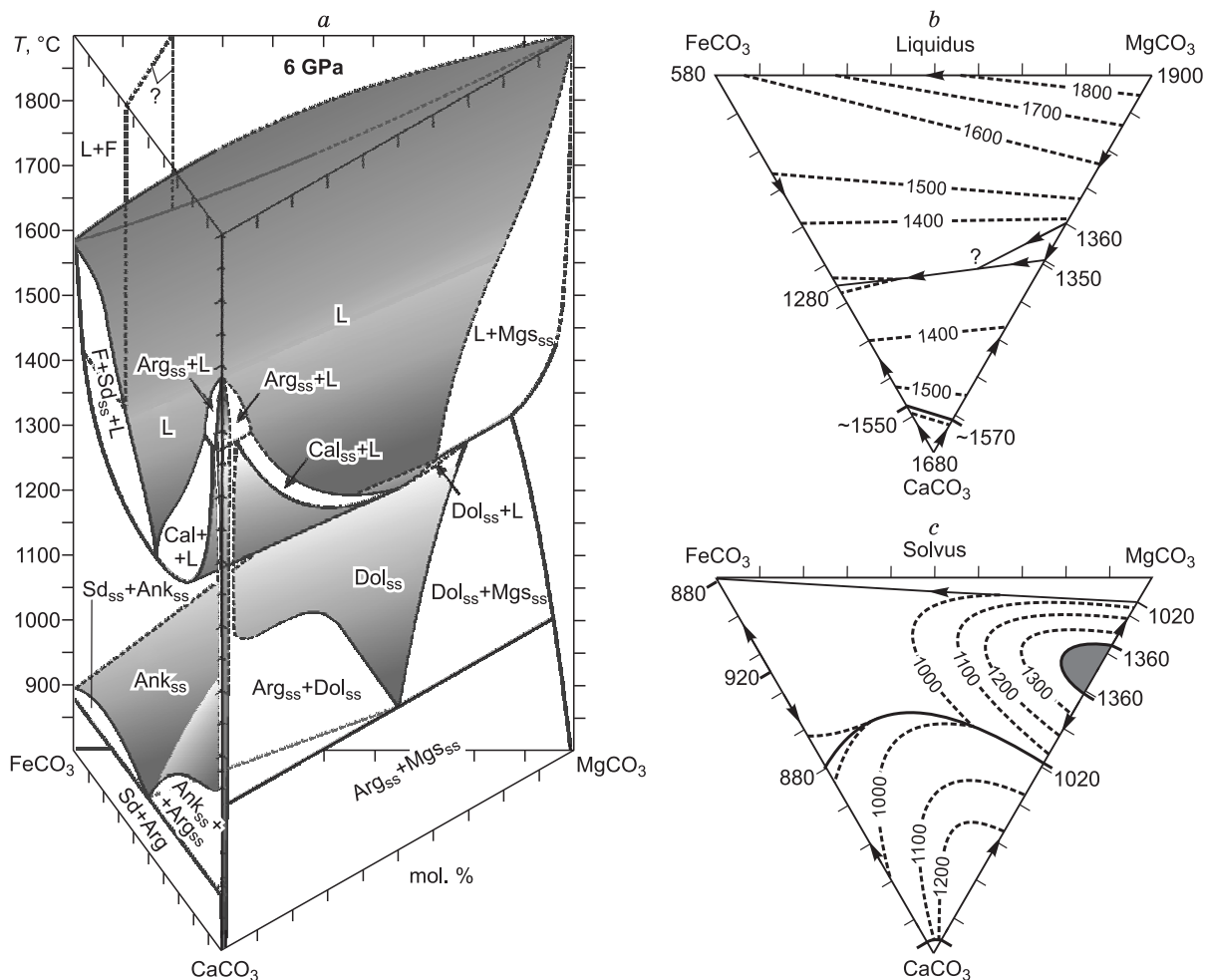
**Рис. 19. Фазовые взаимоотношения в системах FeCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> [Shatskiy et al., 2015b] (a), MgCO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub> [Buob et al., 2006] (b) и FeCO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub> [Shatskiy et al., 2014b] (c) при 6 ГПа.**

**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub>.** В системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> установлены две эвтектики при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 74$  мол. % и  $T = 1200$  °C и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 48$  мол. % и  $T = 1250$  °C. В системе устойчива одна промежуточная фаза K<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, плавящаяся конгруэнтно при 1210 °C [Shatskiy et al., 2015b] (см. рис. 21, c).

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub>.** В системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> установлены одна эвтектика при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 66$  мол. % и  $T = 1000$  °C и одна промежуточная фаза Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, плавящаяся инконгруэнтно при 1050 °C с образованием расплава, содержащего 55 мол. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и сидерита [Shatskiy et al., 2015c] (см. рис. 21, d).

**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>.** В системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub> установлены три эвтектики при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 63$  мол. % и  $T = 1180$  °C, при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 44$  мол. % и  $T = 1200$  °C и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 23$  мол. % и  $T = 1300$  °C. Две промежуточные фазы K<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> плавятся конгруэнтно при 1225 °C и 1350 °C соответственно [Shatskiy et al., 2015a] (см. рис. 21, e).

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>.** В системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub> установлены три эвтектики при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 70$  мол. % и  $T = 1200$  °C, при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52$  мол. % и  $T = 1200$  °C и при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21$  мол. % и  $T = 1300$  °C. В системе устойчивы две промежуточные фазы Na<sub>4</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, плавящиеся конгруэнтно при 1210 и 1310 °C соответственно. На диаграмме присутствует область граничных твер-



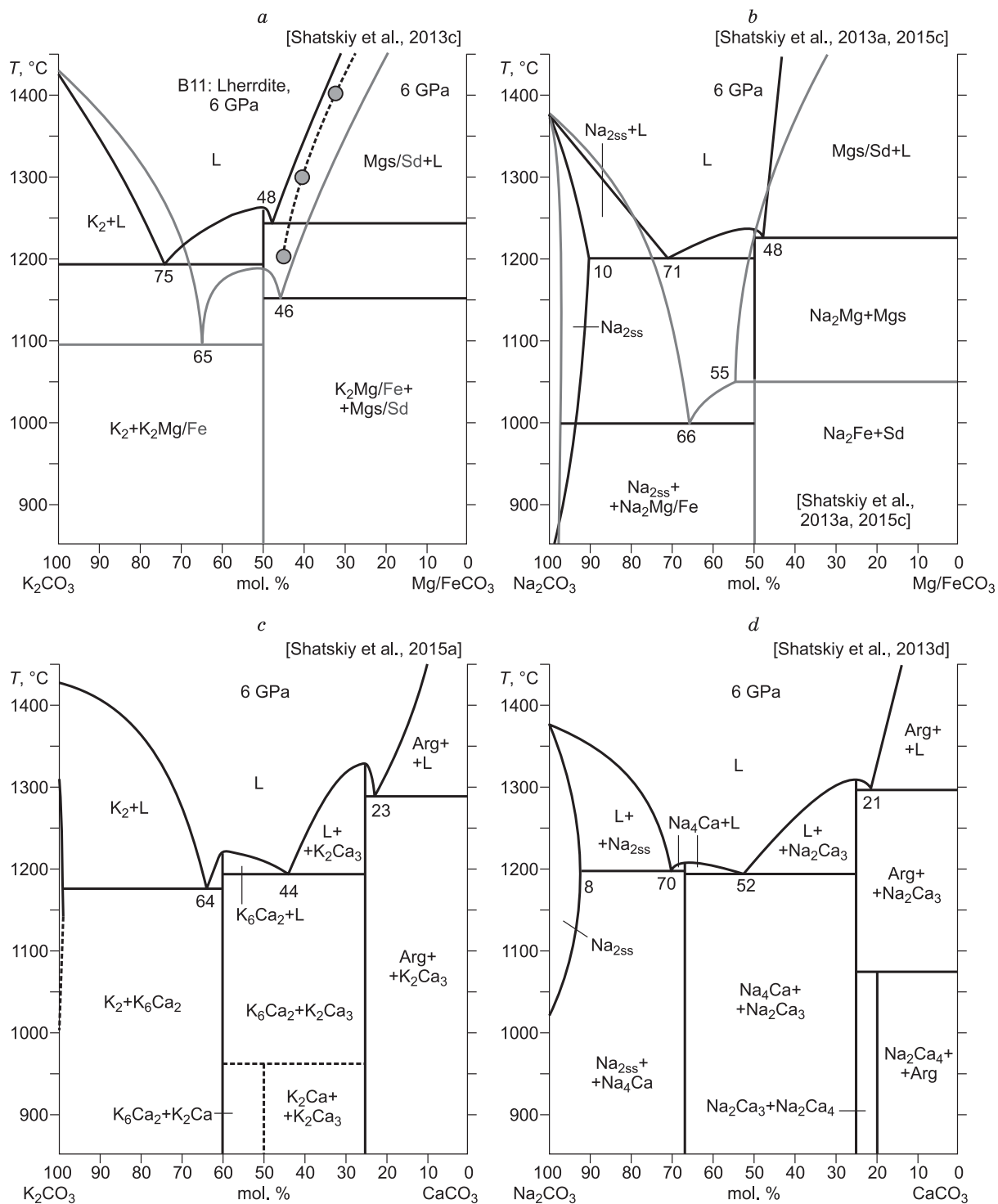
**Рис. 20. Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{FeCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—CaCO}_3$  при 6 ГПа [Shatskiy et al., 2014].**

$\text{Sd}_{\text{ss}}$  = Ca-сидерит;  $\text{Arg}_{\text{ss}}$  = Fe-арагонит. Цифрами на частях *b* и *c* обозначены температуры в градусах Цельсия изотермических сечений поверхностей ликвидуса и сольвуса соответственно.

дых растворов  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащих до 6—8 мол. %  $\text{CaCO}_3$  [Shatskiy et al., 2013d] (см. рис. 21, f).

**$\text{K}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3\text{—MgCO}_3$ .** Тройная система  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3\text{—MgCO}_3$  с двумя моновариантными эвтектическими равновесиями  $(\text{Fe},\text{Mg})\text{CO}_3 + \text{K}_2(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2 = \text{расплав}$  и  $\text{K}_2(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{расплав}$  образована двумя двойными системами  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—MgCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3$  эвтектического типа с промежуточным соединением, плавящимся конгруэнтно, и системой  $\text{FeCO}_3\text{—MgCO}_3$  с непрерывными рядами жидких и твердых растворов. Сечение  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2\text{—K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  является псевдобинарной системой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов. Плавление в тройной системе контролируется двумя котектиками. С увеличением железистости от  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0$  до 1, состав и температура первой котектики изменяются от  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 48$  мол. % и  $T = 1250$  °C до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 46$  мол. % и  $T = 1150$  °C, а второй котектики от  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 74$  мол. % и  $T = 1200$  °C до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 65$  мол. % и  $T = 1100$  °C [Shatskiy et al., 2015b] (рис. 22, a).

**$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3\text{—MgCO}_3$ .** Тройная система  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3\text{—MgCO}_3$  образована системой  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—MgCO}_3$  с промежуточным соединением  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , плавящимся конгруэнтно, системой  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—FeCO}_3$  с промежуточным соединением  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ , плавящимся инконгруэнтно, и системой  $\text{FeCO}_3\text{—MgCO}_3$  с непрерывными рядами жидких и твердых растворов. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50\text{—}55$  мол. %, плавление тройной системы контролируется котектикой. С увеличением железистости от  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0$  до 1 состав и температура котектики изменяются от  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 71$  мол. % и  $T = 1200$  °C до



**Рис. 21. Фазовые взаимоотношения при 6 ГПа в системах  $K_2CO_3$ — $MgCO_3$  [Shatskiy et al., 2013c],  $K_2CO_3$ — $FeCO_3$  [наши неопubl. данные] (a),  $Na_2CO_3$ — $MgCO_3$  [Shatskiy et al., 2013a],  $Na_2CO_3$ — $FeCO_3$  [Shatskiy et al., 2015c] (b),  $K_2CO_3$ — $CaCO_3$  [Shatskiy et al., 2015a] (c) и  $Na_2CO_3$ — $CaCO_3$  [Shatskiy et al., 2013d] (d).**

B11 — составы карбонатных расплавов, полученные при частичном плавлении К-карбонатизированного лерцолита при 6 ГПа [Brey et al., 2011].  $K_2 = K_2CO_3$ ,  $Na_{2ss}$  — твердый раствор  $CaCO_3$  в  $Na_2CO_3$ ,  $K_2Mg/Fe = K_2Mg(CO_3)_2/K_2Fe(CO_3)_2$ ,  $Na_2Mg/Fe = Na_2Mg(CO_3)_2/Na_2Fe(CO_3)_2$ , Mgs/Sd = магнезит/сидерит,  $K_6Ca_2 = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ,  $K_2Ca = K_2Ca(CO_3)_2$ ,  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_4Ca = Na_4Ca(CO_3)_3$ ,  $Na_2Ca_3 = Na_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_2Ca_4 = Na_2Ca_4(CO_3)_5$ . Составы даны в мольных процентах.

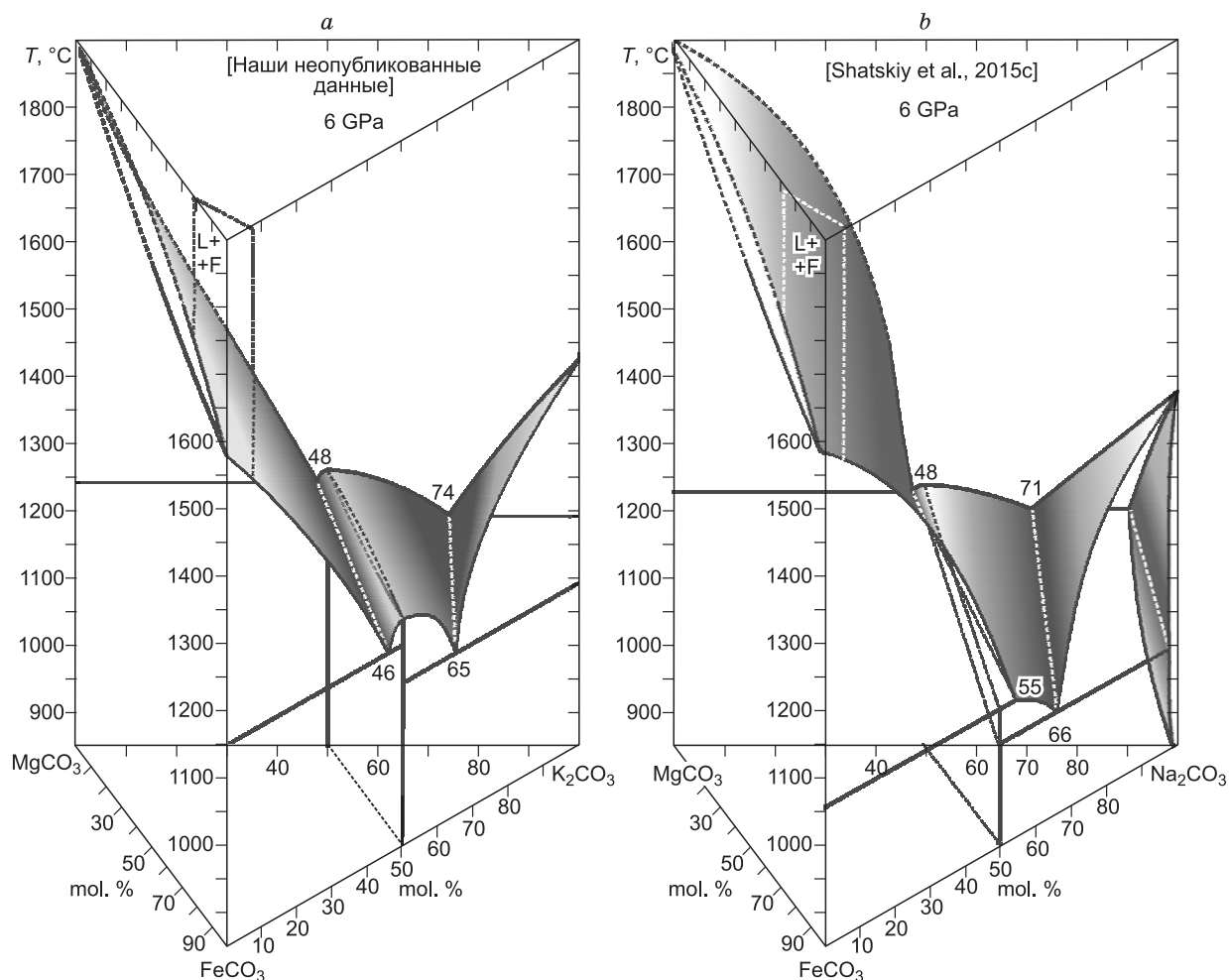
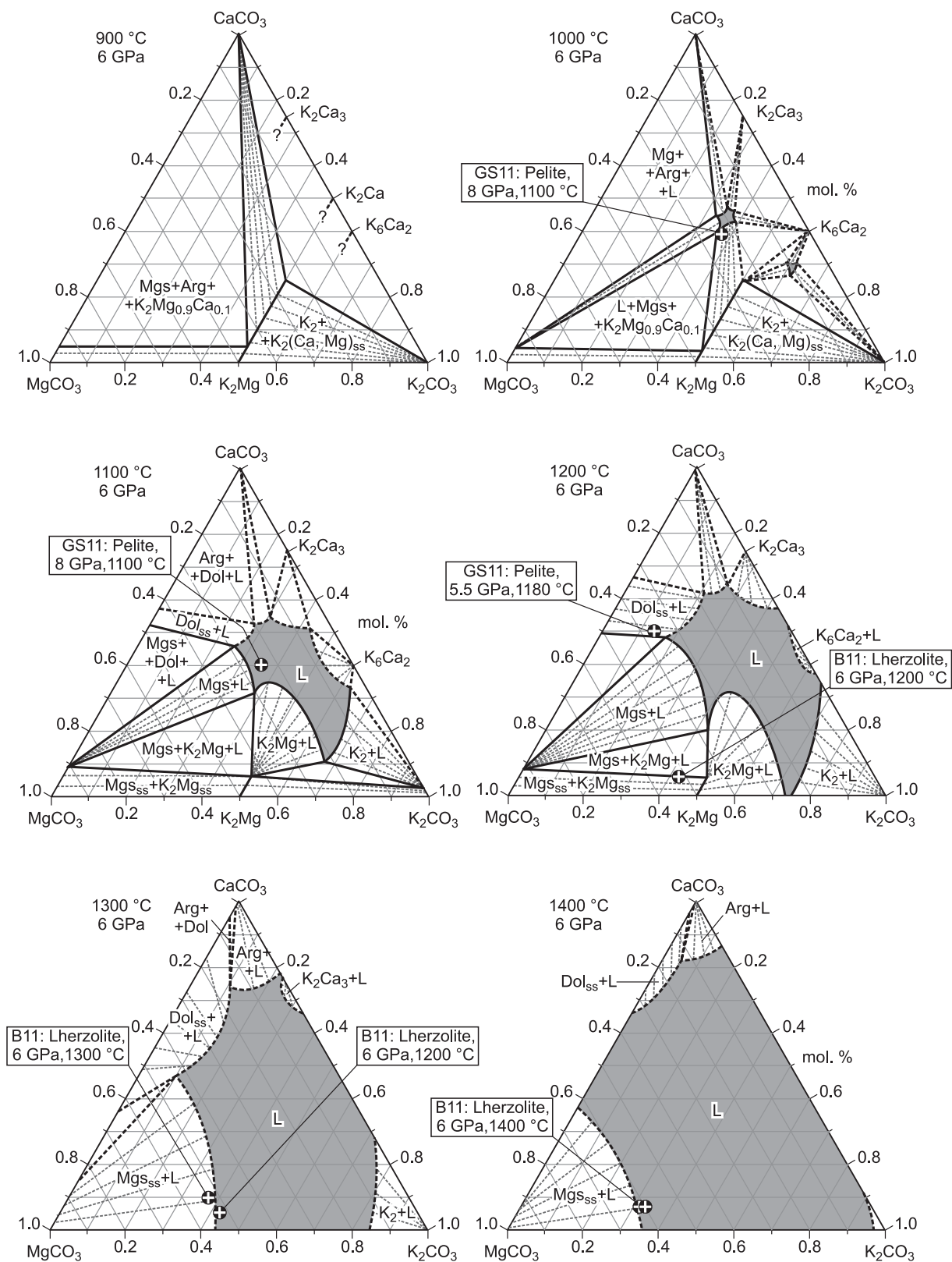


Рис. 22. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  [Shatskiy et al., 2015b] (a) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  [Shatskiy et al., 2015c] (b) при 6 ГПа.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 66$  мол. % и  $T = 1000$  °C. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$ —55 мол. % плавление контролируется котектикой в магнезиальной части системы и перитектикой в железистой части. Значимые концентрации  $\text{MgCO}_3$  (до 9 мол. %) и  $\text{FeCO}_3$  (до 3 мол. %) в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  свидетельствуют о существовании граничных твердых растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Shatskiy et al., 2015c] (см. рис. 22, b).

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** Пространственная диаграмма состояния системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  характеризуется наличием двух точек минимума на поверхности ликвидуса. Обе точки расположены около 1000 °C и имеют следующие составы:  $36\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 64(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3$  и  $62\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 38(\text{Ca}_{0.72}\text{Mg}_{0.28})\text{CO}_3$ . При этой температуре в качестве субликвидусных фаз установлены  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит, доломит,  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ . Данный набор субликвидусных фаз сохраняется до 1200 °C. При 1300 °C субликвидусные фазы представлены  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . При 1400 °C субликвидусные фазы представлены только простыми карбонатами:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, магнезиальным кальцитом и арагонитом (рис. 23) [наши неопubl. данные].

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ .** В системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  имеются два температурных минимума на поверхности ликвидуса. Обе точки расположены между 1000 и 1100 °C и имеют следующие составы:  $48\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 52(\text{Ca}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{CO}_3$  и  $62\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 38(\text{Ca}_{0.62}\text{Mg}_{0.38})\text{CO}_3$ . При 1000 °C в качестве субликвидусных фаз установлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ . При 1200 °C набор субликвидусных фаз пополняется доломитом. При 1250 и 1300 °C субликвидусные фазы представлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . При 1400 °C субликвидусные фазы представлены только щелочноземельными карбонатами: магнезитом, магнезиальным кальцитом и арагонитом (рис. 24) [наши неопubl. данные].



**Рис. 23. Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  при 6 ГПа [наши неопубл. данные].**

Результаты сопоставлены с составами карбонатных расплавов, полученных при частичном плавлении системы К-карбонатизированный лерцолит, B11 = [Brey et al., 2011] и системы К-карбонатизированный пелит, GS11 = [Grassi, Schmidt, 2011].  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_3\text{Ca} = \text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{K}_2\text{Mg} = \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_4\text{CaMg} = \text{K}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_3 = \text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . Составы даны в мольных процентах.

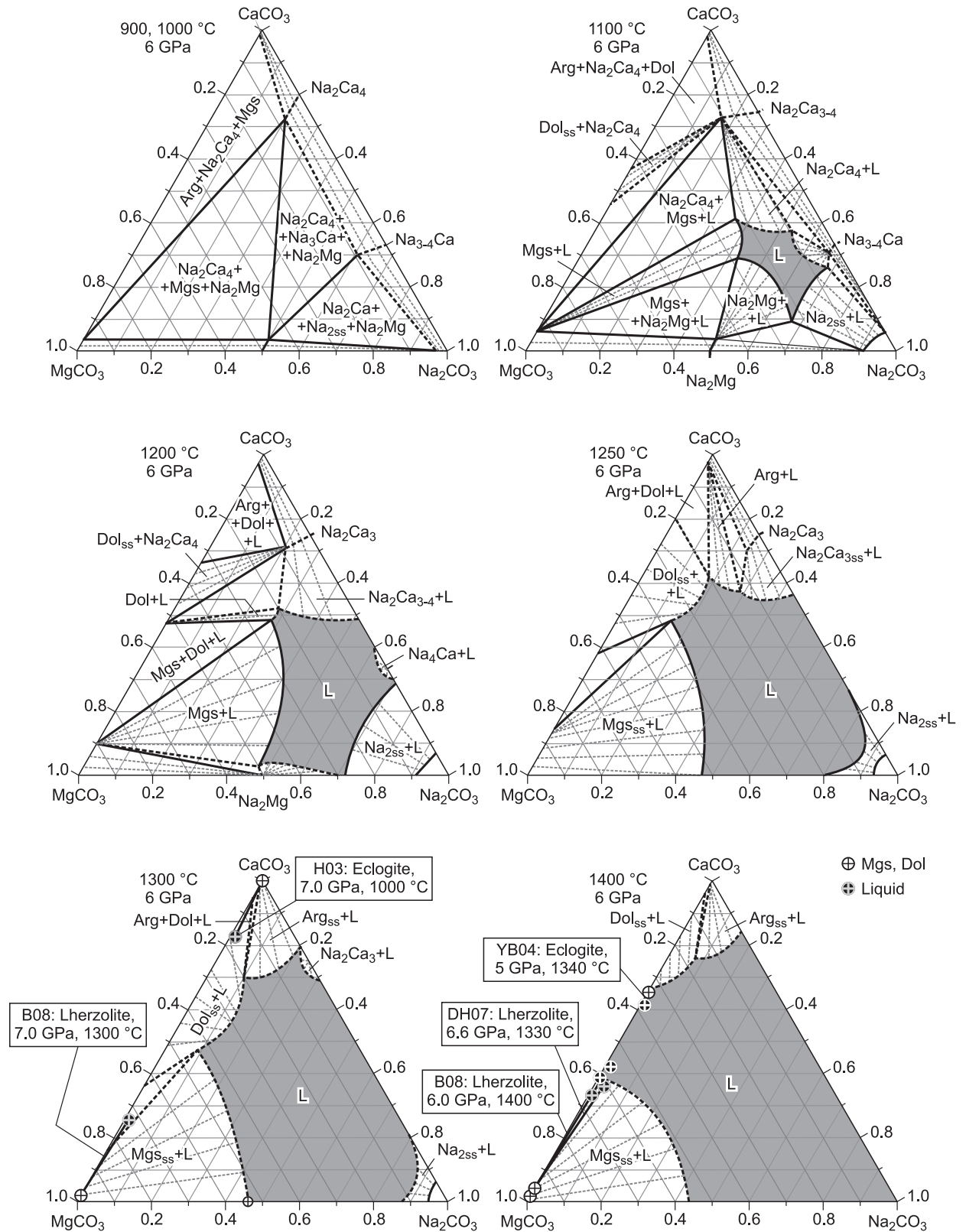


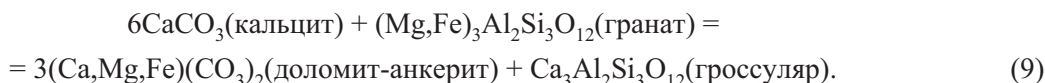
Рис. 24. Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  при 6 ГПа [наши неопубл. данные].

Результаты сопоставлены с составами карбонатных расплавов, полученных при частичном плавлении системы Na-содержащий карбонатизированный эклогит: YB04 — [Yaxley, Brey, 2004], H03 — [Hammouda, 2003], и системы Na-содержащий карбонатизированный перидотит: B08 — [Brey et al., 2008], DH07 — [Dasgupta, Hirschmann, 2007].  $\text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg}) = \text{Na}_4\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ .

## ЧАСТИЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЯ КАРБОНАТИЗИРОВАННОЙ МАНТИИ

Минимальные температуры солидусов карбонатизированных мантийных пород в безводных условиях контролируются плавлением их карбонатной составляющей. Состав карбонатов и как следствие температуры солидуса мантийных пород зависят от конкретной литологии: перидотитовой, эклогитовой или метапелитовой [Yaxley, Brey, 2004; Brey et al., 2011; Grassi, Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b].

**Плавление в системе эклогит—CO<sub>2</sub>.** Несмотря на то, что кальцит в гидротермально измененных базальтах является основным концентратором субдуцируемого CO<sub>2</sub> [Alt, Teagle, 1999; Jarrard, 2003], карбонаты, эксгумированные с мантийных глубин, представлены доломитом [Sobolev, Shatsky, 1990; Murakami et al., 2008]. Это связано с тем, что в условиях эклогитовой фации кальцит реагирует с гранатом с образованием твердых растворов (Ca,Mg,Fe)CO<sub>3</sub> [Yaxley, Brey, 2004]:



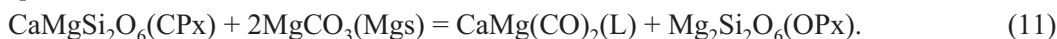
Присутствие (Ca,Mg,Fe)CO<sub>3</sub> в эклогите может контролировать температуру солидуса и состав субсолидусного расплава. В зависимости от валового состава плавление контролируется либо кальциевой, либо магниальной частью системы CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> (рис. 25). Если CaO/MgO > 1, ассоциация кальцит (Cal<sub>ss</sub>) + гранат (Grt) + клинопироксен (CPx) + коэсит (Coe) сосуществует с Ca-доломит-анкеритовым расплавом [Hammouda, 2003; Yaxley, Brey, 2004]. Если CaO/MgO < 1, ассоциация магнезит (Mgs<sub>ss</sub>) + Grt + CPx сосуществует с Mg-доломит-анкеритовым расплавом [Dasgupta et al., 2004].

Температуры солидуса Na-содержащего карбонатизированного эклогита, по разным оценкам, составляют 1225 °C при 6 ГПа, 975 °C при 6.5 ГПа [Hammouda, 2003] и 1080 °C при 6.1 ГПа [Dasgupta et al., 2004]. Эти температуры ниже температур начала плавления в Ca—Mg—Fe карбонатной системе 1300—1350 °C [Vuob et al., 2006; Shatskiy et al., 2014]. Различие связано с присутствием Na<sub>2</sub>O. В эклогитах Na преимущественно концентрируется в виде жадеитового минала в клинопироксене [Соболев, 1974]. Вблизи солидуса Na перераспределяется в карбонатную часть системы, инициируя плавление согласно реакции [Yaxley, Brey, 2004]:



Исходя из расчета баланса масс в продуктах экспериментов в системе Na—карбонатизированный эклогит (D04), содержащей 1.56 мол. % Na<sub>2</sub>O и 6.74 мол. % CO<sub>2</sub> [Dasgupta et al., 2004], содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в карбонатной (магнезиально-доломитовой) составляющей данной системы достигает 5—10 мол. %. Минимальная температура плавления системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа составляет 1050 ± 30 °C и контролируется ассоциацией Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + MgCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Shatskiy et al., 2015]. Данная температура совпадает с температурой солидуса карбонатизированного эклогита D04 (1060 ± 20 °C при 5.6—6.1 ГПа) [Dasgupta et al., 2004]. Понижение температур солидуса карбонатизированного эклогита с 1340 °C (YB04) до 1060 °C (D04) и 980 °C (H03) коррелирует с увеличением соотношения Na<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) [Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004; Yaxley, Brey, 2004]. Указанный температурный интервал совпадает с температурными минимумами плавления в системе CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> (1350 °C) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> (1050 °C). Заниженная относительно минимума плавления системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> температура солидуса эклогита H03 объясняется присутствием 0.4 мол. % воды в стартовом составе [Hammouda, 2003].

**Плавление в системе лерцолит—CO<sub>2</sub>.** Субсолидусная ассоциация карбонатизированного лерцолита включает оливин (Ol), ортопироксен (OPx), клинопироксен (CPx), гранат (Grt) и магнезит (Mgs) [Dalton, Presnall, 1998b,a; Dasgupta, Hirschmann, 2007; Brey et al., 2008]. Несмотря на то что Ca# в околосолидусном расплаве в перидотитовой системе составляет 30—37 мол. %, что близко к минимуму плавления системы CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub>, Ca# в сосуществующем Mgs не превышает 2—4 % (см. рис. 25). В соответствии с фазовыми взаимоотношениями в системе CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> температура солидуса Mgs такого состава превышает 1600 °C при 6 ГПа, в то время как температура солидуса карбонатизированного перидотита (CMAS-CO<sub>2</sub>)\* составляет 1380 °C при 6 ГПа [Dalton, Presnall, 1998b]. Предполагается, что плавление лерцолита контролируется карбонат-силикатной реакцией [Dasgupta, Hirschmann, 2007]:

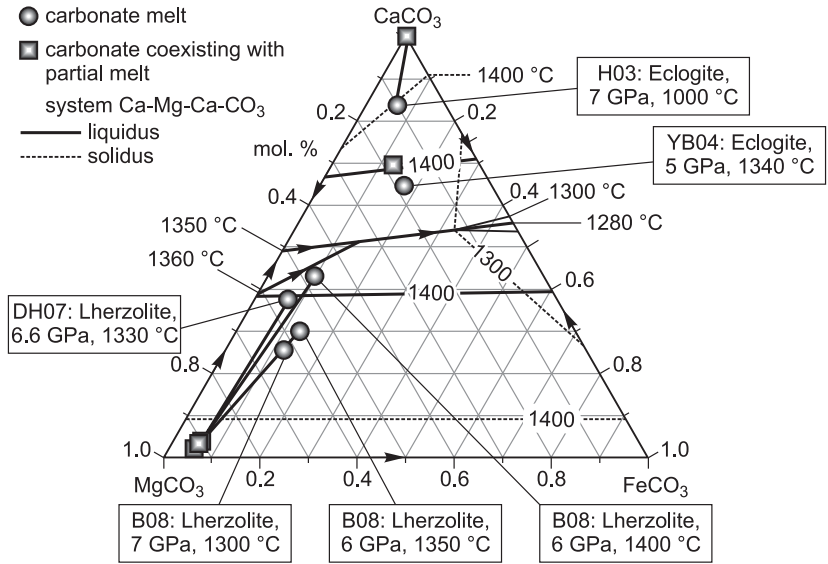


\* CMAS-CO<sub>2</sub> = CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.



**Рис. 25. Составы частичного расплава и сосуществующих карбонатов в системах эклогит—CO<sub>2</sub> и перидотит—CO<sub>2</sub>.**

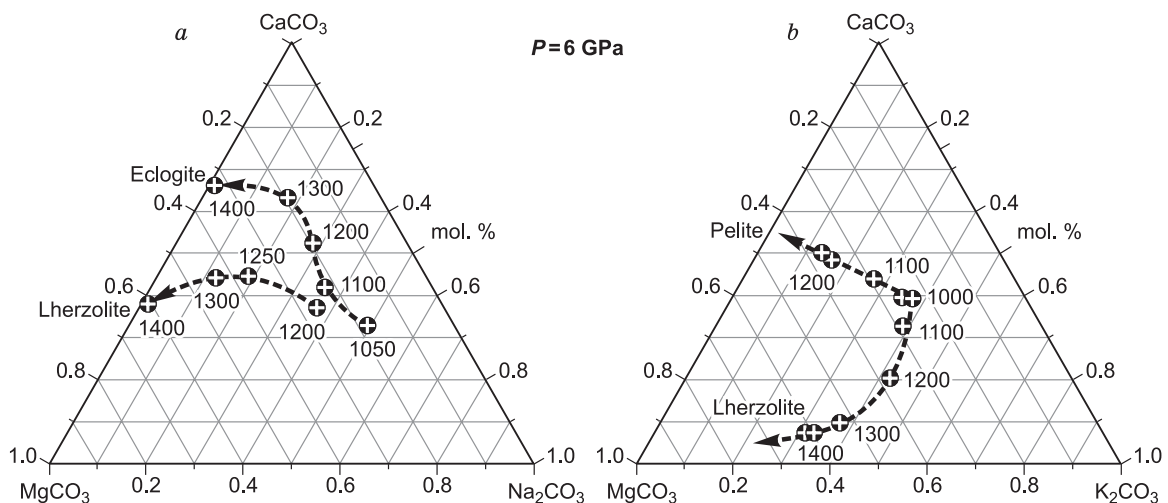
YB04 — [Yaxley, Brey, 2004]; D04 — [Dasgupta et al., 2004]; B08 — [Brey et al., 2008]; DH07 — [Dasgupta, Hirschmann, 2007]; H03 — [Hammouda, 2003]. Сплошные линии с цифрами — изотермы на поверхности ликвидуса, пунктирные — изотермы на поверхностях солидуса системы CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub>. Цифрами обозначены температуры в °С.



Данная реакция обеспечивает экстракцию CaO из силикатной в карбонатную часть системы, что обеспечивает образование доломита и как следствие образование доломитового расплава при температурах  $\geq 1350$  °С.

**Плавление системы лерцолит—CO<sub>2</sub> в присутствии натрия.** Салидус карбонатизированного лерцолита DH07 [Dasgupta, Hirschmann, 2007] на 100 °С ниже температуры образования соответствующего расплава (с такими же соотношениями Ca, Mg и Fe) в системе CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> (см. рис. 25). Поскольку карбонатизированные перидотиты B08 и DH07 содержат Na, рассмотрим его возможное участие в реакции плавления.

В лерцолите клинопироксен является основным концентратом натрия [Dasgupta et al., 2004; Dasgupta, Hirschmann, 2007]. Реакция клинопироксена с магнезитом приводит к перераспределению натрия и кальция в карбонатную составляющую системы. Таким образом, заниженная относительно системы CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>—FeCO<sub>3</sub> температура солидуса карбонатизированного лерцолита, возможно, связана с флюсовым влиянием Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Действительно, частичные расплавы, сосуществующие с магнезитом



**Рис. 26. Предполагаемые тренды изменения составов частичных расплавов в Na-содержащем карбонатизированном эклогите и перидотите (a) и K-содержащем карбонатизированном перидотите и пелите (b).**

Приводится на основании данных по фазовым взаимоотношениям в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> и в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа [наши неопубл. данные] и данных по плавлению в модельных карбонат-силикатных системах: Na—перидотит—CO<sub>2</sub> [Dasgupta, Hirschmann, 2007; Brey et al., 2008], Na—эклогит—CO<sub>2</sub> [Yaxley, Brey, 2004], K-перидотите [Brey et al., 2011] и K-пелите [Grassi, Schmidt, 2011]. Цифрами обозначены температуры в °С.

в карбонатизированном лерцолите B08 при 6 ГПа и 1400 °С и в лерцолите DH07 при 6.6 ГПа и 1330 °С, близки по составу к ликвидусному расплаву, сосуществующему с магнезитом в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  при 6 ГПа и 1400 °С (см. рис. 24, *f*). Согласно данным Дасгупты и Хиршманна [Dasgupta, Hirschmann, 2007], минимальная температура солидуса карбонатизированного лерцолита DH07 (состав PREC3 с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot 100\% = 17.3$  мол. %) составляет  $1205 \pm 15$  °С при 6.6 ГПа. Этими авторами также показано, что уменьшение соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot 100\%$  до 7.6 и 4.0 мол. % сопровождается последовательным повышением температуры солидуса до  $1265 \pm 15$  и  $1315 \pm 15$  °С соответственно. Эти данные также согласуются с данными Брая с соавторами [Brey et al., 2008], зафиксировавшими частичное плавление карбонатизированного перидотита (с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot 100\% = 4.5$  мол. %) при температуре 1300 °С и давлениях 6—7 ГПа.

**Тренды изменения состава расплавов при частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита и лерцолита.** Составы расплавов, полученных при температурах ниже 1350 °С в Na-содержащем карбонатизированном эклогите и лерцолите, в большинстве случаев не определены по причине сложности анализа межзерновых пленок расплава при малых степенях плавления [Dasgupta et al., 2004]. Имеющиеся фрагментарные данные свидетельствуют о том, что ниже 1350 °С состав расплава смещается от доломитового в сторону  $\text{CaCO}_3$  (в случае эклогита), либо в сторону  $\text{MgCO}_3$  (в случае перидотита), при этом концентрация натрия в расплаве не меняется и не превышает 1 мол. % [Hammouda, 2003; Brey et al., 2008]. Эти результаты противоречат топологии системы  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—FeCO}_3$  и не согласуются с топологией системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  (см. рис. 24, 25). Вероятнее всего, данное несоответствие не отражает реальные составы, а связано с проблемой микрозондового анализа состава расплава при малых степенях плавления. Например, недостаток  $\text{Na}_2\text{O}$  [Dasgupta, Hirschmann, 2007], аномально высокие концентрации  $\text{SiO}_2$  и тенденция к увеличению его концентрации с понижением температуры (с 10 мол. % при 1400 °С до 15 мол. % при 1300 °С) [Brey et al., 2008] могут быть обусловлены следующими причинами: 1. При малом размере анализируемой области (< 5 мкм) невозможно расфокусировать электронный пучок, чтобы предотвратить «выгорание» Na и карбонатной составляющей образца. 2. Малый размер интерстиций, заполненных продуктами закалки расплава, приводит к неизбежному попаданию силикатной матрицы в анализируемую область.

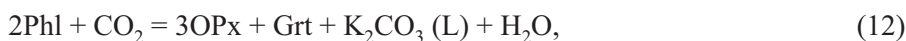
Сходство составов расплавов и сосуществующих карбонатов в опытах при 1400 °С (см. рис. 24, *f*), а также близкие температуры начала плавления указывают на то, что закономерности плавления в Na-содержащих карбонат-силикатных системах близки к закономерностям, установленным в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—MgCO}_3$ . Основываясь на данных по карбонатной системе при 6 ГПа, можно сделать следующие предположения о трендах изменения состава частичных расплавов:

1. При частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита состав частичного расплава меняется от Na-Са-доломитового [ $48\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 52(\text{Ca}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{CO}_3$ ] при 1050 °С до Са-доломитового [ $1.2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 98.8(\text{Ca}_{0.64}\text{Mg}_{0.36})\text{CO}_3$ ] при 1400 °С (рис. 26, *a*).

2. При плавлении Na-содержащего карбонатизированного перидотита состав частичного расплава меняется от Na-Са-доломитового [ $30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 70(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3$ ] при 1200 °С до магнезиально-доломитового [ $0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 99.5(\text{Ca}_{0.60}\text{Mg}_{0.30})\text{CO}_3$ ] при 1400 °С (рис. 26, *a*).

**Фазы-концентраторы калия в верхней мантии.** Клинопироксен, содержащий до 0.1—1.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ , является основным концентратором К в верхней мантии [Sobolev, 1977; Sobolev, Shatsky, 1990; Harlow, Veblen, 1991; Соболев и др., 1991; Shirey et al., 2013; Shatsky et al., 2014]. В присутствии летучих ( $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{K}_2\text{O}$  имеет тенденцию перераспределяться в  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -содержащие жидкие либо кристаллические фазы [Harlow, 1997; Luth, 1997; Perchuk et al., 2002; Brey et al., 2011].

Экспериментально установлено, что в условиях окисленной водородсодержащей мантии флогопит (Phl),  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , является основным концентратором калия вплоть до глубины 280 км (7 ГПа), где он разлагается с образованием граната и калиевого флюида-расплава либо граната и калиевого рихтерита  $\text{K}(\text{KCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$  [Luth, 1997; Sato et al., 1997]. Это предположение согласуется с находками Phl в сингенетических включениях в природных алмазах [Sobolev et al., 1997; Соболев et al., 2009; Shatsky et al., 2014] и в мантийных ксенолитах [Shatsky et al., 2008; Похиленко et al., 2013]. Понижение активности воды и повышение активности  $\text{CO}_2$  в мантийных системах, сужает область устойчивости флогопита, инициируя его разложение согласно реакции:



смещающей границу поля устойчивости Phl до 4 ГПа [Ulmer, Sweeney, 2002].

Среди безводных фаз-концентраторов К, синтезированных в экспериментах при мантийных *P-T* параметрах, известны К-вадеит ( $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) [Harlow, 1997; Kanzaki et al., 1998; Шацкий и др., 2002], К-

фаза X ( $K_2Mg_2Si_2O_7$ ) [Shatskiy et al., 2009a; Matsuzaki et al., 2010; Brey et al., 2011] и К-полевой шпат/К-голландит [Ringwood et al., 1967; Urakawa et al., 1994; Shatsky et al., 2014; Zedgenizov et al., 2014]. Хотя К-вадеит и К-полевой шпат неустойчивы в перидотитовой мантии, околосолидусная ассоциация К-содержащего карбонатизированного лерцолита включает К-фазу X [Brey et al., 2011]. Однако область устойчивости К-фазы X ограничена давлениями  $\geq 8$  ГПа [Brey et al., 2011]. Поэтому в сухой карбонатизированной мантии на глубинах менее 250 км карбонат  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  является наиболее вероятным концентратом К.

Средние концентрации С и К в мантии оцениваются на уровне 100 и 260 г/т соответственно [Palme, O'Naill, 2003]. Делая допущение, что весь К и С образуют карбонаты, средние концентрации  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  и  $(Mg,Fe)CO_3$  в окисленных мантийных доменах составляют 740 и 141 г/т соответственно. Данная ассоциация карбонатов испытывает плавление при 1200—1250 °С (при 6 ГПа), в результате которого образуется карбонатный расплав, содержащий до 48 мол. %  $K_2CO_3$  [Shatskiy et al., 2013c, 2015b].

**Плавление системы лерцолит— $CO_2$  в присутствии калия.** Большинство исследований субсолидусных и субликвидусных фазовых взаимоотношений в безводном карбонатизированном лерцолите при параметрах сублитосферной мантии проводили в низкокальциевых системах ( $< 0.1$  мас. %  $K_2O$ ). Вместе с тем, учитывая несовместимость калия и его способность резко понижать температуры солидуса карбонатных систем [Shatskiy et al., 2013c], особенности перераспределения этого элемента при плавлении в карбонатизированной мантии представляют особый интерес.

В экспериментах [Ghosh et al., 2009] установлено, что температура солидуса перидотита, содержащего 5.9 мол. %  $CO_2$ , 0.4 мол. %  $Na_2O$  и 0.2 мол. %  $K_2O$ , составляет 1380 °С при 10 ГПа, что на 120 °С ниже, чем в работе [Dasgupta, Hirschmann, 2006]. Близость соотношений  $Na_2O/(Na_2O + CO_2) \cdot 100$  % в исследованных системах: 7.58 в DH06 и 6.6 в G09 указывает на то, что различие не связано с примесью Na. Вероятнее всего, более низкие температуры солидуса, указанные в работе [Ghosh et al., 2009], обусловлены более высокими содержаниями К в системе. Недосток  $K_2O$  в продуктах околосолидусных экспериментов, отмеченный в работе [Ghosh et al., 2009], является косвенным свидетельством присутствия дополнительных жидких и/или кристаллических фаз-концентраторов К в «субсолидусе». Однако прямых доказательств этого в работе [Ghosh et al., 2009] не установлено. Последнее может быть связано со сложностью обнаружения фаз, фракция которых  $\ll 1$  об. %.

В своей работе Брай с соавторами [Brey et al., 2011] исследовали систему лерцолит— $K_2CO_3$ — $MgCO_3$  (B11) и установили, что при 6 ГПа во всем изученном температурном интервале (1200—1600 °С) частичный расплав сосуществует с ассоциацией Ol + OPx + Grt. В околосолидусных экспериментах при 8 ГПа и 1200 °С и при 10 ГПа и 1262 °С помимо силикатов диагностированы  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  ( $K_2Mg$ ) и магнезит (Mgs). При 1200 °С частичный расплав (без учета  $SiO_2$ ) содержит (мол. %) 40.8  $K_2CO_3$ , 45.5  $MgCO_3$ , 6.0  $FeCO_3$  и 5.5  $CaCO_3$ . С увеличением температуры от 1200 до 1400 °С состав расплава меняется от  $42K_2CO_3 \cdot 58Ca_{0.1}Mg_{0.8}Fe_{0.1}CO_3$  до  $29K_2CO_3 \cdot 71Ca_{0.1}Mg_{0.7}Fe_{0.2}CO_3$ , при этом концентрация  $SiO_2$  в расплаве возрастает от 1.1 до 4.8 мол. %. В данном температурном интервале тренд изменения состава частичного расплава B11 совпадает с положением ликвидуса псевдобинарной системы  $K_2CO_3$ — $(Mg,Fe)CO_3$  (см. рис. 21, а) [Shatskiy et al., 2013c, 2015b].

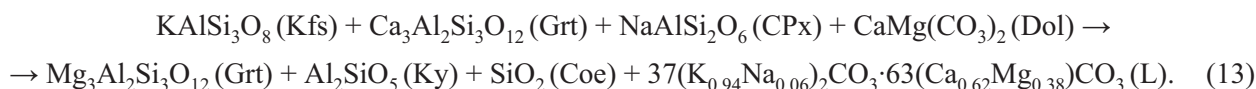
На основании вариации объемной фракции расплава Брай с соавторами заключили, что солидус B11 расположен около 1100 °С при 6 ГПа [Brey et al., 2011], что на 100—150 °С ниже температуры начала плавления ассоциации  $K_2Mg + Mgs$ . Также сообщается, что при 10 ГПа и 1262 °С ассоциация  $K_2Mg + Mgs$  сосуществует с карбонатным расплавом [Brey et al., 2011]. Это означает, что начало плавления в системе B11 не может контролироваться эвтектикой (котектикой) в псевдобинарной системе на отрезке между  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  и  $(Mg,Fe)CO_3$ . Эти данные указывают на участие дополнительного, кальциевого, компонента в реакции плавления в системе B11. Перераспределение Ca из силикатной в карбонатную составляющую системы B11 может происходить при взаимодействии CPx с Mgs по реакции (10), которая реализуется выше 3—4 ГПа [Brey et al., 1983; Dalton, Presnall, 1998a; Dasgupta, Hirschmann, 2007].

Согласно фазовым взаимоотношениям, установленным в системе  $K_2CO_3$ — $CaCO_3$ — $MgCO_3$  при 6 ГПа,  $K_2Mg(CO_3)_2$  и  $MgCO_3$  могут сосуществовать с расплавом в интервале 1000—1200 °С [наши неопубл. данные]. На основании этих данных минимальная температура солидуса системы К—лерцолит— $CO_2$  может составлять 1000 °С при 6 ГПа. По нашим данным, при этих параметрах околосолидусный расплав имеет К-Са-доломитовый состав [ $36K_2CO_3 \cdot 64Ca_{0.65}Mg_{0.35}CO_3$ ]. С увеличением температуры до 1300 °С состав расплава смещается в сторону К-магнезитового [ $42K_2CO_3 \cdot 58(Ca_{0.1}Mg_{0.9})CO_3$ ] (см.

рис. 26, *b*), близкого по составу к частичным расплавам в системе В11 при 1200 °С [42K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·58Ca<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>CO<sub>3</sub>] и 1300 °С [37K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·63Ca<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.1</sub>CO<sub>3</sub>] [Brey et al., 2011]\*\*.

**Плавление карбонатизированного пелита в присутствии калия.** Субдуцируемые осадки являются одним из вероятных источников летучих компонентов в мантии. Теоретические расчеты указывают на то, что большая часть H<sub>2</sub>O покидает субдукционные плиты на малых глубинах в результате низкотемпературных реакций дегидратации [Kerrick, Connolly, 2001a,b]. Вместе с тем CO<sub>2</sub> в виде карбонатов субдуцируется в глубинные горизонты мантии.

В ходе исследований фазовых взаимоотношений в калиевом карбонатизированном пелите (GS11) [Grassi, Schmidt, 2011] установлено, что в интервале 5.5—6.5 ГПа температура солидуса системы составляет около 1070 °С, а состав субсолидусной ассоциации представлен калиевым полевым шпатом (Kfs), доломитом (Dol), гранатом (Grt), клинопироксеном (CPx), кианитом (Ky) и коэзитом (Coe). Частичное плавление данной ассоциации сопровождается исчезновением Kfs и Dol, понижением содержания кальция в гранате и образованием К-Са доломитового расплава. Состав расплава очень чувствителен к изменению температуры и меняется от [37(K<sub>0.94</sub>Na<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·63(Ca<sub>0.62</sub>Mg<sub>0.38</sub>)CO<sub>3</sub> + 0.6 мол. % SiO<sub>2</sub>] при 1100 °С и 8 ГПа до [14(K<sub>0.74</sub>Na<sub>0.26</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·86(Ca<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.42</sub>)CO<sub>3</sub> + 6.2 мол. % SiO<sub>2</sub>] при 1180 °С и 5.5 ГПа [Grassi, Schmidt, 2011]. Плавление контролируется следующей реакцией:



Состав околосолидусного расплава [37(K<sub>0.94</sub>Na<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·63(Ca<sub>0.62</sub>Mg<sub>0.38</sub>)CO<sub>3</sub>] в системе GS11 при 1100 °С и 8 ГПа [Grassi, Schmidt, 2011] совпадает с составом расплава [36K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·64(Ca<sub>0.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>)CO<sub>3</sub>] в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> в точке минимума плавления при 1000 °С и 6 ГПа (см. рис. 23, *b*). Состав расплава [14(K<sub>0.74</sub>Na<sub>0.26</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·86(Ca<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.42</sub>)CO<sub>3</sub>] в системе GS11 при 1180 °С и 5.5 ГПа [Grassi, Schmidt, 2011] совпадает с составом расплава [16K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·84(Ca<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.42</sub>)CO<sub>3</sub>] в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> при 1200 °С и 6 ГПа (см. рис. 23, *c*). Таким образом, несмотря на разные субсолидусные калий-содержащие фазы (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в карбонатизированном пелите и K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в карбонатной системе) тренды изменения состава расплавов с температурой в обеих системах совпадают (см. рис. 26, *b*).

### ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В заключении остановимся на перспективах дальнейших исследований фазовых взаимоотношений в карбонатных системах при параметрах верхней мантии.

1. Среди простых карбонатов наибольший интерес представляет CaCO<sub>3</sub>. В интервале 700—1000 °С CaCO<sub>3</sub> трансформируется из упорядоченного в неупорядоченный кальцит [Ishizawa et al., 2013], что, вероятно, должно влиять на наклон линии фазового превращения кальцит-арAGONIT. Положение данной линии установлено в закалочных экспериментах до температуры 1100 °С [Irving, Wyllie, 1973]. Что происходит выше по температуре и давлению и какова область устойчивости разупорядоченного кальцита остается неясным.

2. В рамках исследования фазовой диаграммы Fe—O—C представляется интересным определение *P-T* области устойчивости FeCO<sub>3</sub> при *f*(O<sub>2</sub>) на уровне буфера CCO. Необходимо установить интервалы давлений и температуры разложения, инконгруэнтного и конгруэнтного плавления сидерита.

3. В свете последних находок карбонатитовых микровключений в алмазах с высокими (на уровне петрогенных элементов) содержаниями Ba и Sr представляется интересным исследовать *P-T* фазовые диаграммы этих карбонатов. Это также важно для расшифровки высокобарических и высокотемпературных полиморфов CaCO<sub>3</sub>. Данные исследования могут быть проведены только с применением *in situ* экспериментов.

4. Необходимо исследовать *P-T* фазовые диаграммы карбонатов K и Na, а также двойных карбонатов, содержащих щелочи.

5. Несмотря на то что система CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> имеет первостепенное значение для реконструкции процессов частичного плавления в мантии и глубинного цикла углерода, степень ее изученности

\*\* Согласно данным А.Ф. Шацкого и соавторов [неопубл. данные], в тройной системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа резкий переход от К-доломитового к К-магнезитовому составу расплава происходит между 1200 и 1300 °С. В системе В11 расплав с К-магнезитовым составом установлен уже при 1200 °С. Небольшое различие в температуре (≤ 100 °С), вероятнее всего, связано с присутствием Fe-компонента, смещающего поверхность ликвидуса в более низкотемпературную область (см. рис. 21, *a*).

при давлении  $\geq 6$  ГПа остается недостаточной. В особенности это касается субликвидусных взаимоотношений и температур плавления карбонатов магния и кальция.

6. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что присутствие щелочей и карбонатов на сотни градусов понижает температуры солидуса мантийных пород. В связи с этим представляется интересным установить относительную стабильность щелочных карбонатных и щелочных силикатных фаз при мантийных  $P$ - $T$  параметрах, а также выяснить основные реакции, контролирующие начало плавления в мантии в присутствии щелочей и карбонатов.

Авторы выражают свою признательность рецензентам А.В. Гирнису и Г.Г. Лепезину, а также свою благодарность программе G-COE при Университете Тохоку, Япония, и Министерству образования и науки РФ (программа № 14.B25.31.0032) за техническое содействие.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-17-00609).

## ЛИТЕРАТУРА

**Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В.** Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // ДАН, 1999, т. 374, с. 91—93.

**Буланова Г.П., Павлова Л.П.** Ассоциация магнезиального перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Докл. АН СССР, 1987, т. 295, с. 1452—1456.

**Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П., Мальковец В.Г., Колесов Б.А., Соболев Н.В.** Вторичные включения расплава в оливине неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // ДАН, 2003, т. 388, с. 369—372.

**Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П.** Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, с. 1—17.

**Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф.** Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1455—1475.

**Дорошев А.М., Логвинов В.М.** Фазовые превращения  $Be_2SiO_4$  и  $CaCO_3$  при высоких давлениях // Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, ИГиГ АН СССР, 1982, с. 5—29.

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С.** Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // ДАН, 2007, т. 415, с. 800—803.

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

**Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д., Кузьмин Д.В.** Высокобариевая слюда в оливинитах Гулинского массива (Маймеча-Котуйская провинция, Сибирь) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 ( ), с. 1572—1579.

**Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Отани Э., Похиленко Н.П.** Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // ДАН, 2010, т. 435, с. 667—672.

**Литвин Ю.А., Жариков В.А.** Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа и 1200—1570 °С // ДАН, 2000, т. 372, с. 808—811.

**Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А.** Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // ДАН, 1997, т. 355, с. 669—672.

**Логвинов В.М., Дорошев А.М.** Фазовые превращения в карбонатах Mg, Ca, Sr и Ba при давлениях до 160 кбар // Силикатные системы при высоких давлениях. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1983, с. 47—56.

**Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В.** Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

**Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В.** Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат—углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика, 1998а, т. 39 (12), с. 1780—1792.

**Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В.** Кристаллизация алмаза в системах  $CaCO_3$ —C,  $MgCO_3$ —C и  $CaMg(CO_3)_2$ —C // ДАН, 1998б, т. 363, с. 1156—1159.

- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В.** Экспериментальное моделирование мантийных алмазобразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.
- Похиленко Н.Л., Алифирова Т.А., Юдин Д.С.**  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датирование флогопита из мантийных ксенолитов: свидетельство древнего глубинного метасоматоза литосферы Сибирского кратона // ДАН, 2013, т. 449, с. 76—79.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Соболев Н.В., Бакуменко И.Т., Ефимова Э.С., Похиленко Н.П.** Особенности морфологии микроалмазов, содержания примесей натрия в гранатах и калия в пироксенах двух ксенолитов эклогитов из кимберлитовой трубки «Удачная» (Якутия) // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, № 3, с. 585—592.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.
- Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д.** Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{—NaCl}$ , а также  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика, 2013, т. 54(2), с. 237—261.
- Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А.** Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10—22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов // ДАН, 2011, т. 439, с. 803—806.
- Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е., Похиленко Н.П.** Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-Восточная при 3—6.5 ГПа и 900—1500 °С // ДАН, 2013, т. 448, с. 452—457.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.
- Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Соболев Н.В.** Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (1), с. 105—118.
- Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.** Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Crystal Growth, 1990, v. 104, p. 578—581.
- Al-Shemali M., Boldyrev A.I.** Search for ionic orthocarbonates: Ab initio study of  $\text{Na}_4\text{CO}_4$  // J. Phys. Chem., 2002, A 106, p. 8951—8954.
- Alt J.C., Teagle A.H.** The uptake of carbon during alteration of ocean crust // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, p. 1527—1535.
- Antao S.M., Hassan I.**  $\text{BaCO}_3$ : high-temperature crystal structures and the  $Pm\bar{c}n \rightarrow R3m$  phase transition at 811 °C // Phys. Chem. Miner., 2007, v. 34, p. 573—580.
- Arceo H.B., Glasser F.P.** Fluxing reactions of sulfates and carbonates in cement clinkering II. The system  $\text{CaCO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$  // Cement Concrete Res., 1995, v. 25, p. 339—344.
- Bagdassarov N., Slutskii A.** Phase transformations in calcite from electrical impedance measurements // Phase Transitions, 2003, v. 76, p. 1015—1028.
- Baker E.H.** A high-temperature form of strontium carbonate // J. Chem. Soc., 1962, v. 484, p. 2525—2526.
- Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzдов Y.M., Palyanova G.A.** Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: Implications for mantle metasomatism and diamond formation // Lithos, 2012, v. 128, p. 113—125.
- Becht H.Y., Struikmans R.** A monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1976, v. 32, p. 3344—3346.
- Bell K., Simonetti A.** Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints // Miner. Petrol., 2010, v. 98, p. 77—89.
- Bindi L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Perchuk L.L., Menchetti S.** Ultrapotassic clinopyroxene from the Kumdy-Kol microdiamond mine, Kokchetav Complex, Kazakhstan: occurrence, composition and crystal-chemical characterization // Amer. Miner. 2003, v. 88(2—3), p. 464—468.
- Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.L., Perrillat J.P., Guyot F., Fiquet G.** New host for carbon in the deep Earth // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, v. 108, p. 5184—5187.
- Boulard E., Menguy N., Auzende A.L., Benzerara K., Bureau H., Antonangeli D., Corgne A., Morard G., Siebert J., Perrillat J.P., Guyot F., Fiquet G.** Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle // J. Geophys. Res., Solid Earth, 2012, v. 117, B02208.

- Brey G., Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L., Ryabchikov I.D.** Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1983, v. 62, p. 63—74.
- 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, p. 797—821.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V.** Melting of K-rich carbonated peridotite at 6—10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle // *Chem. Geol.*, 2011, v. 281, p. 333—342.
- Brice W.R., Chang J.M.** Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates. III. The system  $\text{MgCO}_3\text{—CaCO}_3\text{—BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3\text{—CaCO}_3\text{—SrCO}_3$ , and  $\text{MgCO}_3\text{—SrCO}_3\text{—BaCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 1973, v. 58, p. 979—985.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L.** Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 489—510.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.** The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbon* 34, 1996, p. 141—153.
- Buob A.** The system  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$ : Experiments and thermodynamic solid solutions at high pressure and temperature. Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2003, 109 p.
- Buob A., Luth R.W., Schmidt M.W., Ulmer P.** Experiments on  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  solid solutions at high pressure and temperature // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 435—440.
- Byrnes A.P., Wyllie P.J.** Subsolidus and melting relations for the join  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  at 10 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 321—328.
- Cancarevic Z., Schon J.C., Jansen M.** Alkali metal carbonates at high pressure // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2006, v. 632, p. 1437—1448.
- Cancarevic Z.P., Schon J.C., Jansen M.** Possible existence of alkali metal orthocarbonates at high pressure // *Chem. Europ. J.*, 2007, v. 13, p. 7330—7348.
- Chang L.L.Y.** Subsolidus phase relations in the systems  $\text{BaCO}_3\text{—SrCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3\text{—CaCO}_3$ , and  $\text{BaCO}_3\text{—CaCO}_3$  // *J. Geol.*, 1965, v. 73, p. 346—368.
- Chang L.L.Y.** Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates: I. The system  $\text{CaCO}_3\text{—SrCO}_3\text{—BaCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 1971, v. 56, p. 1660—1673.
- Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F.** The system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3$  at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis // *Amer. J. Sci.*, 1975, v. 275, p. 534—560.
- Dalton J.A., Presnall D.C.** Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$  from 3 to 7 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998a, v. 131, p. 123—135.
- Dalton J.A., Presnall D.C.** The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$  at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998b, v. 39, p. 1953—1964.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // *Nature*, 2006, v. 440, p. 659—662.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // *Amer. Miner.*, 2007, v. 92, p. 370—379.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C.** Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 227, p. 73—85.
- Davidson P.M., Symmes G.H., Cohen B.A., Reeder R.J., Lindsley D.H.** Synthesis of the new compound  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  and experimental constraints on the  $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$  join // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 5105—5109.
- De Villiers J.P.R.** Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite // *Amer. Miner.*, 1971, v. 56, p. 758—767.
- Depater C.J.** Disordered structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at 400 °C // *Physica B & C*, 1979, v. 96, p. 89—95.
- Dinnebier R.E., Vensky S., Jansen M., Hanson J.C.** Crystal structures and topological aspects of the high-temperature phases and decomposition products of the alkali-metal oxalates  $\text{M-2}[\text{C}_2\text{O}_4]$  ( $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$ ) // *Chem. Europ. J.*, 2005, v. 11, p. 1119—1129.
- Dobretsov N.L., Shatsky V.S.** Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // *Lithos*, 2004, v. 78, p. 307—318.
- Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Trønnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R., Posukhova T.V.** Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway // *Geology*, 1995, v. 23, p. 597—600.

**Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Green H.W.** Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 243, p. 85—93.

**Doucelance R., Hammouda T., Moreira M., Martins J.C.** Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: The Cape Verde case // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 7261—7282.

**Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V.** Sodium carbonate revisited // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 2003, v. 59, p. 337—352.

**Eitel W., Skalik W.** Some double carbonates of alkali and earth alkali. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1929, v. 183, p. 263—286.

**Farfan G., Wang S., Ma H., Caracas R., Mao W.L.** Bonding and structural changes in siderite at high pressure // *Amer. Miner.*, 2012, v. 97, p. 1421—1426.

**Faul U.H.** Melt retention and segregation beneath mid-ocean ridges // *Nature*, 2001, v. 410, p. 920—923.

**Fiquet G., Guyot F., Itie J.P.** High-pressure X-ray diffraction study of carbonates:  $MgCO_3$ ,  $CaMg(CO_3)_2$ , and  $CaCO_3$  // *Amer. Miner.*, 1994, v. 79, p. 15—23.

**Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andraut D., Hanfland M.** Structural refinements of magnesite at very high pressure // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1261—1265.

**Franzolin E., Schmidt M.W., Poli S.** Ternary Ca-Fe-Mg carbonates: subsolidus phase relations at 3.5 GPa and a thermodynamic solid solution model including order/disorder // *Contr. Miner. Petrol.*, 2011, v. 161, p. 213—227.

**Franzolin E., Merlini M., Poli S., Schmidt M.W.** The temperature and compositional dependence of disordering in Fe-bearing dolomites // *Amer. Miner.*, 2012, v. 97, p. 1676—1684.

**Froese E.** A note on strontium magnesium carbonate // *Canad. Miner.*, 1967, v. 9, p. 65—70.

**Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H.** Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesite-carbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 17—28.

**Goldsmith J.R., Heard H.C.** Subsolidus phase relations in the system  $CaCO_3$ — $MgCO_3$  // *J. Geol.*, 1961, v. 69, p. 45—74.

**Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A.** Studies in the system  $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ . 1. Phase relations. 2. A method for major-element spectrochemical analysis. 3. Compositions of some Ferroan dolomites // *J. Geol.*, 1962, v. 70, p. 659—688.

**Golovin A.V., Sharygin I.S., Korsakov A.V., Pokhilenko N.P.** Can parental kimberlite melts be alkali-carbonate liquids: Results of investigation of composition melt inclusions in the mantle xenoliths from kimberlites // 10th International Kimberlite Conference, Bangalore, India, 2012, p. 10IKC-91.

**Graf D.L., Goldsmith J.R.** Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and  $CO_2$  pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1955, v. 7, p. 109—128.

**Grassi D., Schmidt M.W.** The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 765—789.

**Green D.H., Wallace M.E.** Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature*, 1988, v. 336, p. 459—462.

**Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H., Shirey S.B.** Diamonds through time // *Econ. Geol.*, 2010, v. 105, p. 689—712.

**Haggerty S.E.** Diamond genesis in a multiply-constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, p. 34—38.

**Haggerty S.E.** Mantle metasomes and the kinship between carbonatites and kimberlites / Ed. K. Bell // *Carbonatites: genesis and evolution*. London, Unwin Hyman Ltd, 1989, p. 546—560.

**Hammouda T.** High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 357—368.

**Hammouda T., Andraut D., Koga K., Katsura T., Martin A.** Ordering in double carbonates and implications for processes at subduction zones // *Contr. Miner. Petrol.*, 2011, v. 161, p. 439—450.

**Harker R.I., Tuttle O.F.** Studies in the system  $CaO$ — $MgO$ — $CO_2$ : Part 2. Limits of solid solution along the binary join,  $CaCO_3$ — $MgCO_3$  // *Amer. J. Sci.*, 1955, v. 253, p. 274—282.

**Harlow G.E.** K in clinopyroxene at high pressure and temperature: An experimental study // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 259—269.

**Harlow G.E., Veblen D.R.** Potassium in clinopyroxene inclusions from diamonds // *Science*, 1991, v. 251, p. 652—655.

**Harmer R.E., Gittins J.** The case for primary, mantle-derived carbonatite magma // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 1895—1903.



**Harmer R.E., Lee C.A., Eglinton B.M.** A deep mantle source for carbonatite magmatism: evidence from the nephelinites and carbonatites of the Buhera district, SE Zimbabwe // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 158, p. 131—142.

**Harris M.J., Salje E.K.H.** The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study // *J. Phys.-Condens. Matter*, 1992, v. 4, p. 4399—4408.

**Harris M.J., Dove M.T.** Lattice melting at structural phase transitions // *Modern Phys. Lett.*, 1995, B 9, p. 67—85.

**Hauri E.H., Shimizu N., Dieu J.J., Hart S.R.** Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle // *Nature*, 1993, v. 365, p. 221—227.

**Hayden L.A., Watson E.B.** Grain boundary mobility of carbon in Earth's mantle: A possible carbon flux from the core // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, v. 105, p. 8537—8541.

**Hesse K.-F., Simons B.** Crystal structure of synthetic  $K_2Mg(CO_3)_2$  // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1982, v. 161, p. 289—292.

**Holl C.M., Smyth J.R., Laustsen H.M.S., Jacobsen S.D., Downs R.T.** Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of  $BaCO_3$  II // *Phys. Chem. Miner.*, 2000, v. 27, p. 467—473.

**Huang W.L., Wyllie P.J.** Melting relationships in the systems  $CaO-CO_2$  and  $MgO-CO_2$  to 33 kilobars // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, p. 129—132.

**Irving A.J., Wyllie P.J.** Melting relationships in  $CaO-CO_2$  and  $MgO-CO_2$  to 36 kilobars with comments on  $CO_2$  in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, v. 20, p. 220—225.

**Irving A.J., Wyllie P.J.** Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join  $CaCO_3-MgCO_3$  to 36 kb // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 35—53.

**Ishizawa N., Setoguchi H., Yanagisawa K.** Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled. *Scientific Reports*, 2013, v. 3, 2832 p.

**Isshiki M., Irfune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M.** Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle // *Nature*, 2003, v. 427, p. 60—63.

**Ito K., Kennedy G.C.** Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kilobars // *Amer. J. Sci.*, 1967, v. 265, p. 519—538.

**Jarrard R.D.** Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2003, v. 4, №5, p. 8905, doi:10. 1029/2002 GC000392.

**Javoy M.** The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate // *Geophys. Res. Lett.*, 1997, v. 24, p. 177—180.

**Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V.** Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*, 2004, v. 32, p. 845—848.

**Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P.** How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 334—346.

**Kamenetsky V.S., Grütter H., Kamenetsky M.B., Gömann K.** Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate // *Chem. Geol.*, 2013, v. 353, p. 96—111.

**Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R.** Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Miner. Mag.*, 2009, v. 73, p. 797—816.

**Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A.** Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association // *The Canad. Miner.*, 2013, v. 51, p. 669—688.

**Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.** Morphology of synthetic diamonds grown from  $Na_2CO_3$  solvent-catalyst // *J. Crystal Growth*, 1990, v. 106, p. 471—475.

**Kanzaki M., Xue X.Y., Stebbins J.F.** Phase relations in  $Na_2O-SiO_2$  and  $K_2Si_4O_9$  systems up to 14 GPa and Si-29 NMR study of the new high-pressure phases: implications to the structure of high-pressure silicate glasses // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1998, v. 107, p. 9—21.

**Katsura T., Ito E.** Melting and subsolidus relations in the  $MgSiO_3-MgCO_3$  system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 99, p. 110—117.

**Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 2467—2470.

**Keppeler H.** Water solubility in carbonatite melts // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 1822—1824.

**Kerrick D.M., Connolly J.A.D.** Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // *Nature*, 2001a, v. 411, p. 293—296.

**Kerrick D.M., Connolly J.A.D.** Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001b, v. 189, p. 19—29.

**Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O.** TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond-growing fluids // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 353—365.

**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.

**Klement W., Cohen L.H.** Solid-solid and solid-liquid transitions in  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  and  $Li_2CO_3$ : Investigations to  $\geq 5$  kbar by differential thermal analysis; thermodynamics and structural correlations // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1975, v. 79, p. 327—334.

**Korsakov A.V., Hermann J.** Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 241, p. 104—118.

**Korsakov A.V., De Gussem K., Zhukov V.P., Perraki M., Vandenabeele P., Golovin A.V.** Aragonite-calcite-dolomite relationships in UHPM polycrystalline carbonate inclusions from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *European J. Miner.*, 2009a, v. 21, p. 1301—1311.

**Korsakov A.V., Golovin A.V., De Gussem K., Sharygin I.S., Vandenabeele P.** First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009b, v. 73, p. 424—427.

**Kröger C., Illner K.W., Graeser W.** Über die Systeme Alkalioxyd  $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2$ . XI. Die Reaktionsdrucke im System  $K_2O—CaO—SiO_2—CO_2$  // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1943, B. 251, S. 270—284.

**Lander J.J.** Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline earth carbonates // *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 892—901.

**Lavina B., Dera P., Downs R.T., Prakapenka V., Rivers M., Sutton S., Nicol M.** Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition // *Geophys. Res. Lett.*, 2009, v. 36, L23306.

**Lavina B., Dera P., Downs R.T., Yang W.G., Sinogeikin S., Meng Y., Shen G.Y., Schiferl D.** Structure of siderite  $FeCO_3$  to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition // *Phys. Rev.*, 2010, B 82, 064110.

**Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D.** Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // *Contr. Miner. Petrol.*, 2003, v. 145, 15—24.

**Liebske C.** Mantle melting at high pressure experimental constraints on magma ocean differentiation, Von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften. Universität Bayreuth, Bayreuth, 2005, 220 p.

**Lin C.-C., Liu L.-g.** High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates. *Phys. Chem. Miner.*, 1997, v. 24, p. 149—157.

**Litasov K.D., Fei Y.W., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K.** Thermal equation of state of magnesite to 32 GPa and 2073 K // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2008, v. 168, p. 191—203.

**Litasov K.D., Safonov O.G., Ohtani E.** Origin of Cl-bearing silica-rich melt inclusions in diamonds: Experimental evidence for an eclogite connection // *Geology*, 2010, v. 38(12), p. 1131—1134.

**Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Ohtani E., Higo Y., Funakoshi K.** *P-V-T* equation of state of siderite to 33 GPa and 1673 K // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2013a, v. 224, p. 83—87.

**Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M.** The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*, 2013b, v. 41, p. 79—82.

**Litvin Y.A., Chudinovskikh L.T., Saporin G.V., Obyden S.K., Chukichev M.V., Vavilov V.S.** Diamonds of new alkaline carbonate—graphite HP syntheses: SEM morphology, CCL-SEM and CL spectroscopy studies // *Diamond Related Materials*, 1999, v. 8, p. 267—272.

**Liu Q., Tenner T.J., Lange R.A.** Do carbonate liquids become denser than silicate liquids at pressure? Constraints from the fusion curve of  $K_2CO_3$  to 3.2 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 153, p. 55—66.

**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 // *European J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

**Luth R.W.** Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 1198—1209.

- Maciel A., Ryan J.F.** Observation of coupled amplitude modes in the Raman spectrum of incommensurate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // *J. Phys. C-Solid State Physics*, 1981, v. 14, p. L509—L514.
- Matsuzaki T., Hagiya K., Shatskiy A., Katsura T., Matsui M.** Crystal structure of anhydrous phase X,  $\text{K}_{1.93}(\text{Mg}_{2.02}\text{Cr}_{0.02})\text{Si}_{2.00}\text{O}_7$  // *J. Miner. Petrol. Sci.*, 2010, v. 105, p. 303—308.
- Mattila A., Pylkkänen T., Rueff J., Huotari S., Vanko G., Hanfland M., Lehtinen M., Hämäläinen K.** Pressure induced magnetic transition in siderite  $\text{FeCO}_3$  studied by X-ray emission spectroscopy // *J. Physics: Condensed Matter*, 2007, v. 19, 386206.
- McDade P., Harris J.W.** Syngenetic inclusion bearing diamonds from the Letseng-la-Terai, Lesotho / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson // *The VIIth International Kimberlite Conference. Red Roof Design, Capetown*, 1999, p. 557—565.
- McDonough W.F.** Compositional model for the Earth's core / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry. Oxford, Elsevier — Pergamon*, 2003, p. 547—568.
- McKie D.** Subsolidus phase relations in the system  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  at 1 kbar: The fairchildite<sub>ss</sub>-buetschliite-eitelite eutectoid // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1147—1150.
- Mellot-Draznieks C., Girard S., Frey G., Schon J.C., Cancarevic Z., Jansen M.** Computational design and prediction of interesting not-yet-synthesized structures of inorganic materials by using building unit concepts // *Chem. Europ. J.*, 2002, v. 8, p. 4103—4113.
- Menzies M., Chazot G.** Fluid processes in diamond to spinel facies shallow mantle // *J. Geodyn.*, 1995, v. 20, p. 387—415.
- Merlini M., Crichton W.A., Hanfland M., Gemmi M., Muller H., Kuppenko I., Dubrovinsky L.** Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012a, v. 109, p. 13509—13514.
- Merlini M., Hanfland M., Crichton W.A.**  $\text{CaCO}_3$ -III and  $\text{CaCO}_3$ -VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012b, p. 265—271.
- Meyer H.O.A.** Genesis of diamond: a mantle saga // *Amer. Miner.*, 1985, v. 70, p. 344—355.
- Mikhno A.O., Korsakov A.V.**  $\text{K}_2\text{O}$  prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system // *Gond. Res.*, 2013, v. 23, p. 920—930.
- Mirwald P.W.** A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure // *Contr. Miner. Petrol.*, 1976, v. 59, p. 33—40.
- Mitchell R.H., Kjarsgaard B.A.** Experimental studies of the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgF}_2$  at 0—1 GPa: Implications for the differentiation and low-temperature crystallization of natrocarbonatite // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 1265—1280.
- Morlidge M., Pawley A., Droop G.** Double carbonate breakdown reactions at high pressures: an experimental study in the system  $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{FeO}$ — $\text{MnO}$ — $\text{CO}_2$  // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 152, p. 365—373.
- Murakami T., Wallis S., Enami M., Kagi H.** Forearc diamond from Japan // *Geology*, 2008, v. 36, p. 219—222.
- Nagai T., Ishido T., Seto Y., Nishio-Hamane D., Sata N., Fujino K.** Pressure-induced spin transition in  $\text{FeCO}_3$ -siderite studied by X-ray diffraction measurements // *J. Physics: Conference Series*, 2010, v. 215, p. 012002.
- Navon O.** High internal pressure in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // *Nature*, 1991, v. 353, p. 746—748.
- Niggli P.** Gleichgewichte zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{CO}_2$ , sowie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1916, B. 98, S. 241—326.
- Oganov A.R., Ono S., Ma Y., Glass C.W., Garcia A.** Novel high-pressure structures of  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CO}_2$  and their role in Earth's lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 273, p. 38—47.
- Okay A.I.** Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China // *Europ. J. Miner.*, 1993, v. 5, p. 659—675.
- Ono S.** High-pressure phase transformation in  $\text{MnCO}_3$ : a synchrotron XRD study // *Miner. Mag.*, 2007a, v. 71, p. 105—111.
- Ono S.** New high-pressure phases in  $\text{BaCO}_3$  // *Phys. Chem. Miner.*, 2007b, v. 34, p. 215—221.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y., Tsuchiya J.** Post-aragonite phase transformation in  $\text{CaCO}_3$  at 40 GPa // *Amer. Miner.*, 2005a, v. 90, p. 667—671.
- Ono S., Shirasaka M., Kikegawa T., Ohishi Y.** A new high-pressure phase of strontium carbonate // *Phys. Chem. Miner.*, 2005b, v. 32, p. 8—12.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y.** High-pressure transition of  $\text{CaCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 2007, v. 92, p. 1246—1249.

**Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Shatsky A.F., Sobolev N.V.** The diamond growth from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solvent-catalysts at  $P = 7$  GPa and  $T = 1700$ — $1750$  °C // *Diamond Relat. Mater.*, 1999a, v. 8, p. 1118—1124.

**Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999b, v. 400, p. 417—418.

**Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1009—1013.

**Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.

**Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle—slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, v. 110, p. 20408—20413.

**Palme H., O'Naill H.S.C.** Cosmochemical estimates of mantle composition / Eds. A.M. Davis, H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry*. Oxford, Elsevier—Pergamon, 2003, v. 2, p. 1—38.

**Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton Jr, J.M.** Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 89—111.

**Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindi R., Hoinkes G.** Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 31, p. 672—685.

**Phillips D., Harris J.W., Viljoen K.S.** Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 155—179.

**Ragone S.E., Datta R.K., Roy D.M., Tuttle O.F.** The system potassium carbonate-magnesium carbonate // *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3360—3361.

**Rapport E., Pistorius C.W.F.T.** Orthorhombic - disordered rhombohedral transition in  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{BaCO}_3$  to 40 kilobars // *J. Geoph. Res.*, 1967, v. 72, p. 6353—6357.

**Redfern S., Salje E., Navrotsky A.** High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: implications for the calcite/aragonite phase equilibrium // *Contr. Miner. Petrol.*, 1989, v. 101, p. 479—484.

**Reisman A.** Heterogeneous equilibria in the system  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 807—811.

**Ringwood A., Reid A., Wadsley A.** High-pressure  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , an aluminosilicate with sixfold coordination // *Acta Crystallogr.*, 1967, v. 23, p. 1093—1095.

**Rosenberg P.E.** Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  // *Amer. J. Sci.*, 1963, v. 261, p. 683—689.

**Rosenberg P.E.** Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  between 350° and 550 °C // *Amer. Miner.*, 1967, v. 52, p. 787—796.

**Safonov O.G., Kamenetsky V.S., Perchuk L.L.** Links between carbonatite and kimberlite melts in chloride-carbonate-silicate systems: experiments and application to natural assemblages // *J. Petrol.*, 2011, v. 52(7—8), p. 1307—1331.

**Santillán J., Williams Q.** A high-pressure infrared and X-ray study of  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$ : comparison with  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomite // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004a, v. 143—144, p. 291—304.

**Santillán J., Williams Q.** A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the post-aragonite phase transition in  $\text{CaCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 2004b, v. 89, p. 1348—1352.

**Santillán J., Williams Q., Knittle E.** Dolomite - II: A high - pressure polymorph of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 1054.

**Santillan J., Catalli K., Williams Q.** An infrared study of carbon-oxygen bonding in magnesite to 60 GPa // *Amer. Miner.*, 2005, v. 90, p. 1669—1673.

**Sato K., Katsura T., Ito E.** Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: implication for mantle metasomatism // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, v. 146, p. 511—526.

**Schertl H.-P., Sobolev N.** The Kokchetav Massif, Kazakhstan: «Type locality» of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *J. Asian Earth Sci.*, 2013, v. 63, p. 5—38.

**Schneide S.J., Levin E.M.** Polymorphism of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  // *J. Amer. Ceramic Soc.*, 1973, v. 56, p. 218—219.

**Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.

- Searle M., Hacker B.R., Bilham R.** The Hindu Kush seismic zone as a paradigm for the creation of ultra-high-pressure diamond and coesite-bearing continental rocks // *J. Geol.*, 2001, v. 109, p. 143—153.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Pokhilenko N.P.** Melt pockets in sheared garnet lherzolite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia). 9th International Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, 2008, Extended Abstract No. 9IKC-A-00213.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Korsakov A.V., Pokhilenko N.P.** Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) — a new locality and host rock type // *European J. Miner.*, 2013, v. 25, p. 825—834.
- Sharygin I., Litasov K., Shatskiy A., Golovin A., Ohtani E., Pokhilenko N.** Melting phase relations of the Udachnaya-East group-I kimberlite at 3.0—6.5 GPa: experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes // *Gondwana Res.*, 2015, doi:10.1016/j.gr.2014.10.005.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Matsuzaki T., Shinoda K., Yamazaki D., Yoneda A., Ito E., Katsura T.** Single crystal growth of wadsleyite // *Amer. Miner.*, 2009a, v. 94, p. 1130—1136.
- Shatskiy A., Yamazaki D., Morard G., Cooray T., Matsuzaki T., Higo Y., Funakoshi K., Sumiya H., Ito E., Katsura T.** Boron-doped diamond heater and its application to large-volume, high-pressure, and high-temperature experiments // *Rev. Sci. Instrum.*, 2009b, v. 80, p. 023907.
- Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Y.M., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E.** Melting and subsolidus phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ + $\text{H}_2\text{O}$  at 6 GPa and the stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  in the upper mantle // *Amer. Miner.*, 2013a, v. 98, p. 2172—2182.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Katsura T., Yamazaki D., Ohtani E.** Silicate diffusion in alkali-carbonatite and hydrous melts at 16.5 and 24 GPa: Implication for the melt transport by dissolution-precipitation in the transition zone and uppermost lower mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2013b, v. 225, p. 1—11.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E.** The system  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  at 6 GPa and 900—1450 °C // *Amer. Miner.*, 2013c, v. 98, p. 1593—1603.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Ohtani E.** New experimental data on phase relations for the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  at 6 GPa and 900—1400 °C // *Amer. Miner.*, 2013d, v. 98, p. 2164—2171.
- Shatskiy A., Borzdov Y.M., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Ohtani E., Palyanov Y.N.** Phase relations in the system  $\text{FeCO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  at 6 GPa and 900—1700 °C and its relation to the system  $\text{CaCO}_3$ — $\text{FeCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, p. 773—785.
- Shatskiy A., Borzdov Y.M., Litasov K.D., Sharygin I.S., Palyanov Y.N., Ohtani E.** Phase relationships in the system  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{CaCO}_3$  at 6 GPa and 900—1450 °C // *Amer. Miner.*, 2015a, v. 100, p. 223—232.
- Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Koroleva O.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M., Sharygin I.S., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E.** Raman spectroscopic and X-ray diffraction studies of the Na—Ca carbonates synthesized under upper mantle conditions // *European J. Miner.*, 2015b, doi:10.1127/ejm/2015/0027-2426.
- Shatskiy A., Ohtani E., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N.** The system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{FeCO}_3$  at 6 GPa and its relation to the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{FeCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  // *Amer. Miner.*, 2015c, v. 100, p. 130—137.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A.** Diamond-bearing metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) / Eds. R.G. Coleman, X. Wang // *Ultrahigh pressure metamorphism*. Cambridge University Press, 1995, p. 427—455.
- Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S.** Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*, 2008, v. 105, p. 289—300.
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina V.V.** Diamondiferous subcontinental lithospheric mantle of the northeastern Siberian Craton: Evidence from mineral inclusions in alluvial diamonds // *Gondwana Res.*, 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2014.03.018>.
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H.** Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 245, p. 730—742.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, p. 355—421.
- Sobolev N.V.** Deep seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. AGU, Washington, D.C. 1977.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S.** Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*, 1990, v. 343, p. 742—746.

- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.
- Sobolev N.V., Schertl H.-P., Neuser R.D., Shatsky V.S.** Relict unusually low iron pyrope-grossular garnets in UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav Massif, Kazakhstan // *Int. Geol. Rev.*, 2007, v. 49, p. 717—731.
- Sokol A.G., Pal'yanov Y.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M.** Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, v. 10, p. 2131—2136.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D., Polovinka M.P.** Effect of oxygen fugacity on the H<sub>2</sub>O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 4793—4806.
- Spivak A.V., Litvin Y.A., Ovsyannikov S.V., Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S.** Stability and breakdown of Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> melt associated with formation of <sup>13</sup>C-diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // *J. Solid State Chem.*, 2012, v. 191, p. 102—106.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.** Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 132, p. 34—47.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W.** Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2000, v. 140, p. 16—27.
- Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakurai N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O., Kikegawa T.** Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature // *Amer. Miner.*, 2001, v. 86, p. 997—1002.
- Sumiya H., Irifune T.** Microstructure and mechanical properties of high-hardness nano-polycrystalline diamonds // *SEI Technical Review*, 2008, v. 66, p. 85—92.
- Swainson I.P., Dove M.T., Harris M.J.** Neutron powder diffraction study of the ferroelastic phase transition and lattice melting in sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *J. Physics-Condensed Matter*, 1995, v. 7, p. 4395—4417.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J.** Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite—K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> systems at high pressure of 9—10 GPa region // *J. Mat. Res.*, 1996, v. 11, p. 2622—2632.
- Tao R., Fei Y., Zhang L.** Experimental determination of siderite stability at high pressure // *Amer. Miner.*, 2013, v. 98, p. 1565—1572.
- Taylor L.A., Keller R.A., Snyder G.A., Wang W.Y., Carlson W.D., Hauri E.H., McCandless T., Kim K.R., Sobolev N.V., Bezborodov S.M.** Diamonds and their mineral inclusions, and what they tell us: A detailed «pull-apart» of a diamondiferous eclogite // *Int. Geol. Rev.*, 2000, v. 42, p. 959—983.
- Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W.** Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, p. 581—595.
- Townsend J.P., Chang Y.-Y., Lou X., Merino M., Kirklin S.J., Doak J.W., Issa A., Wolverton C., Tkachev S.N., Dera P.** Stability and equation of state of post-aragonite BaCO<sub>3</sub> // *Phys. Chem. Miner.*, 2013, v. 40, p. 447—453.
- Trønnes R.G., Frost D.J.** Peridotite melting and mineral—melt partitioning of major and minor elements at 22—24.5 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 197, p. 117—131.
- Ulmer P., Sweeney R.J.** Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 2139—2153.
- Urakawa S., Kondo T., Igawa N., Shimomura O., Ohno H.** Synchrotron radiation study on the high-pressure and high-temperature phase relations of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> // *Phys. Chem. Miner.*, 1994, v. 21, p. 387—391.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., DeleDuboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141, p. 293—306.
- Weidner J.R.** Equilibria in the system Fe—C—O; Part I. Siderite—magnetite—carbon—vapor equilibrium from 500 to 10,000 bars // *Amer. J. Sci.*, 1972, v. 272, p. 735—751.
- Weidner J.R.** Iron-oxide magmas in the system Fe—C—O // *Canad. Miner.*, 1982, v. 20, p. 555—566.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O.** A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 660—674.
- Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S., Schreiber A.** Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 286, p. 292—303.
- Xu S., Okay A.I., Shouyuan J., Sengor A.M.C., Wen S., Yican L., Laili J.** Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting // *Science*, 1992, New Series 256, p. 80—82.

**Yasuda A., Fujii T., Kurita K.** Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle // *J. Geophys. Res.: Solid Earth* (1978—2012), 1994, v. 99, p. 9401—9414.

**Yaxley G.M., Brey G.P.** Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 146, p. 606—619.

**Yaxley G.M., Crawford A.J., Green D.H.** Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, v. 107, p. 305—317.

**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.

**Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L.** Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chem. Geol.*, 2014, v. 363, p. 114—124.

**Zerr A., Diegeler A., Boehler R.** Solidus of Earth's deep mantle // *Science*, 1998, v. 281, p. 243—246.

*Поступила в редакцию  
29 мая 2014 г.*