

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ КАРБОНАТИТОВОГО МЕТАСОМАТОЗА ДЕПЛЕТИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТОВ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ С АЛМАЗООБРАЗОВАНИЕМ И КАРБОНАТИТ-КИМБЕРЛИТОВЫМ МАГМАТИЗМОМ

Н.П. Похиленко^{1,2}, А.М. Агашев¹, К.Д. Литасов^{1,2}, Л.Н. Похиленко¹

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Исследование минеральных включений в алмазах показывает, что алмазы образовывались на разных уровнях глубин, вплоть до нижней мантии Земли. Однако большинство алмазов, которые выносятся на поверхность кимберлитовой магмой, формируется в литосферной части мантии. Кристаллизация литосферных алмазов U-типа связана с начальными стадиями карбонатитового метасоматоза восстановленных (f_{O_2} на уровне буфера железо—вюстит) деплетированных перидотитов корневой части древних платформ. Свидетельства метасоматических событий запечатлены в химическом составе гранатов из перидотитовых ксенолитов и включений в алмазах. Дальнейшее воздействие карбонатитовых расплавов на перидотиты приводит к изменению модального состава породы и исчезновению алмазов за счет окисления породы (f_{O_2} становится близким к буферу CCO).

Эпизоды силикатного метасоматоза деплетированных перидотитов (базанитоподобными расплавами) не связаны с алмазообразованием, однако могут иметь отношение к генерации кимберлитов группы I. Частичное плавление подобного метасоматизированного субстрата, претерпевшего несколько стадий метасоматического преобразования со степенями плавления не выше 1 %, приводит к образованию кимберлит-карбонатитовой магматической ассоциации (характерным примером является дайка Снэп Лэйк, Канада). Более редким случаем преобразования мантии являются реакции восстановления с участием карбонатов и H_2O и образованием разнообразных углеводородных соединений. При этом вопрос о глубинном происхождении углеводородов в качестве компонентов жидкой фазы в мантии остается дискуссионным.

Обзор экспериментальных данных по плавлению карбонатсодержащих систем показывает, что наиболее реальным агентом переноса вещества в мантии является карбонатитовый расплав с малым содержанием H_2O . На основании экспериментов сделан вывод о плавлении карбонатов субдукционных плит на уровне переходной зоны, что приводит к образованию карбонатитовых диапиров, которые могут всплывать сквозь мантию по механизму растворения—осаждения. В свою очередь, эти процессы могут приводить к созданию окисленных каналов в мантии и являться эффективным механизмом образования глубинных алмазов в тылу диапиров за счет восстановления углерода из карбонатитового расплава. На уровне границы литосфера—астеносфера подобные диапиры формируют источник кимберлитовых и родственных магм. Аргументируется, что первичный состав кимберлитовых расплавов может быть во многих случаях близок к карбонатитовому с содержанием SiO_2 не выше 10—15 %.

Мантия, плавление, алмаз, перидотит, кимберлит, карбонатит, эксперимент.

CARBONATITE METASOMATISM OF PERIDOTITE LITHOSPHERIC MANTLE: IMPLICATIONS FOR DIAMOND FORMATION AND CARBONATITE-KIMBERLITE MAGMATISM

N.P. Pokhilenko, A.M. Agashev, K.D. Litasov, and L.N. Pokhilenko

Mineral inclusions in diamond record its origin at different depths, down to the lower mantle. However, most diamonds entrained with erupting kimberlite magma originate in lithospheric mantle. Lithospheric U-type diamonds crystallize during early metasomatism of reduced (f_{O_2} at the IW oxygen buffer) depleted peridotite in the roots of Precambrian cratons. Evidence of the metasomatic events comes from compositions of garnets in peridotitic xenoliths and inclusions in diamonds. On further interaction with carbonatitic melt, peridotite changes its composition, while diamond no longer forms in a more oxidized environment (f_{O_2} near the CCO buffer). Silicate metasomatism of depleted peridotite (by basanite-like melts) does not induce diamond formation but may participate in generation of group I kimberlite. Low-degree (below 1%) partial melting of metasomatized peridotite produces a kimberlite-carbonatite magmatic assemblage, as in the case of the Snap Lake kimberlite dike. Occasionally, mantle metasomatism may occur as reduction reactions with carbonates and H_2O giving rise to hydrocarbon compounds, though the origin of hydrocarbons in the deep mantle remains open to discussion. Melting experiments in carbonate systems show hydrous carbonated melts with low H_2O to be the most plausible agents of mantle material transport. An experiment-based model implies melting of carbonates in subducting slabs within the mantle transition zone, leading to formation of carbonatitic diapirs, which can rise through the mantle by buoyancy according to the dissolution-precipitation mechanism. These processes, in

turn, can form oxidized channels in the mantle and maintain diamond growth at the back of diapirs by reducing carbon from carbonated melts. When reaching the lithospheric base, such diapirs form a source of kimberlite and related magmas. The primary composition of kimberlite often approaches carbonatite with no more than 10–15% SiO₂.

Mantle, melting, diamond, peridotite, kimberlite, carbonatite, experiment

ВВЕДЕНИЕ

Изучение ксеногенного материала, вынесенного к поверхности кимберлитами, а также самих пород карбонатит-кимберлитового ряда выявило важную роль метасоматических процессов в эволюции состава литосферной мантии, кристаллизации алмаза и петрогенезисе кимберлитов и других внутриплитных магм. Изучению метасоматических преобразований перидотитов литосферной мантии посвящены многочисленные публикации и обзоры [Соболев, 1974; Pearson et al., 1995a,б, 2003; Pokhilenko et al., 1999; Simon et al., 2003, 2007; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013]. Обычно выделяются два основных геохимических типа мантийного метасоматоза — карбонатитовый и силикатный. Карбонатитовый метасоматоз проявлен, прежде всего, в обогащении пород и минералов несовместимыми элементами без значительных изменений модалного состава и наиболее часто наблюдается в деплетированных (в том числе алмазоносных) дунит-гарцбургитах средней части мантийного разреза. Силикатный, в свою очередь, приводит к значительному росту модалных содержаний граната и клинопироксена в перидотитах и приурочен к корневым частям литосферы [Agashev et al., 2013], либо к верхним слоям разреза литосферной мантии [Тычков и др., 2014]. По результатам изучения включений в алмазах сделан вывод о метасоматической природе алмазов [Navon, 1999; Klein-BenDavid et al., 2007; Liu et al., 2009]. Химический состав флюидных включений в алмазах также указывает на преимущественно карбонатитовый характер среды алмазообразования [Zedgenizov et al., 2007; Klein-BenDavid et al., 2009].

Недавние результаты изучения кимберлитов дайки Снэп Лейк [Pokhilenko et al., 2004; Agashev et al., 2008] показали, что породы дайки могут быть получены из метасоматизированных карбонатсодержащих лерцолитов в основании литосферной мантии. Авторы [Agashev et al., 2001a, 2008] впервые предположили, что первичным расплавом является карбонатит, образующийся при малых степенях плавления карбонатсодержащей метасоматизированной мантии. Далее в ходе эволюции при повышении степени частичного плавления и ассимиляции силикатных минералов литосферной мантии вблизи источника также при движении к поверхности он становится кимберлитовым по составу. В настоящее время данная гипотеза развивается многими исследователями [Kamenetsky et al., 2009a,б; Sharygin et al., 2014].

Важнейшие выводы сделаны на основании результатов экспериментов в карбонатсодержащих системах [Dasgupta, Hirschmann, 2006; Ghosh et al., 2009, 2014; Литасов, 2011; Литасов и др., 2011; Dasgupta et al., 2013]. Изучение перидотитовых, эклогитовых и кимберлитовых систем с CO₂ показывает, что при *PT*-условиях, характерных для литосферной мантии и нижележащей астеносферы, породы сосуществуют с карбонатитовым расплавом с содержанием SiO₂ не более 5—10 % [Dasgupta et al., 2013; Sharygin et al., 2014; Шацкий и др., 2015]. Кроме того, экспериментальные работы демонстрируют, что карбонаты, попавшие в мантию в ходе субдукции, плавятся предпочтительно на уровне переходной зоны мантии. Этот карбонатный материал может стать источником плюмовых карбонатитовых магм [Grassi, Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b]. В последнее время проведено большое количество экспериментов по плавлению именно кимберлитовых пород, направленных на установление ликвидусных соотношений и состава расплавов при давлениях 3—8 ГПа [Литасов и др., 2010; Sokol et al., 2013b; Шарыгин и др., 2013; Sharygin et al., 2014; Сокол, Крук, 2015].

В данной работе на основании опубликованных ранее и новых данных по ксенолитам и минералам литосферной мантии, кимберлитам и карбонатитам, а также по последним экспериментальным данным по карбонатсодержащим системам при высоком давлении проводится анализ моделей метасоматического преобразования корневой части литосферной мантии в связи с образованием алмазов, процессов заложения источников кимберлитового магматизма на границе литосферы и астеносферы, а также источников углерода и водорода, которые поступают из глубин Земли с уровня переходного слоя (стагнирующие слэбы) или уровня ядро—мантия.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Фактическим материалом для данной работы является обширная коллекция ксенолитов перидотитов и ксенокристаллов минералов литосферной мантии, а также кимберлитовых пород, изученная автора-

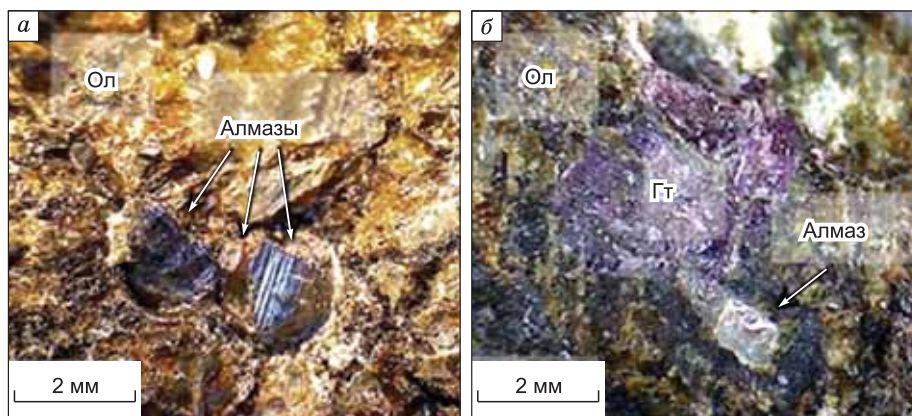


Рис. 1. Представительные микрофотографии образцов ксенолитов алмазоносных перидотитов тр. Удачная [Pokhilenko et al., 2014].

Ол — оливин, Гт — гранат; а — обр. Uv-177/89, б — обр. Uv-465/86.

ми в течение многих лет. Часть материалов опубликована, а часть публикуется впервые. Так, данные по ксенолитам рассматриваются в работах [Похиленко и др., 1993; Pokhilenko et al., 1999, 2004, 2014; Shimizu et al., 1999; Pokhilenko, 2009; Agashev et al., 2013; Howarth et al., 2014]. Данные по кимберлитам и карбонатитам Сибирского кратона и дайки Снэп Лейк, расположенной на кратоне Слэйв (Канада), опубликованы в [Агашев и др., 2000; Agashev et al., 2001b, 2008]. В работе использованы новые данные по химическому составу выборки высокохромистых гранатов алмазной ассоциации и клинопироксенов из зернистых, в том числе алмазоносных мегакристаллических ксенолитов перидотитов тр. Удачная [Pokhilenko et al., 2014]. Микрофотографии алмазоносных перидотитов представлены на рис. 1.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ

С целью изучения влияния карбонатитового метасоматоза на химический состав гранатов проведено определение содержаний главных и малых элементов в выборке высокохромистых гранатов алмазной ассоциации из ксенолитов зернистых и мегакристаллических перидотитов тр. Удачная. Результаты аналитических работ приведены в таблице. По содержаниям главных элементов, согласно классификационной диаграмме Cr_2O_3 — CaO [Соболев и др., 1969; Sobolev et al., 1973], большая часть гранатов попадает в поле составов гранатов дунит-гарцбургитового парагенезиса (рис. 2). Несколько гранатов обогащены CaO и попадают в поле состава верлитовых гранатов. Вариации содержаний Cr_2O_3 и CaO составляют (6.4—12.4 мас. %) и (0.86—7.53 мас. %) соответственно для гарцбургитовых гранатов и (4.5—7.4) и (6.1—7.1) для верлитовых. Все изученные гранаты имеют высокую магнизиальность ($\text{Mg}\#$ 81.0—85.4) и очень низкие содержания TiO_2 (0—0.33 мас. %). Также на диаграмме (см. рис. 2) приведены составы гранатов из деформированных перидотитов [Agashev et al., 2013]. Последние имеют широкие вариации содержаний CaO внутри тренда составов лерцолитового парагенезиса.

Высокохромистые гранаты имеют широкий спектр содержаний несовместимых элементов и в разной степени обогащены легкими и средними РЗЭ и Nb, но обеднены тяжелыми РЗЭ и Y. По содержанию и форме спектра нормированных на состав хондрита РЗЭ гранаты гарцбургитовой ассоциации разделены на две группы. К первой группе (Hz1) отнесены грана-

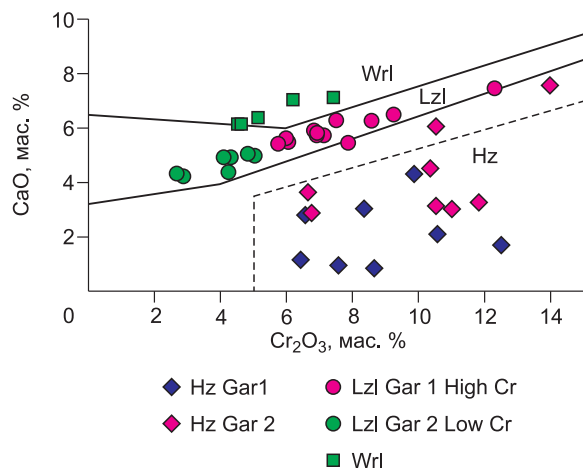


Рис. 2. Диаграмма Cr_2O_3 — CaO для гранатов деформированных перидотитов тр. Удачная.

Hз (гарцбургитовые) гранаты групп 1, 2 и Wrl (верлиты) новые данные, Lzl (лерцолитовые) гранаты 1-2 из [Agashev et al., 2013]. Поля составов гранатов гарцбургитового, лерцолитового и верлитового парагенезисов [Sobolev et al., 1973] обозначены на графике как Hz, Lzl и Wrl соответственно.

Химический состав высокохромистых гранатов из ксенолитов дегидрированных перидитов из кимберлитов гр. Удачная

Компонент	Uv-440	Uv-489	Uv-489	Uv-500	Uv-709	Uv-709-1	Uv-24/78	Uv-21/93	Uv-77/93	Uv-94/93	Uv-433	Uv-90/01	Uv-556	Uv-50/91	Uv-216/86	Uv-3/02	Uv-58/91	Uv-49/93	Uv-126/93	Uv-336/89	Uv-135/89	Uv-68/89	Uv-135/89
	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz1	Hz2	Hz2	Hz2	Hz2	Hz2	Hz2	Hz2	Hz2	Wr	Wr	Wr	Wr	Wr
SiO ₂	41.27	42.35	41.56	41.72	41.72	41.72	41.96	41.62	41.39	41.73	41.35	40.83	41.26	40.80	41.73	41.66	39.89	40.79	41.10	41.33	41.06	40.83	40.59
TiO ₂	0.04	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.06	0.23	0.21	0.07	0.00	0.26	0.33	0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01
Al ₂ O ₃	15.80	18.76	15.63	17.22	17.22	18.87	17.11	13.99	13.99	17.90	15.32	15.20	15.24	14.46	18.39	18.50	12.18	15.40	19.63	19.77	19.39	18.43	17.57
Cr ₂ O ₃	9.83	6.55	10.54	8.29	8.29	6.42	8.60	8.60	12.46	7.51	10.97	10.33	10.50	11.74	6.79	6.64	13.92	10.51	4.57	4.66	5.15	6.21	7.41
FeO	7.34	7.34	7.43	7.43	7.43	6.99	7.46	6.88	6.88	7.20	7.03	7.48	7.00	6.59	7.33	7.51	6.45	7.45	8.07	7.68	7.42	7.60	7.60
MnO	0.45	0.44	0.40	0.40	0.40	0.37	0.36	0.38	0.38	0.35	0.43	0.39	0.37	0.40	0.50	0.47	0.41	0.48	0.50	0.42	0.36	0.48	0.47
MgO	20.28	22.07	22.29	21.68	21.68	23.45	23.52	22.51	22.51	23.58	21.82	20.19	21.70	22.33	21.64	20.96	18.46	19.41	19.26	19.28	19.30	18.78	18.40
CaO	4.31	2.80	2.09	3.04	3.04	1.15	0.86	1.71	0.98	0.98	3.00	4.55	3.12	3.24	2.90	3.65	7.53	6.05	6.13	6.16	6.34	7.06	7.08
Na ₂ O	0.03	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.07	0.04	0.01	0.01	0.09	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.04	0.04
Сумма	99.36	100.34	100.01	99.83	99.83	99.22	99.57	99.32	99.32	99.26	99.99	99.26	99.44	99.65	99.28	99.74	99.21	100.13	99.33	99.31	99.10	99.45	99.20
Sc	180.3	159.3	203.9	165.9	162.4	139.7	172.9	356.8	356.8	104.8	187.0	190.6	161.8	264.1	440.7	153.3	154.9	159.9	164.3	130.6	157.7	275.0	173.6
Ti	332.5	37.4	257.9	41.2	37.7	86.8	109.0	19.1	88.3	354.9	1184.0	1379.9	376.3	39.3	1504.2	1712.3	195.0	195.0	103.4	27.9	15.9	367.0	8.1
V	431.4	317.6	389.3	364.3	374.8	345.5	344.0	307.7	307.7	135.3	407.4	325.4	402.8	272.3	147.6	183.4	435.2	157.4	201.3	327.4	337.8	251.7	319.8
Co	56.7	43.4	47.9	44.8	42.7	49.7	43.5	48.1	48.1	15.2	45.0	42.3	44.0	42.2	44.5	39.2	36.7	39.0	38.1	36.2	36.7	40.1	46.4
Ni	52.9	41.3	45.8	47.6	39.1	58.5	47.9	68.1	68.1	16.6	46.8	50.7	47.0	48.3	29.0	27.3	49.1	36.4	22.5	28.2	26.2	31.0	36.1
Rb	0.00	0.00	0.03	0.98	0.00	0.98	0.58	0.50	0.50	0.18	0.00	0.72	1.10	1.91	1.36	1.06	1.02	0.00	1.16	1.22	0.00	0.00	0.00
Sr	1.67	5.09	21.92	6.79	6.86	11.28	10.85	3.49	3.49	4.64	9.99	2.12	9.80	8.20	16.61	0.79	4.13	9.02	0.31	0.05	0.16	22.50	0.14
Y	1.65	0.53	1.15	0.40	0.43	0.25	0.44	0.22	0.22	0.67	1.18	1.16	1.88	2.21	1.37	3.70	5.90	3.52	1.18	0.10	0.21	1.01	0.27
Zr	2.21	0.16	1.96	2.83	2.87	0.42	3.06	2.04	2.04	7.80	6.65	6.23	21.32	24.02	10.51	29.06	29.21	24.97	0.32	0.73	0.21	10.81	0.27
Nb	0.39	0.22	0.48	0.27	0.27	0.56	0.55	0.47	0.47	0.12	0.61	0.35	0.43	0.62	0.41	0.24	1.66	0.91	0.17	0.37	0.21	0.58	0.24
Ba	0.04	0.00	0.14	0.01	0.00	0.69	0.26	0.04	0.04	0.05	0.01	0.37	0.01	0.00	0.06	0.10	0.18	0.00	0.00	0.06	0.10	0.88	0.13
La	0.09	0.35	2.14	0.93	1.01	0.40	0.62	0.23	0.23	0.22	0.63	0.17	0.38	0.41	0.44	0.11	0.68	0.50	0.04	0.04	0.01	0.85	0.00
Ce	0.53	0.78	6.23	6.88	7.19	1.84	7.31	2.02	2.02	1.90	3.77	1.54	3.48	4.82	6.05	0.84	4.47	5.62	0.37	0.28	0.02	13.85	0.05
Pr	0.09	0.02	0.77	0.56	0.65	0.19	1.60	0.37	0.37	0.49	0.75	0.51	0.84	1.28	1.66	0.28	1.07	1.61	0.14	0.06	0.00	3.44	0.01
Nd	0.58	0.05	2.60	1.24	1.41	0.63	5.50	1.78	1.78	2.75	3.74	4.06	5.67	8.35	9.87	2.38	7.85	12.52	1.16	0.39	0.04	17.08	0.09
Sm	0.17	0.01	0.36	0.21	0.18	0.10	0.36	0.19	0.19	0.54	1.05	1.25	1.61	2.04	2.34	0.81	2.48	4.10	0.21	0.12	0.02	2.48	0.03
Eu	0.05	0.00	0.07	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.12	0.23	0.26	0.44	0.51	0.61	0.31	0.91	0.91	0.04	0.02	0.02	0.58	0.01
Gd	0.14	0.00	0.18	0.06	0.00	0.07	0.09	0.09	0.09	0.31	0.43	0.43	1.11	1.41	1.61	0.74	2.72	1.87	0.08	0.05	0.11	0.83	0.08
Tb	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04	0.06	0.14	0.13	0.10	0.11	0.37	0.19	0.01	0.01	0.02	0.10	0.01
Dy	0.15	0.01	0.10	0.04	0.06	0.03	0.08	0.05	0.05	0.15	0.25	0.30	0.59	0.65	0.66	0.73	1.66	0.73	0.13	0.05	0.04	0.35	0.05
Ho	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.14	0.25	0.12	0.05	0.01	0.01	0.05	0.01
Er	0.27	0.16	0.13	0.08	0.13	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	0.14	0.19	0.17	0.14	0.47	0.42	0.26	0.22	0.03	0.08	0.07	0.05
Tm	0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	0.08	0.04	0.04	0.06	0.01	0.01	0.02	0.03
Yb	0.76	0.68	0.45	0.47	0.41	0.40	0.24	0.22	0.22	0.12	0.28	0.47	0.29	0.32	0.21	0.70	0.38	0.26	0.46	0.16	0.32	0.19	0.37
Lu	0.16	0.17	0.10	0.15	0.15	0.11	0.08	0.11	0.11	0.03	0.05	0.14	0.08	0.08	0.07	0.13	0.06	0.04	0.09	0.03	0.09	0.08	0.07
Hf	0.04	0.00	0.07	0.10	0.08	0.02	0.07	0.07	0.07	0.20	0.14	0.17	0.69	0.41	0.13	0.71	0.76	0.57	0.04	0.02	0.00	0.10	0.00
Ta	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.15	0.08	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00
Pb	0.01	0.02	0.01	0.04	0.05	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	—	0.02	0.02	0.04
Th	0.01	0.01	0.21	0.17	0.18	0.04	0.07	0.02	0.02	0.02	0.08	0.02	0.04	0.04	0.02	0.06	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
U	0.00	0.01	0.03	0.09	0.09	0.04	0.12	0.05	0.05	0.03	0.06	0.05	0.07	0.09	0.05	0.07	0.20	0.20	0.01	0.02	0.01	0.11	0.02

Примечание. Содержание оксидов в мас. %, элементов в г/г.

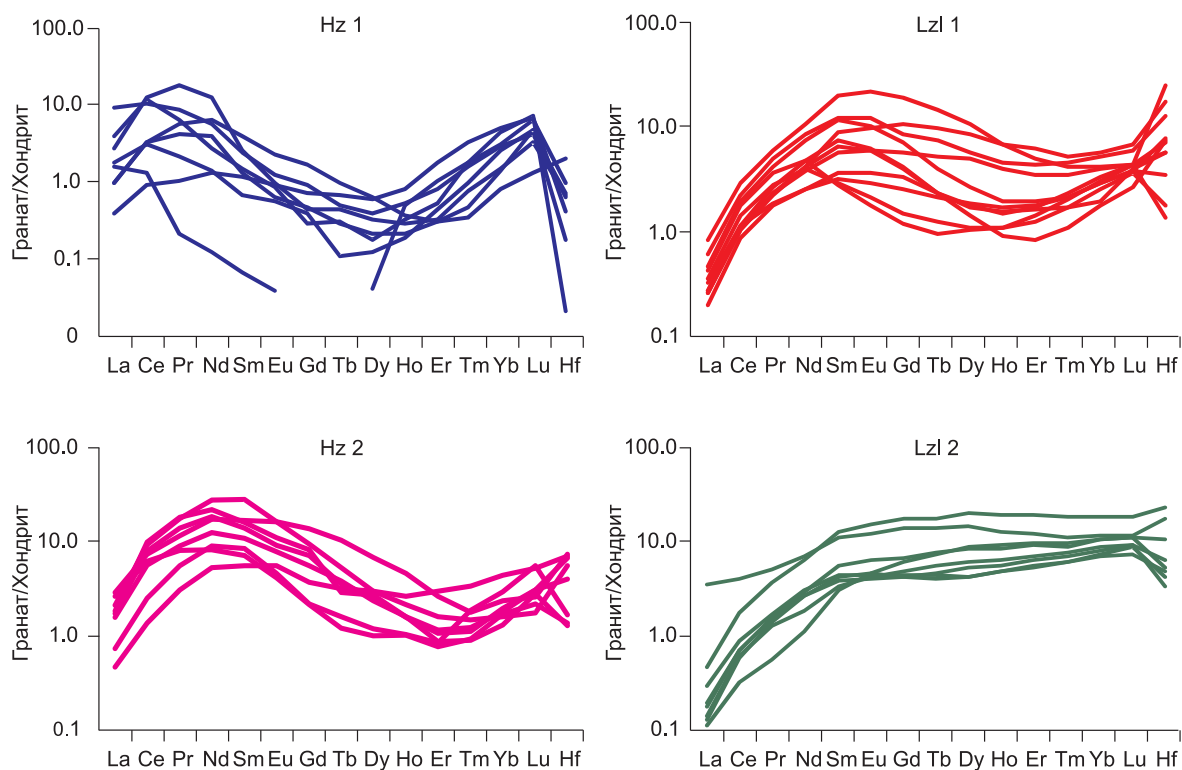


Рис. 3. Распределения нормированных на состав хондрита содержаний РЗЭ в гранатах мантийных перидотитов.

Hz 1, 2 — новые данные, Lzl 1, 2 — из [Agashev et al., 2013].

ты с максимальным обогащением легкими РЗЭ и максимумами Ce и Pr на спектрах, нормированных к хондриту содержаний РЗЭ (рис. 3). Вторая группа гарцбургитовых гранатов характеризуется обогащением средними РЗЭ с пиком на Nd. На графиках дано сравнение с изученными нами ранее гранатами из деформированных лерцолитов [Agashev et al., 2013], которые также разделены на две группы. К первой группе (Lzl 1) отнесены гранаты с синусоидальным спектром РЗЭ ($Sm/Er, n > 1$), а ко второй — гранаты с нормальной формой спектра РЗЭ. Хотя составы групп пересекаются по некоторым элементам, в целом наблюдаются закономерные различия между выделенными группами по форме спектров РЗЭ и содержаниям определенных элементов.

МЕТАСОМАТОЗ В ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Перидотиты литосферной мантии являются реститами после экстракции расплавов, возникших в результате высокой степени частичного плавления в области стабильности шпинели и последующей субдукции на глубины литосферной мантии [Canil, 2004; Simon et al., 2007], либо реститами плавления мантийного плюма в поле стабильности граната [Griffin et al., 2003]. В любом случае, изначально они должны быть представлены дунитами и гарцбургитами, иметь предельно истощенный состав, не содержащий легкоплавких компонентов и алмаза. Тем не менее сильно истощенные по магнефильным петрогенным элементам перидотиты обогащены несовместимыми элементами, что может быть результатом взаимодействия и с карбонатитовыми, и с силикатными метасоматическими агентами [Agashev et al., 2013]. Свидетельства карбонатитового метасоматоза запечатлены в химическом составе пород и слагающих их минералов истощенных зернистых перидотитов, прежде всего дунитов и гарцбургитов [Похиленко и др., 1993; Shimizu et al., 1999]. Ксенолиты деформированных перидотитов несут отчетливые признаки силикатного метасоматоза, выраженные в увеличении модальных содержаний граната и клинопироксена и в геохимическом равновесии этих минералов с силикатными расплавами [Agashev et al., 2013].

Признаки мантийного метасоматоза в химическом составе минералов. Некоторые гранаты ксенолитов перидотитов проявляют четкую зональность, выраженную в росте содержания CaO от

2 мас. % в центре зерен соответствующего гранатам гарцбургитового парагенезиса до 6—8 мас. %, характерных для гранатов лерцолитового парагенезиса при стабильном содержании Cr_2O_3 [Pokhilenko et al., 1999; Agashev et al., 2013]. Яркими примерами являются гранаты в образцах U-4-76 [Howarth et al., 2014] (рис. 4) и U-105-89 [Pokhilenko et al., 1999]. Далее состав гранатов эволюционирует в сторону понижения содержаний обоих оксидов в поле гранатов лерцолитов либо верлитов при значительном понижении магнезиальности (см. рис. 4), что происходит на стадиях силикатного метасоматоза.

Высокохромистые гранаты из ксенолитов дунитов и гарцбургитов имеют четко выраженное синусоидальное распределение РЗЭ с пиками на содержаниях Ce, Pr, Nd и Sm [Pokhilenko et al., 2012]. Такой тип распределения РЗЭ в гранате может быть получен только в результате воздействия сильно обогащенных легкими РЗЭ флюидов или расплавов, каковыми являются карбонатиты. Происхождение таких гранатов остается дискуссионным вопросом мантийной петрологии [Pearson et al., 1995b]. Согласно экспериментальным данным [Canil, Wei, 1992], гранаты с содержанием Cr_2O_3 выше 4 % не могут быть реститовой фазой при частичном плавлении перидотита. Теоретически они могут быть продуктом реакции $\text{Sp} + \text{Orp} = \text{Ol} + \text{Gar}$ при последующем воздействии карбонатитового метасоматоза на эти гранаты [Agashev et al., 2013]. Метасоматический агент сильно фракционирован и имеет широкие вариации содержаний РЗЭ, что также отражается в широком спектре вариаций распределения РЗЭ в гранате. На рис. 5 показана последовательность изменения формы распределения РЗЭ в гранатах перидотитов литосферной мантии в результате воздействия метасоматических агентов. На первом этапе при просачивании сильно фракционированных флюидов и расплавов происходит обогащение высокохромистых гранатов легкими РЗЭ и по мере увеличения отношения агент/порода пик обогащения смещается от Ce до Sm. При появлении в ассоциации клинопироксена происходит обеднение граната легкими РЗЭ и трансформация гарцбургитов в лерцолиты. Последующее обогащение граната тяжелыми РЗЭ требует реакции с расплавами, с меньшими La/Yb отношениями, такими как базальты, и на этом этапе происходит смещение состава гранатов в область бедных Cr_2O_3 составов, характерных для гранатов лерцолитов на диаграмме Cr_2O_3 —CaO. Ярким признаком силикатного метасоматоза также является наличие в деформированных перидотитах зональных гранатов с каймами, обогащенными Ti, Fe, Ca и Na.

Клинопироксены зернистых гарцбургитов и лерцолитов сильно обогащены легкими РЗЭ и характеризуются широкими вариациями содержаний несовместимых элементов и отношения La/Yb (60—1000) и несут геохимические признаки карбонатитового метасоматоза [Pearson et al., 2003; Agashev et al., 2013]. В частности, низкие отношения Ti/Eu в сочетании с высокими значениями $(\text{La}/\text{Yb})_n$ (рис. 6) являются индикатором карбонатитового метасоматоза [Coltorti et al., 1999]. Клинопироксен зернистых перидотитов, по данным многих исследователей, может быть поздним минералом, непосредственным продуктом метасоматоза — карбонатитовым расплавом или флюидом [Simon et al., 2007]. Моделирова-

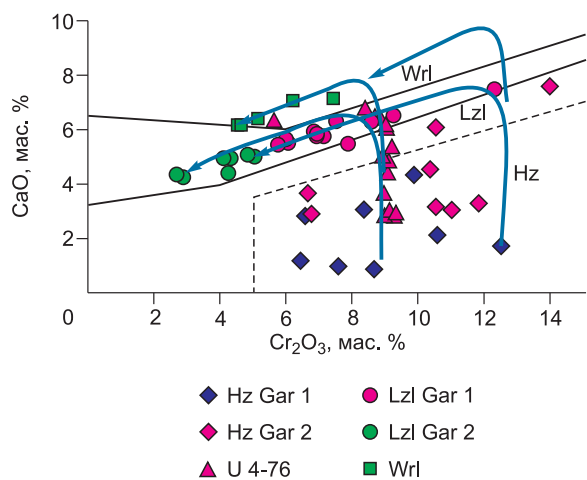


Рис. 4. Эволюция состава высокохромистых гранатов при воздействии карбонатитового (вертикальный тренд) и силикатного (наклонный тренд) метасоматических агентов.

Тренды изменения составов построены на основе зональности гранатов из ксенолитов перидотитов тр. Удачная по данным [Pokhilenko et al., 1999; Howarth et al., 2014]. Приведены составы зонального граната U-4-76 [Howarth et al., 2014].

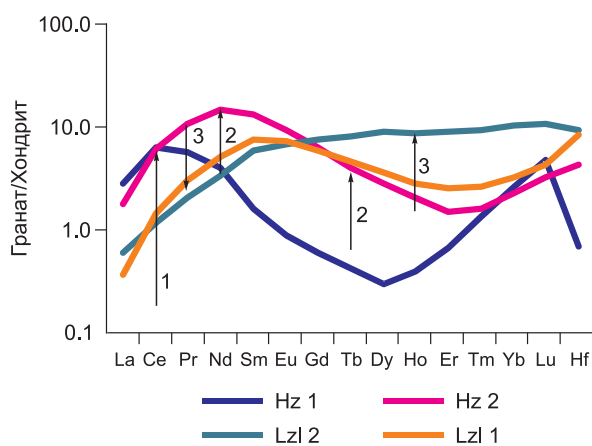
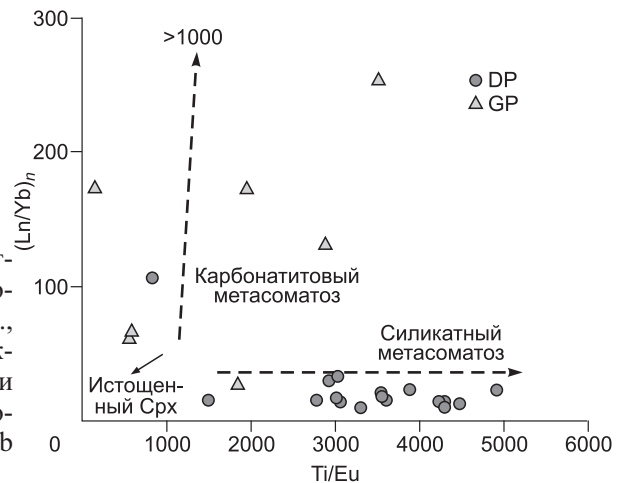


Рис. 5. Эволюция состава и формы распределения РЗЭ в гранатах перидотитов литосферной мантии под воздействием метасоматических агентов.

1, 2 — карбонатитовый метасоматоз, 3 — силикатный метасоматоз. На основе средних значений содержаний РЗЭ по выделенным группам гранатов. Стрелками показаны направления изменения концентраций РЗЭ на разных этапах метасоматоза.

Рис. 6. Состав клинопироксенов из ксенолитов перидотитов гр. Удачная.

DP — деформированные перидотиты [Agashev et al., 2013], GP — зернистые перидотиты, новые данные и данные из [Ionov et al., 2010].



ние фракционной кристаллизации обогащенного легкими РЗЭ клинопироксена также указывает на равновесие с карбонатитовым расплавом [Shchukina et al., 2013]. В деформированных перидотитах клинопироксены в целом меньше обогащены несовместимыми элементами и имеют сравнительно равномерные содержания и распределения РЗЭ с отношением La/Yb в пределах 14—48.

Таким образом, гранаты и клинопироксены, несущие геохимические признаки карбонатитового метасоматоза, характеризуются широкими вариациями содержаний РЗЭ и других несовместимых элементов. Все это подтверждает сильное фракционирование расплавов и флюидов карбонатитового состава при инфильтрации через истощенные дуниты и гарцбургиты литосферной мантии и их родство со средами алмазообразования. Гранаты и клинопироксены деформированных перидотитов равновесны с силикатным расплавом и имеют скорее равномерное распределение РЗЭ.

Признаки мантийного метасоматоза в химическом составе пород. Несмотря на деплетированность перидотитов литосферной мантии по главным элементам (Al, Ca, Fe, Ti) и тяжелым РЗЭ, что подтверждает их реститовую природу, они обогащены несовместимыми элементами (Rb, Sr, Ba, Nd, Ta, U Th) и легкие РЗЭ). Геохимические признаки карбонатитового метасоматоза фиксируются, прежде всего, в валовом составе ксенолитов зернистых перидотитов, содержащих мало граната и клинопироксена. В обогащенных этими минералами лерцолитах, а также в деформированных перидотитах эти признаки затухают наложением силикатного метасоматоза.

Эволюция химического состава перидотитов литосферной мантии может быть описана в рамках следующей модели (рис. 7). На первом этапе в результате экстракции из мантии расплавов, сформированных при высокой степени частичного плавления, образовались истощенные кратонные гарцбургиты (КГ) (см. рис. 7, тренд 1). На втором этапе происходило метасоматическое обогащение пород основания литосферной мантии расплавом/флюидом с высоким содержанием несовместимых элементов, т.е. близким по составу к карбонатитам (тренд 2). Метасоматоз этого этапа не привел к значительным изменениям петрохимического состава пород, но обогатил их несовместимыми элементами, что выразилось в почти 10-кратном росте La/Yb отношения (см. рис. 7). Рассчитанная степень смешения перидотитов с модельным карбонатитом, обогащенным легкими РЗЭ и содержащим 30 мас. % CaO, не превышает 1%. Дальнейшее повышение La/Yb отношений (до 100 и более) в породах при незначительном росте содержаний CaO является продолжением этапа карбонатитового метасоматоза (тренд 2a) при просачивании остаточных высокофракционированных расплавов/флюидов по системе трещин и границам зерен через истощенные зернистые перидотиты. Небольшой рост содержаний CaO обусловлен его входением в состав граната, что подтверждено характером зональности высокохромистых гранатов, а также образованием единичных зерен клинопироксена. При

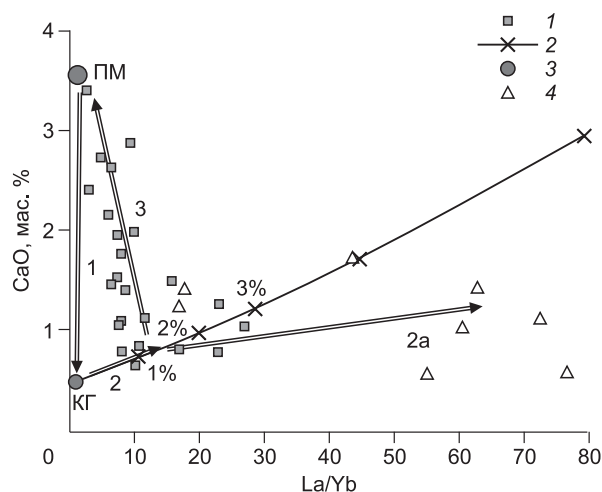


Рис. 7. Эволюция химического состава перидотитов литосферной мантии.

Деформированные перидотиты [Agashev et al., 2013], зернистые перидотиты [Ionov et al., 2010]. КГ — модельный состав деплетированного кратонного гарцбургита. Тренды эволюции: 1 — образование деплетированного рестита, 2 — карбонатитовый метасоматоз, 2a — продолжение карбонатитового метасоматоза сильно фракционированными остаточными расплавами и флюидами, 3 — силикатный метасоматоз. 1 — деформированные перидотиты, 2 — линия смешения с карбонатитом, 3 — примитивная мантия, 4 — зернистые перидотиты.

этом большая часть несовместимых элементов сосредоточена в редких субмикронных фазах (карбонат, апатит, перовскит, флогопит), расположенных в интерстициях между зернами породообразующих минералов. Завершающим этапом эволюции был силикатный метасоматоз, который значительно изменил минералогический и геохимический составы пород. В результате этого воздействия в исходных источниках перидотитах в зависимости от соотношения метасоматизирующий агент/исходная порода существенно выросло содержание клинопироксена и граната. С увеличением модальных содержаний этих минералов состав деформированных перидотитов приближается к составу ПМ (см. рис. 7, тренд 3).

ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Карбонатитовый метасоматоз и алмазообразование. По данным изучения флюидных включений в алмазах, преобладающим компонентом, ответственным за рост алмазов в литосферной мантии, является карбонатитовый расплав/флюид [Zedgenizov et al., 2007; Klein-BenDavid et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2014] с широким спектром содержаний несовместимых элементов. Причем во многих изученных алмазах состав флюида определен как магниокарбонатит, который претерпел значительную эволюцию химического состава. Такой флюид также может быть ответственным за формирование высокохромистых гранатов с синусоидальным распределением РЗЭ [Klein-BenDavid et al., 2009]. Многочисленные находки в алмазах включений магнезита, доломита, Sr-Ba карбонатов [Logvinova et al., 2008; Логвинова и др., 2011], в том числе в ассоциации с флогопитом [Соболев и др., 2009], подтверждают ведущую роль карбонатитового метасоматоза в генезисе перидотитовых алмазов.

Подавляющее большинство гранатов включений в алмазах [Stachel, Harris, 2008] имеют синусоидальное распределение РЗЭ ($(Sm/Er)_n > 1$). Этот факт позволяет предположить, что рост алмазов может быть частью процесса карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов и прекращается на стадии силикатного метасоматоза. По имеющимся датировкам сульфидных включений в алмазах перидотитовой ассоциации, процессы метасоматоза и алмазообразования начались в архейское время, вскоре после стабилизации кратонной литосферы, и эпизодически проявлялись позднее [Stachel, Harris, 2008].

Плавление карбонатизированных перидотитов и генезис магм карбонатит-кимберлитового ряда. Давно замечено, что проявления кимберлитового и карбонатитового магматизма часто сопряжены в пространстве и времени, что позволило предположить их генетическую связь [Dawson, 1966]. Кимберлитовые поля многих районов мира содержат карбонатитовые тела: Гренландия [Tappe et al., 2009], Архангельская [Beard et al., 2000] и Якутская провинции, Канада [Agashev et al., 2008]. Нами был детально изучен химический состав кимберлитов и карбонатитов дайки Снэп Лейк, где эти породы ассоциированы в пределах одного магматического тела.

Химический состав пород дайки Снэп Лейк образует непрерывный ряд от магниокарбонатитов до типичных кимберлитов. Закономерное изменение состава (рис. 8) близко соответствует экспериментальным данным по прогрессивному плавлению карбонатизированного лерцолита при давлении 6 ГПа [Dalton, Presnall, 1998; Dasgupta, Hirschmann, 2006]. Карбонатиты дайки систематически отличаются от кимберлитов и по геохимическим характеристикам. Они обеднены Rb, K, Ta и Ti, но обогащены U, Sr, P, Zr, Hf, средними и тяжелыми РЗЭ относительно состава кимберлитов. Различия в геохимическом характере между карбонатитами и кимберлитами дайки Снэп-Лейк не соответствует экспериментальным данным по распределению элементов при ликвации между несмесимыми карбонатной и силикатной жидкостями [Jones et al., 1995; Veksler et al., 1998]. Распределение элементов между карбонатитами и кимберлитами дайки Снэп Лейк также не соответствуют таковому в природных

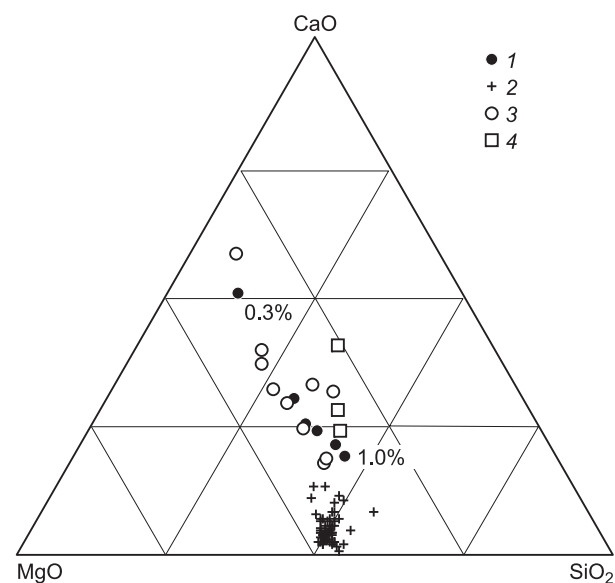


Рис. 8. Составы карбонатитов (3) и кимберлитов (2) дайки Снэп Лейк [Agashev et al., 2008] в сравнении с экспериментальными данными по плавлению карбонатизированного перидотита (1) при 6 ГПа [Dalton, Presnall, 1998]; составы кимберлитов (4) Jericho pipe из работы [Price et al., 2000].

примерах фракционирования карбонатитовых и кимберлитовых расплавов [Beard et al., 2000; Agashev et al., 2008], при которых обычно происходит равномерное концентрирование несовместимых элементов в карбонатной жидкости. Исходя из особенностей химического состава пород дайки Снэп Лейк, сделан закономерный вывод, что составы этих пород отражают природную последовательность плавления глубоких горизонтов литосферной мантии, возможность которой была ранее показана экспериментально [Dalton, Presnall, 1998].

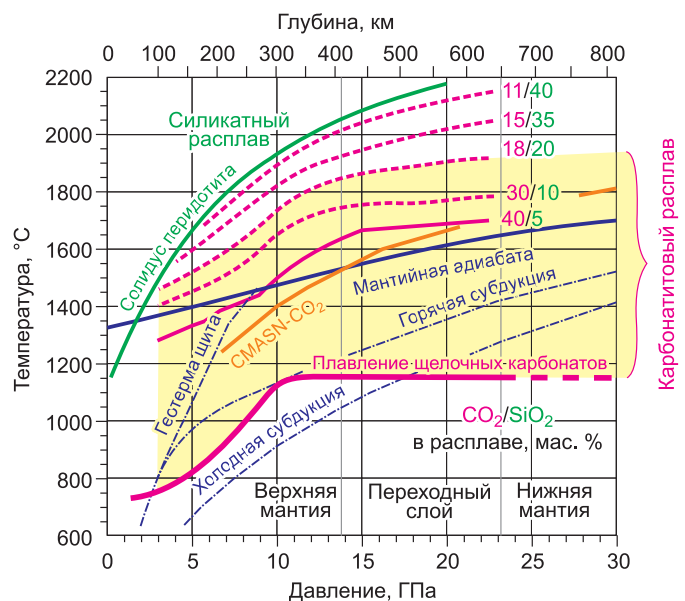
Источник расплавов карбонатит-кимберлитового ряда находится в основании изолированной от конвекции литосферной мантии, так как высокие содержания несовместимых элементов, характерные для этих магм, не могут быть получены в результате плавления астеносферы. Источник должен быть предварительно обогащен в результате метасоматических процессов [Агашев и др., 2000; Agashev et al., 2008]. Глубина положения такого источника может достигать 300 км, о чем свидетельствует наличие в кимберлитах дайки Снэп Лейк алмазов с включениями высокохромистых гранатов с примесью майджоритового компонента [Pokhilenko et al., 2004]. Находки перидотитовых гранатов со значимым содержанием майджорита также зафиксированы в алмазах из кимберлитов Якутской [Sobolev et al., 2004] и Архангельской провинций [Соболев и др., 1997]. Породы источника были обогащены несовместимыми элементами и карбонатным компонентом в результате просачивания астеносферных расплавов с формированием метасоматических жил, содержащих карбонат, К-рихтерит и Fe-Ti-оксиды. Плавление источника проходит согласно модели «vein+wholl-rock melting» [Foley, 1992]. На начальном этапе плавления такого источника формируются карбонатитовые расплавы при весомом вкладе минералов «жильной» ассоциации. При повышении температуры состав расплавов прогрессивно обогащается силикатным компонентом и достигает степени частичного плавления более 1 %. На этом этапе вклад минералов метасоматической ассоциации в результирующий расплав минимизируется, а вклад перидотитов резко увеличивается, и расплавы становятся кимберлитовыми, что подтверждается результатами численного моделирования [Agashev et al., 2008]. В дальнейшем рост содержаний SiO_2 происходит за счет преимущественного растворения ортопироксена в расплаве [Чепуров и др., 2013].

Данные экспериментальных исследований при высоких давлениях. Детальные обзоры экспериментального исследования карбонатсодержащих систем и, в частности, кимберлитовых систем приведены в работах [Литасов и др., 2011; Dasgupta, 2013; Litasov et al., 2013a; Сокол, Крук, 2015]. Здесь мы рассмотрим только основные моменты, которые подтверждают важность карбонатитовых расплавов для заложения источника кимберлитовых магм, а также для характеристики жидкой части термохимических или химических мантийных плюмов, образующихся в переходном слое или на границе ядро—мантия.

При плавлении кимберлитоподобных систем (с низким содержанием H_2O) состав минералов рестиита после частичного плавления не соответствует гранатовым перидотитам, а характерен лишь для некоторых эклогитов и гроссидитов [Литасов и др., 2010; Шарыгин и др., 2013; Sharygin et al., 2014]. Однако в водосодержащей системе возможно образование верлитовых и лерцолитовых рестиитов при степенях плавления выше 20 % [Ulmer, Sweeney, 2002; Sokol et al., 2013b; Сокол, Крук, 2015]. Эксперименты по плавлению системы перидотит— CO_2 суммированы на рис. 9. Они показывают наличие широкой температурной области существования карбонатитового расплава с содержанием SiO_2 менее 15—20 %. Эта область охватывает большинство расчетных мантийных геотермов от субдукционной до мантийной адиабаты и несколько выше. Солидус системы обуславливается фазовыми соотношениями в щелочно-карбонатитовых системах, исследованных в работах [Litasov

Рис. 9. Область существования карбонатитового расплава и параметризация состава карбонатно-силикатных расплавов в системах перидотит — CO_2 , по данным работ [Ghosh et al., 2009, 2014; Dasgupta, 2013; Litasov et al., 2013b].

Показаны изолинии содержаний CO_2 и SiO_2 в расплаве для систем с 3—5 мас. % CO_2 . Геотермы и *PT*-профили субдукции показаны по [Литасов и др., 2011]. Солидус для системы перидотит — CO_2 без калия (CMASN — CO_2) показан по данным работы [Litasov, Ohtani, 2009].



et al., 2013b; Шацкий, 2015]. Подобные соотношения фиксируются и в эклогитовых, и в кимберлитовых системах. Эти данные имеют важнейшее значение для характеристики плавления метасоматизированного субстрата при образовании алмазов и более поздней экстракции кимберлитового расплава.

Важно отметить роль воды для образования карбонатитовых и кимберлитовых расплавов [Сокол, Крук, 2015]. Состав расплава, сосуществующего с перидотитом/эклогитом, существенно смещается в область более высоких содержаний SiO_2 при содержании H_2O в системе выше 5—10 мас. %. В природе такие источники характерны для лампроитов, лампрофилов и оранжеитов. Кимберлиты группы I и карбонатиты характеризуют источники с низким содержанием воды. Граница литосферы и астеносферы является потенциальным местом накопления водного флюида за счет снижения ее растворимости в силикатах с уменьшением давления. Номинально безводные минералы также рассматриваются в качестве источника H_2O , которая может выделяться при взаимодействии с карбонатитовым расплавом [Sokol et al., 2013a; Сокол, Крук, 2015]. Хотя детальных исследований по системам с H_2O и CO_2 не проводилось [Foley et al., 2009; Литасов и др., 2011], можно отметить, что в источнике кимберлитов группы I содержание H_2O должно быть невелико и не приводит к существенному изменению характеристик расплавов, показанных на рис. 9.

Таким образом, основным результатом экспериментальных работ является вывод о том, что первичный состав кимберлитовых расплавов может быть во многих случаях близок к карбонатиту с содержанием SiO_2 не выше 10—15 %.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В МАНТИИ И ИХ СВЯЗЬ С МАССОПЕРЕНОСОМ

ОВ-состояние современной и древней мантии, а также магматических пород при их образовании и эволюции является одним из ключевых параметров минералообразующих процессов. В первую очередь оно в значительной степени контролирует состав флюида и P - T условия солидуса пород [Кадик, 1986; Taylor, Green, 1988; Foley, 2008, 2011; Frost, McCammon, 2008; Foley et al., 2009; Sokol et al., 2009, 2010; Литасов и др., 2011; Stagno et al., 2013; Литасов et al., 2014]. В восстановительных условиях флюидная фаза, возможно, является основной движущей силой при переносе вещества в верхней мантии, в окисленных условиях при достаточно низких температурах ($< 100^\circ\text{C}$ над солидусом) формируются силикатные (в присутствии H_2O) или карбонатные (в присутствии CO_2) расплавы. ОВ-условия могут быть выражены через фугитивности летучих веществ. Обычно для их характеристики используются рассчитанные значения фугитивности кислорода f_{O_2} . Для определения f_{O_2} используются термодинамический расчет минеральных равновесий с участием элементов с переменной валентностью и экспериментальные определения f_{O_2} с помощью электрохимических ячеек [Кадик и др., 1989] или определения Fe^{3+} в минералах [Yaxley et al., 2012].

Оценки f_{O_2} для перидотитовых ксенолитов из кимберлитов показывают прогрессивное снижение f_{O_2} с увеличением глубины [Frost, McCammon, 2008; Creighton et al., 2009]. Пример для ксенолитов тр. Удачная показан на рис. 10. Оценки f_{O_2} для деплетированных перидотитов (дунитов и гарцбургитов) чрезвычайно редки. Параметры для ксенолитов тр. Удачная соответствуют восстановительным условиям и приближаются к буферу IW на глубине 200 км. Подобная картина наблюдается и для перидотитов Каапваала [Woodland, Koch, 2003].

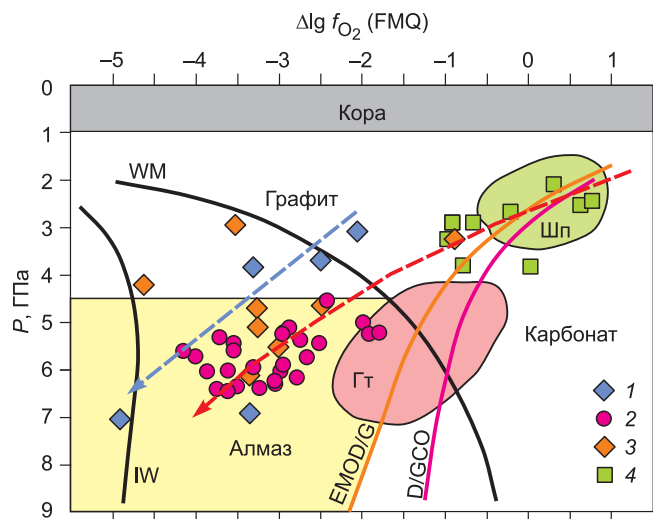


Рис. 10. Соотношение f_{O_2} и давления для ксенолитов тр. Удачная по данным работ [Pokhilenko et al., 2008; Ionov et al., 2010; Goncharov et al., 2012; Yaxley et al., 2012].

1 — деплетированные гранатовые перидотиты, 2 — деформированные гранатовые перидотиты, 3 — зернистые гранатовые лерцолиты, 4 — шпинелевые перидотиты. Полями отмечены оценки для гранатовых (ГТ) и шпинелевых (Шп) лерцолитов, полученные анализом летучих компонентов в минералах из работы [Pokhilenko et al., 2008]. Буферы IW — железо-вюстит, WM — вюстит-магнетит, EMOD/G — энстатит-магнетит-оливин-алмаз/графит, D/GCO — алмаз/графит- CO_2 показаны относительно геотермы 40 мВт/м^2 по

[Goncharov et al., 2012; Yaxley et al., 2012]. Стрелками показаны тренды f_{O_2} для деплетированных перидотитов, отражающих восстановленный субстрат древней мантии, и для деформированных перидотитов, отражающих воздействие более окисленного материала на перидотиты корневой части кратона.

Деформированные и зернистые перидотиты в целом отвечают более окислительным условиям и располагаются по значениям f_{O_2} на 2—3 лог. ед. выше (рис. 10). Это означает, что они формировались под воздействием более окисленного, чем деплетированные перидотиты, астеносферного расплава или флюида. Важно отметить, что они располагаются в области стабильности алмаза, а не карбонатов на диаграмме $P-f_{O_2}$ или $T-f_{O_2}$. Однако в работе [Stagno et al., 2013] показано, что алмаз может существовать вместе с карбонатитовым или карбонатно-силикатным расплавом при параметрах на 2—3 лог. ед. ниже уровня твердофазного буфера ЕМОГ (см. рис. 10). Это означает, что даже в восстановительных условиях, которые характерны для кратонных перидотитов, состав воздействовавшего на них метасоматического расплава мог иметь карбонатитовый состав.

Альтернативной точкой зрения является воздействие восстановительного флюида/расплава. Согласно расчетам по уравнениям состояния реальных газов и их смесей, в системе С—О—Н, H_2O и CH_4 преобладают во флюиде [Belonoshko, Saxena, 1992; Zhang, Duan, 2009] при P - T - f_{O_2} параметрах, рассчитанных для перидотитовых ксенолитов из кимберлитов [Goncharov et al., 2012; Yaxley et al., 2012; Litasov et al., 2014]. Слабым звеном этой модели является отсутствие данных по растворимости силикатных компонентов в восстановленном CH_4 - H_2O флюиде. В ранней работе [Taylor, Green, 1988] отмечалось, что растворимость силикатов в нем пренебрежимо мала при давлениях около 2—3 ГПа, однако недавно было показано, что растворимость силикатов в этом флюиде может быть довольно высокой [Litasov et al., 2014]. Качественный анализ показывает как минимум 10—20 % силикатного компонента в восстановленном флюиде. Растворенные силикаты могут существенно влиять на состав флюида, образуя соединения с его компонентами. Тем не менее некоторые флюидные включения в алмазах и других минералах свидетельствуют о наличии восстановленных компонентов в составе флюида/расплава в мантии, однако эти находки чрезвычайно редки. Различные углеводороды были обнаружены в виде включений в гранатах и алмазах [Кулакова и др., 1982; Похиленко и др., 1994; Томиленко и др., 2001, 2009; Garanin et al., 2011].

Следует отметить, что наиболее вероятной средой алмазообразования в природных системах являются карбонатитовые и карбонатно-водные среды [Pal'yanov et al., 1999, 2002; Sokol et al., 2001; Литвин, 2009; Palyanov et al., 2013]. В восстановительных условиях, а также в системах с высоким соотношением силикатов к карбонатам и воде рост кристаллов алмаза и нуклеация алмаза чрезвычайно замедлены [Sokol et al., 2009] и маловероятны в природных условиях при PT -параметрах геотремы щита.

Таким образом, данные по определению f_{O_2} в природных образцах, экспериментальное исследование роста и нуклеации алмазов, а также определение фазовых соотношений в системах с С-О-Н флюидом свидетельствуют, что в большинстве случаев формирование алмазов и метасоматоз перидотитов должны происходить под воздействием карбонатитовых или карбонатно-силикатных расплавов.

Окислительно-восстановительные условия играют важнейшую роль не только на уровне границы литосферы и астеносферы, но и в более глубокой мантии. Диспропорционирование железа и энергетически выгодное вхождение Fe^{3+} в структуру силикатов приводят к выделению самородного железа (Fe-Ni сплава) при давлениях выше 6—8 ГПа [Frost, McCammon, 2008]. На уровне нижней мантии содержание этого сплава может составлять не менее 1 мас. % при условии, что соотношение Fe и O_2 остается постоянным по разрезу мантии. Это означает, что окислительно-восстановительные условия в большей части мантии соответствуют уровню буфера IW или на 1—2 лог. ед. ниже его за счет отсутствия вюститита в ассоциации (например, железо—оливин—энстатит) или за счет образования твердых растворов Fe-Mg. При таких параметрах состав С-О-Н флюида будет меняться от CH_4 - H_2O до чисто водного в нижней мантии [Frost, McCammon, 2008] и, очевидно, находится вдали от возможного образования карбонатитовых расплавов. Характеристики водного или метан-водного флюида в качестве агента переноса вещества в мантии Земли пока малоизучены. Однако логично предположить, что они весьма уступают карбонатитовому расплаву. Дело в том, что при параметрах мантийной геотермы растворимость силикатов в водном флюиде настолько высока (до 70—90 мас. %) [Shatskiy et al., 2009, 2013a], что подобный расплав не способен мигрировать через практически беспористую пластичную мантию на уровнях глубже 250—300 км. Для миграции по механизму растворения—осаждения (см. ниже) необходима низкая растворимость силикатов в расплаве-растворителе. Этим характеристикам отвечают низководные карбонатитовые расплавы (см. рис. 9). По крайней мере на уровне переходного слоя и астеносферной верхней мантии наиболее подходящим агентом переноса вещества является именно карбонатитовый расплав, содержащий небольшое количество щелочей и H_2O . В пользу этого свидетельствует и повышенная растворимость H_2O в минералах переходного слоя, попадая на этот уровень, вода будет входить в состав вадслеита и рингвудита. Трудно предположить, что переходный слой является насыщенным H_2O (т.е. содержит до 0.5 мас. % воды). Существенное накопление H_2O возможно только вблизи границы литосфера—астеносфера, где растворимость воды в минералах мантии существенно уменьшается. Это может приводить к формированию источников магм с различным соотношением H_2O и CO_2 .

Нарушением окислительно-восстановительного баланса мантии является субдукция окисленного вещества. Многие субдукционные плиты содержат существенное количество карбонатов, которые способны погружаться ниже уровня генерации островодужных магм. Контраст по степени окисленности между субдукционной плитой и окружающей мантией на уровне переходного слоя может составлять до 5—7 лог. ед. [Frost, McCammon, 2008; Litasov et al., 2011]. Однако восстановленная мантия не является препятствием к движению карбонатитовых расплавов, образующихся при плавлении субдуцированного материала в переходном слое.

ИСТОЧНИКИ УГЛЕРОДА, ДВИЖЕНИЕ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В МАНТИИ И МОДЕЛИ МЕТАСОМАТОЗА КОРНЕВОЙ ЧАСТИ КРАТОНОВ

Характеристика изотопного состава литосферных алмазов, равно как и сверхглубинных алмазов из нижней мантии очевидно показывает наличие первичного углерода с изотопными характеристиками, близкими к $\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰ и субдуцированного углерода органического происхождения с отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до -25 ‰) [Cartigny, 2005]. Следовательно, и состав материнских расплавов (карбонатных, карбонатно-силикатных или восстановленных силикатных расплавов с водно-метановым флюидом) отвечает двум источникам углерода. Важнейшим вопросом является механизм миграции расплавов на уровне верхней и нижней мантии и то, каким образом на уровень границы литосферы и астеносферы доставляются, например, нижнемантийные алмазы.

Плавление субдуцированных карбонатов в переходном слое. Ответ на вопрос о механизмах переноса вещества в верхней мантии дают экспериментальные исследования карбонатсодержащих систем. Расплавы низких степеней плавления карбонатсодержащих перидотитовых и эклогитовых систем с небольшим содержанием щелочей имеют щелочно-карбонатитовый состав с низким содержанием SiO_2 [Dasgupta et al., 2004, 2013; Dasgupta, Hirschmann, 2006; Litasov, Ohtani, 2009, 2010; Grassi, Schmidt, 2011; Rohrbach, Schmidt, 2011; Kiseeva et al., 2012, 2013]. Однако точное определение состава расплавов в подобных системах затруднено из-за их малого количества, проблем с полировкой и электронно-зондовым анализом. Соответственно, затруднено и определение солидуса. Одним из возможных подходов являются экспериментальные исследования в системах, соответствующих составам расплавов низких степеней плавления перидотита и эклогита. Единственным экспериментальным исследованием подобных систем при давлениях до 5 ГПа, является работа [Sweeney, 1994], но в ней все эксперименты проводились выше солидуса и с добавлением H_2O . Недавно мы провели исследование Na- и K-содержащих карбонатитовых систем при давлениях до 21 ГПа, что позволило определить реальное положение солидусов для мантийных пород [Litasov et al., 2013b] (см. рис. 9) и проанализировать состав стабильных щелочных карбонатов, а также состав сосуществующих расплавов.

Главными фазами в обеих системах являются арагонит и магнезит (рис. 11). Магнезит является близиквидусной фазой совместно с силикатами, поэтому расплавы низких степеней плавления обогащены щелочами и кальцием. В Na-системе арагонит содержит до 7 мас. % Na_2O , до 1 мас. % K_2O и до 8 мас. % MgO . Поскольку большая часть натрия концентрировалась в арагоните, другие щелочные карбонаты в натровой системе были обнаружены в незначительном количестве только при низких температурах. В экспериментах были установлены несколько щелочных карбонатов, некоторые из них являются новыми фазами (см. рис. 11, 12). Новая фаза $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_3$ (K_2Mg_2) обнаружена в ряде опытов

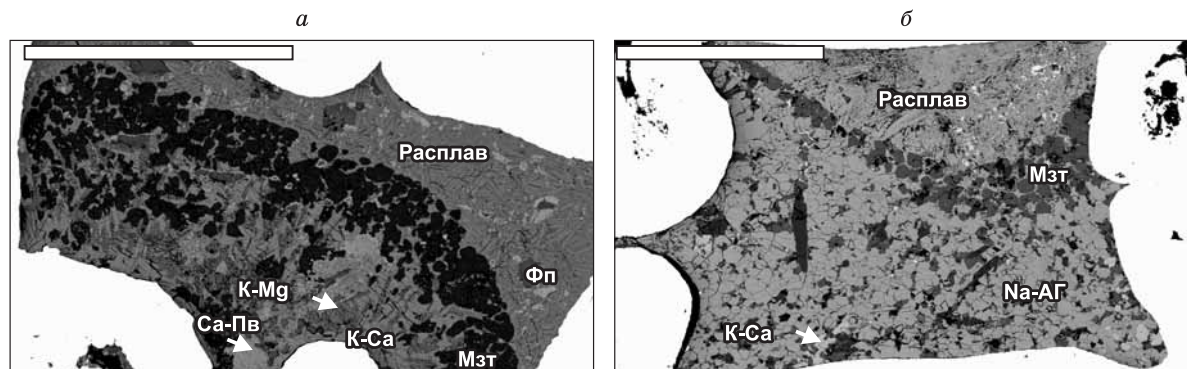
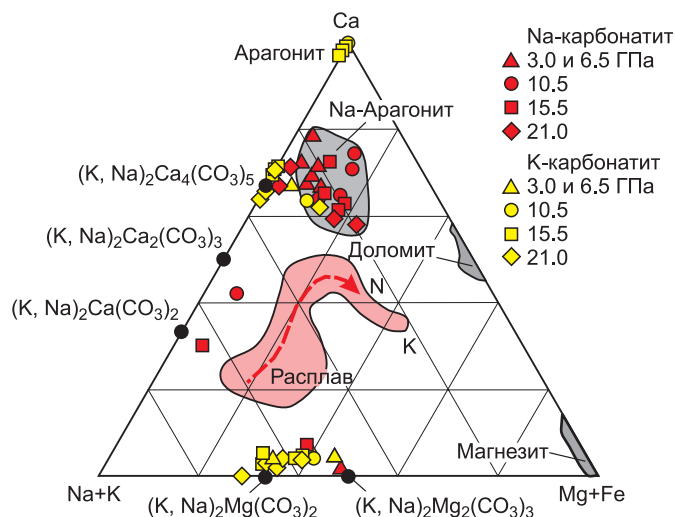


Рис. 11. Микрофотографии образцов Na- и K-содержащих карбонатитов в отраженных электронах, по данным работы [Litasov et al., 2013b].

a — K-карбонатит при 21 ГПа и 1300 °С, *б* — Na-карбонатит при 21 ГПа и 1200 °С. Фазы: K-Са — $\text{K}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$, K-Мг — $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, Мзт — магнезит, Na-Аг — Na-арагонит, Са-пв — Са-перовскит, Фп — ферропериклаз. Шкала = 0,5 мм.

Рис. 12. Состав расплавов и карбонатных фаз на диаграмме Ca—(Mg + Fe)—(Na + K).

Буквами N и K показаны исходные составы [Litasov et al., 2013a,b]. Стрелкой показан тренд изменения состава расплавов с увеличением температуры.



6.5—10.5 ГПа. Она образует составы, смещенные в сторону другого карбоната $K_2Mg(CO_3)_2$ (K_2Mg) (см. рис. 12). Последний является важной стабильной фазой как в составе K-карбонатита, так и в составе Na-карбонатита на всем интервале давлений, но главной фазой становится при 10.5—21.0 ГПа. При этом увеличивается ее температурная стабильность (до 1350 °C при 21 ГПа, см. рис. 12). Новая фаза $K_2Ca_4(CO_3)_5$ также присутствует на всем интервале давлений, но становится главной фазой только при давлении 21 ГПа, где ее температурная стабильность в K-карбонатите возрастает до 1250 °C. Данная фаза образует ряд составов в сторону арагонита и в сторону $K_2Ca_2(CO_3)_3$ до (возможно, стехиометрического) $K_2Ca_3(CO_3)_4$ (см. рис. 12). Na-аналог этой фазы ($Na_2Ca_3(CO_3)_4$) синтезирован и описан в работах [Shatskiy et al., 2013b; Gavryushkin et al., 2014]. В Na-системе она находится совместно с Na-арагонитом, но при 21 ГПа начинает доминировать над ним. В Na-системе наблюдались также фазы состава $Na_2Mg_2(CO_3)_2$ при 3 ГПа и 750 °C, состава шортита $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ при 10 ГПа и 1100 °C и ниеререйта $Na_2Ca(CO_3)$ при 15 ГПа и 1100 °C. Составы карбонатитовых расплавов малых степеней плавления обогащены щелочами и кальцием вследствие того, что доломит (при низких давлениях) и магнезит являются ликвидусными фазами (см. рис. 12).

Согласно этим экспериментам, щелочные карбонаты могут субдцироваться в переходный слой мантии по крайней мере в холодных зонах субдукции. Из-за выполаживания солидуса карбонатсодержащих пород при давлениях выше 10 ГПа переходный слой может рассматриваться как наиболее важный уровень плавления карбонатов. При этом магнезит может оставаться стабильным вплоть до глубин нижней мантии. Длительная субдукция карбонатов в переходный слой и их плавление может иметь

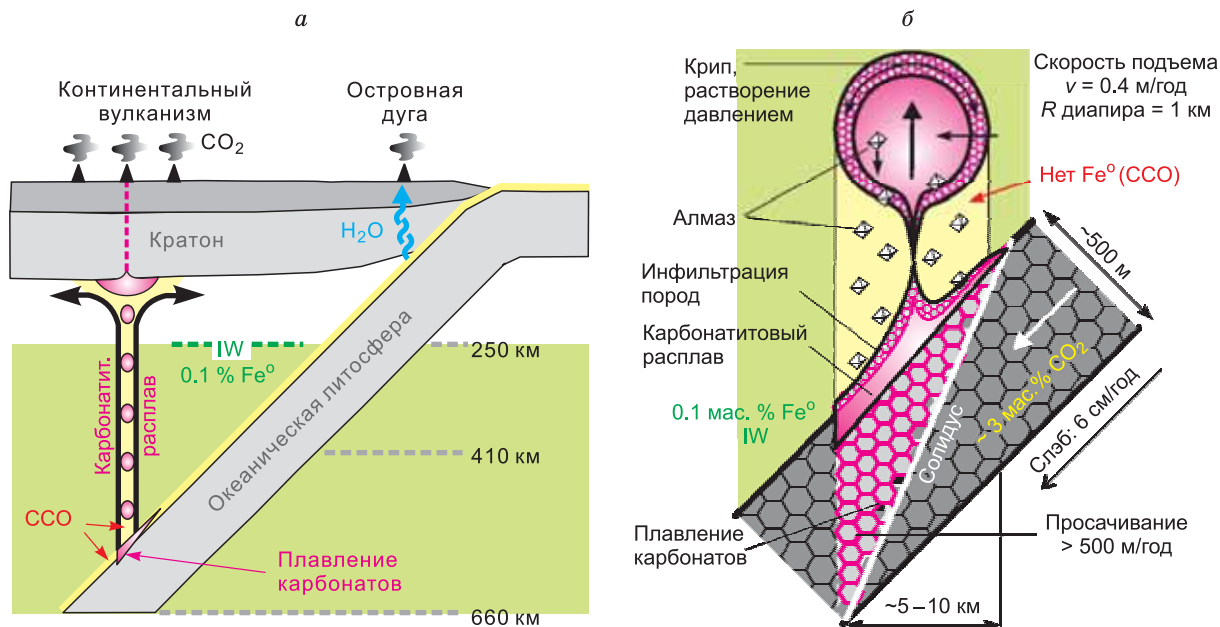


Рис. 13. Схема «большого мантийного клина» и плавления стагнирующего или простого слэба (а); модель образования и подъема карбонатитового диапира, включающая несколько этапов (б):

скоростная экстракция карбонатитового расплава из пород слэба и накопление расплава вдоль границы слэб—мантия; инфильтрация расплава в вышележащие породы и образование диапира; подъем диапира к поверхности по механизму растворение—осаждение. ССО и IW — кислородные буферы. По данным работ [Litasov et al., 2013a,b; Shatskiy et al., 2013a].

следующие следствия (рис. 13): а) сегрегация карбонатитового диапира и его всплывание к границе литосфера—астеносфера, б) просачивание карбонатитового расплава вверх по разрезу, в) восстановление карбонатитового расплава при реакции с окружающей мантией [Rohrbach, Schmidt, 2011]. Сценарий, который реализуется в природных условиях, зависит от баланса поступающих в переходный слой карбонатов и буферной емкости окислительно-восстановительных резервуаров.

По нашим расчетам, наиболее вероятным является первый механизм — подъем карбонатитовых диапиров по принципу растворения—осаждения [Litasov et al., 2013a; Shatskiy et al., 2013a]. Действительно, скорость инфильтрации выделяющегося при плавлении слэба расплава [Hammouda, Laporte, 2000] в окружающие низкопористые породы на три порядка ниже, чем скорость привноса карбонатов в результате субдукции. Это ведет к сегрегации расплава вдоль границы слэб—мантия. А первый же карбонатитовый диапир полностью окисляет вышележащую восстановленную мантию в процессе подъема с глубины, например, 550 км до глубины 200—250 км. По нашим оценкам, если в переходном слое и верхней мантии ниже 250 км содержится 0.1—0.2 мас. % свободного железа, углерод карбонатитового диапира диаметром 500—1000 м восстановится не более чем на 30 %, следующий диапир проследует вверх без существенных окислительно-восстановительных реакций. Диапиризм в глубинных частях мантии предполагался как эффективный механизм массопереноса не только карбонатных, но и силикатных расплавов [Weinberg, Podladchikov, 1994]. Подъем карбонатитовых диапиров к границе литосферы, где процесс переноса расплавов может меняться на движение по разрывным трещинам или просачивание, вполне подходит для заложения зоны магмогенерации кимберлитов и других щелочных пород, а также является эффективным механизмом образования глубинных алмазов.

Плюмы с границы ядро мантия и массоперенос в нижней мантии. Природа и движение плюмовых расплавов в нижней мантии пока неизвестна. Поэтому обсуждение плюмовых расплавов (или просто возможности инфильтрации расплавов за счет дегазации Земли, например, в архейское время) на этом уровне глубинности является гипотетическим. В первую очередь это связано с неизвестной растворимостью H_2O в нижнемантийных минералах. Наиболее обоснованные данные показывают, что Мг-перовскит даже при добавлении Al и Fe содержит пренебрежимо малое количество H_2O [Bolfan-Casanova et al., 2003; Bolfan-Casanova, 2005]. Однако несколько работ, большинство из которых опубликованы в тезисной форме, свидетельствуют о высоких концентрациях H_2O в Мг-перовските — до 0.3 мас. % [Litasov et al., 2003]. Исходя из низкой растворимости H_2O в нижней мантии, вода может играть важную роль при миграции углеродсодержащих расплавов. Так как при увеличении давления в переходном слое и нижней мантии состав флюида при близкой фугитивности кислорода (например, вдоль буфера IW) смещается от CH_4-H_2O в более окисленную область — с преобладанием H_2O (до 100 %), то можно предположить, что на уровне нижней мантии может действовать карбонатный, карбонатно-водный или карбонатно-водно-силикатный расплав, при этом карбонатитовый расплав или твердые карбонаты могут быть стабильными в ассоциации со свободным железом [Stagno, Frost, 2010]. Несмотря на то что отсутствуют данные о растворимости силикатов в карбонатно-водной среде при параметрах нижней мантии, логично предположить, что для миграции расплава по механизму растворения—осаждения наиболее подходящим является снова низководный карбонатитовый расплав. Подтверждением этой модели служит тесная связь нижнемантийных включений в алмазах [Harte, Richardson, 2012] с карбонатитовыми средами, которые фиксируются как по наличию карбонатных фаз [Brenker et al., 2007; Kaminsky et al., 2009, 2013], так и по составу нижнемантийных силикатов [Walter et al., 2008, 2011; Zedgenizov et al., 2014]. Их редкоэлементный состав соответствует равновесию с карбонатитовым расплавом.

Модели метасоматоза континентальной литосферы. Осталось обсудить масштабы метасоматического преобразования нижней части континентальной литосферы. Согласно одним данным, он может быть региональным — под воздействием мантийного плюма и даже суперплюма с диаметром воздействия до 1 тыс. км и более [Howarth et al., 2014; Sharygin et al., 2014], согласно другим, — может представлять локальные жильные системы, приуроченные к ослабленным зонам в континентальной литосфере и ограниченные десятками метров вокруг кимберлитовой трубки [Malkovets et al., 2007]. Однако результат подобного воздействия остается сходным: на начальной стадии взаимодействия с метасоматизирующими расплавами идет образование алмазов в деплетированных перидотитах, на последующих стадиях — рефертилизация и распространение деформированных перидотитов (рис. 14) и сужение области существования алмазов за счет более интенсивного метасоматоза (см. рис. 14, 15). Кроме этого следует разграничивать этапы метасоматоза мантии, предшествовавшие кимберлитовому магматизму, и древний архейский метасоматоз, приводивший к формированию древних алмазов [Shirey, Richardson, 2011; Shirey et al., 2013].

Аргументация регионального распространения метасоматизированных пород заключается в следующем. Было показано, что кимберлитовые поля, включая Сибирскую платформу, имеют связь с крупными магматическими провинциями и долгоживущими мантийными плюмами, поднимающимися с границы ядро—мантия [Haggerty, 1994; Torsvik et al., 2010]. Торсвик и др. [Torsvik et al., 2010] показали,

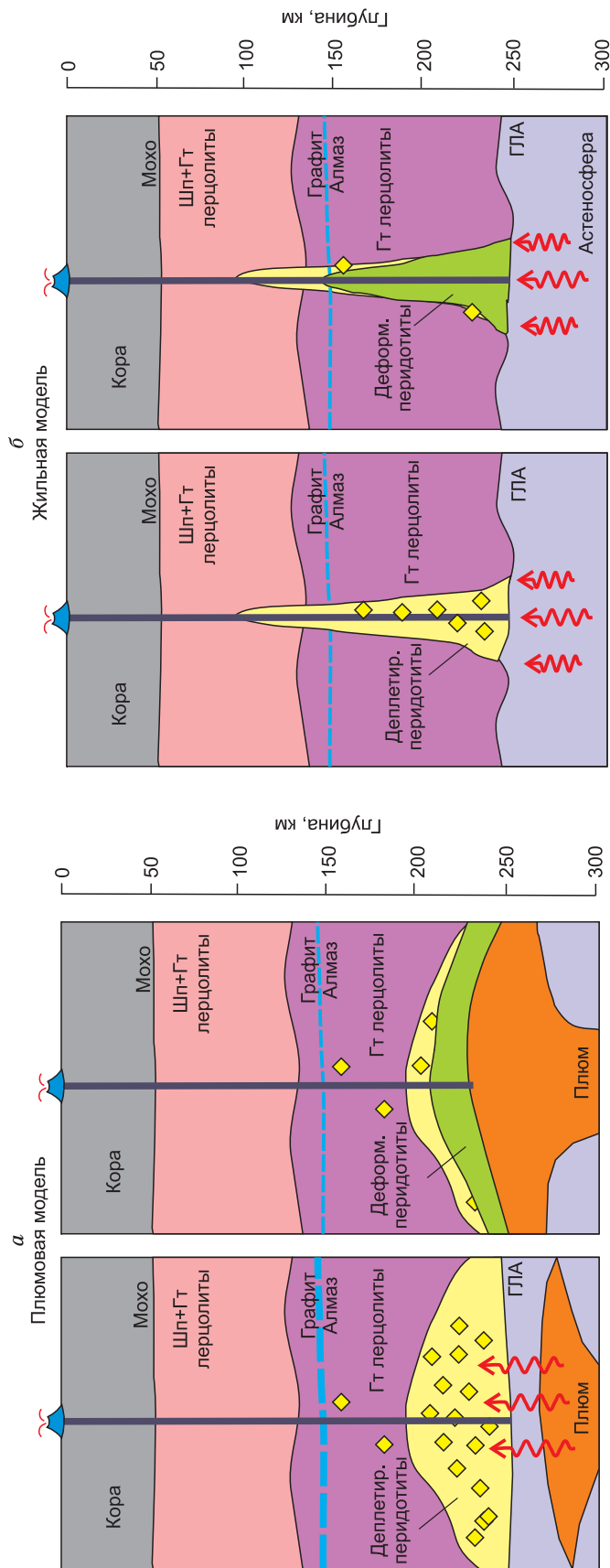


Рис. 14. Модели метасоматического преобразования корневой части кратонной мантии.

а — плюмовая модель. Метасоматическому преобразованию подвергается широкая область под кратонами. Модель согласуется с магматизмом Сибирской платформе в связи с Африканским суперплюмом и Сибирскими траппами [Shayugin et al., 2015]; *б* — жильная модель. Метасоматическое преобразование локальных ослабленных зон под кимберлитовыми трубами. Согласуется с данными геохимического и изотопного исследования ксенолитов [Malkovets et al., 2007]. Стрелками показаны потоки расплавов/флюидов. Ромбы — распространение алмазов. Пироксенитовые и эклогитовые тела не показаны для упрощения схемы. ГЛА — граница литосферы и астеносферы.

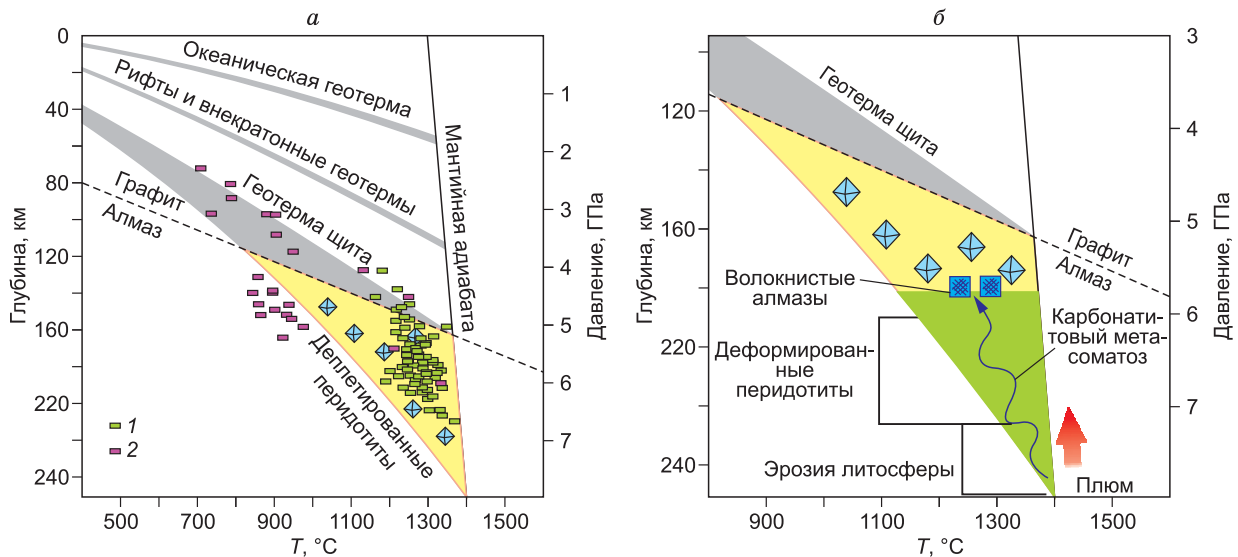


Рис. 15. *PT*-условия формирования алмазоносных деплетированных и неалмазоносных деформированных перидотитов, отражающих различные степени взаимодействия с метасоматизирующим расплавом [Sharygin et al., 2015].

На рис. б показана область замещения деплетированных перидотитов на деформированные перидотиты и сужение области алмазоносности. Показаны *PT*-параметры формирования перидотитов тр. Удачная по [Boyd et al., 1997; Ionov et al., 2010; Goncharov et al., 2012; Agashev et al., 2013]. Линия графит—алмаз, по [Day, 2012].

что во время крупных магматических событий, а также во время кимберлитовых извержений Сибирская платформа находилась над Африканской провинцией с низкими скоростями сейсмических волн (Африканским суперплюмом). Даже на современном этапе отголоски карбонатитового магматизма (метасоматоза) литосферы фиксируются в базальтах Канарских островов. Связь с глубинными плюмами подтверждается сходством изотопных и геохимических характеристик кимберлитов группы I с базальтами океанических островов [Maas et al., 2005; Becker, Le Roex, 2006], а также высокими $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношениями [Sumino et al., 2006; Tachibana et al., 2006]. Деформированные перидотиты также могут являться отражением процессов на границе крупного плюма с континентальной литосферой. Краевая часть плюма всегда является зоной интенсивных деформаций [d'Acremont et al., 2003; Kohlstedt, Holtzman, 2009; Cloetingh et al., 2013]. Подобные деформации вряд ли возможны в локализованной жильной зоне. Как показано выше, эти перидотиты обогащены базальтоидными компонентами (Fe, Ti, Al, Na, K) по отношению к зернистым перидотитам [Agashev et al., 2013].

Аргументами в пользу жильной модели являются различия в составе ксенолитов в близкорасположенных трубках и установленная зависимость между кристаллизацией высокохромистого граната и алмаза; в данной модели гранат и алмаз имеют метасоматическое происхождение за счет преобразования хромитсодержащих деплетированных перидотитов под воздействием метан-водного флюида/расплава [Malkovets et al., 2007]. При этом предполагается несмесимость силикатных и карбонатитовых жидкостей. Из первой кристаллизуется алмаз, из второй субкальциевый высокохромистый гранат (за счет реакции с хромитом) [Rege et al., 2008, 2010].

Первая модель (или промежуточные модели между региональной и жильной) является более правдоподобной, так как наличие карбонатитовых расплавов подтверждается многими фактами, а кристаллизация граната и алмаза при воздействии восстановленных углеродсодержащих сред не имеет фактических и экспериментальных подтверждений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обсуждаются процессы метасоматического преобразования деплетированных перидотитов литосферной мантии в связи с образованием алмазов, заложением источников кимберлитового магматизма на границе литосферы и астеносферы, а также источниками углерода и водорода, которые поступают вместе с мантийными плюмами разного масштаба из глубин Земли с уровня переходного слоя (стагнирующие слэбы) или уровня ядро—мантия.

Кристаллизация большинства литосферных алмазов U-типа связана с начальными стадиями карбонатитового метасоматоза восстановленных деплетированных перидотитов древних платформ. Это подтверждается, прежде всего, химическим составом флюидных и минеральных включений в алмазах. Геохимические признаки алмазообразующей стадии карбонатитового метасоматоза фиксируются также в составе ксенолитов деплетированных перидотитов и слагающих их минералов. Дальнейшее воздействие карбонатитовых расплавов на перидотиты приводит к изменению модалного состава пород и исчезновению алмазов за счет окисления породы. Эпизоды последующего силикатного метасоматоза деплетированных перидотитов (базанитоподобными расплавами) не связаны с алмазообразованием, однако имеют непосредственное отношение к деформации пород основания литосферы и формированию гетерогенного источника магм карбонатит-кимберлитового ряда.

Более редким случаем преобразования мантии являются реакции восстановления с участием карбонатов и H_2O и образованием разнообразных углеводородных соединений. При этом вопрос о глубинном происхождении углеводородов в качестве компонентов жидкой фазы в мантии остается дискуссионным.

Обзор экспериментальных данных по плавлению карбонатсодержащих систем показывает, что наиболее реальным агентом переноса вещества в мантии является карбонатитовый расплав с малым содержанием H_2O . Длительная субдукция карбонатов в переходный слой и их плавление приводит к сегрегации карбонатитового диапира и его всплытие к границе литосфера—астеносфера. Сценарий взаимодействия с восстановленной мантией, который реализуется в природных условиях, зависит от баланса поступающих в переходный слой карбонатов и буферной емкости окислительно-восстановительных резервуаров.

Согласно нашим расчетам, наиболее вероятным является механизм подъема карбонатитовых диапиров по принципу растворения—осаждения. Первый же карбонатитовый диапир полностью окисляет вышележащую восстановленную мантию в процессе подъема с глубины, например, 550 км до глубины 200—250 км. Подъем карбонатитовых диапиров к границе литосферы, где процесс переноса расплавов может меняться на движение по разрывным трещинам или просачивание, вполне подходит для заложения зоны магмогенерации кимберлитов и других щелочных пород, а также является эффективным механизмом образования глубинных алмазов. На основании экспериментов при 3—8 ГПа показано, что первичный состав кимберлитовых расплавов может быть во многих случаях близок к карбонатиту с содержанием SiO_2 не выше 10—15 %.

Остается открытым вопрос массопереноса в нижней мантии, однако и там существуют признаки активности карбонатитовых расплавов, о чем свидетельствуют минеральные включения в сверхглубинных алмазах.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 14. В25.31. 0032), интеграционных проектов СО РАН № 97, 115 и 59П (2012—2014), гранта РФФИ 12-05-01043а.

ЛИТЕРАТУРА

Агашев А.М., Орихаши Ю., Ватанабе Т., Похиленко Н.П., Серенко В.П. Изотопно-геохимическая характеристика кимберлитов Сибирской платформы в связи с проблемой их происхождения // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (1), с. 90—99.

Кадик А.А. Фракционирование летучих компонентов при плавлении верхней мантии // Геология и геофизика, 1986 (7), с. 70—73.

Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Н.П. Окислительно-восстановительные условия формирования алмазоносных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Геохимия, 1989, т. 27, с. 1120—1136.

Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П., Флоровская В.Н., Боткунов А.И., Скворцова В.Л. Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // Докл. Академии наук СССР, 1982, т. 267, с. 1458—1461.

Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии C—O—H—флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 613—635.

Литасов К.Д., Шарьгин 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.

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит— H_2O — CO_2 и эклогит— H_2O — CO_2 при давлениях 3—27 ГПа // ДАН, 2011, т. 437, № 5 с. 669—674.

Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1530—1546.

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.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Д.Д., Шимизу Н. Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (1), с. 71—84.

Похиленко Л.Н., Федоров И.И., Похиленко Н.П., Томиленко А.А. Флюидный режим формирования мантийных пород по данным хроматографического анализа и термодинамическим расчетам // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (4), с. 67—70.

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

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. Академии наук СССР, 1969, т. 189, № 1, с. 162—165.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.И., Усова Л.В. Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 358—370.

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.

Сокол А.Г., Крук А.Н. Условия генерации кимберлитовых магм: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 316—336.

Томиленко А.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // ДАН, 2001, т. 378, с. 802—805.

Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // ДАН, 2009, т. 426, с. 533—536.

Тычков Н.С., Агашев А.М., Малыгина Е.В., Похиленко Н.П. Термальные возмущения в литосферной мантии на примере *P-T* условий равновесия ксенолитов из трубки Удачная // ДАН, 2014, т. 454, № 3, с. 328—333.

Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Э., Похиленко Н.П. Экспериментальное исследование неизмененного кимберлита трубки Удачная (группа I) при 3,0—6,5 ГПа и 900—1500 °C // ДАН, 2013, т. 448, № 4, с. 452—457.

Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при *P-T* параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 149—187.

Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (4), с. 533—544.

Agashev A.M., Pokhilenko N.P., McDonald J.A., Takazawa E., Vavilov M.A., Sobolev N.V., Watanabe T. A unique kimberlite-carbonatite primary association in the Snap Lake dyke system, Slave Craton: evidence from geochemical and isotopic studies. A tale of two cratons: The Slave-Kaapvaal Workshop, Merrickville, Ontario, Canada, 2001a, p. 46—48.

Agashev A.M., Watanabe T., Budaev D.A., Pokhilenko N.P., Fomin A.S., Maehara K., Maeda J. Geochemistry of kimberlites from the Nakyn field, Siberia: Evidence for unique source composition // Geology, 2001b, v. 29, p. 267—270.

Agashev A., Pokhilenko N., Takazawa E., McDonald J., Vavilov M., Watanabe T., Sobolev N. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada // Chem. Geol., 2008, v. 255, p. 317—328.

Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya // Lithos, 2013, v. 160—161, p. 201—215.

Beard A., Downes H., Hegner E., Sablukov S. Geochemistry and mineralogy of kimberlites from the Arkhangelsk Region, NW Russia: evidence for transitional kimberlite magma types // Lithos, 2000, v. 51, p. 47—73.

Becker M., Le Roex A.P. Geochemistry of South African on- and off-craton, Group I and Group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution // J. Petrol., 2006, v. 47, p. 673—703.

Belonoshko A.B., Saxena S.K. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v. 56, p. 3611—3626.

- Bolfan-Casanova N.** Water in the Earth's mantle // *Miner. Mag.*, 2005, v. 69, p. 229—257.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C.** Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 1905, doi: 1910.1029/2003gl017182.
- Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Mertzman S.A., Sobolev N.V., Finger L.W.** Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths // *Contr. Miner. Petrol.*, 1997, v. 128, p. 228—246.
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F.** Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, p. 1—9.
- Canil D.** Mildly incompatible elements in peridotites and the origins of mantle lithosphere // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 375—393.
- Canil D., Wei K.** Constraints on the origin of mantle-derived low Ca garnets // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 109, p. 421—430.
- Cartigny P.** Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements*, 2005, v. 1, p. 79—84.
- Cloetingh S., Burov E., Francois T.** Thermo-mechanical controls on intra-plate deformation and the role of plume—folding interactions in continental topography // *Gond. Res.*, 2013, v. 24, p. 815—837.
- Coltorti M., Bonadiman C., Hinton R., Siena F., Upton B.** Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean // *J. Petrol.*, 1999, v. 40, p. 133—165.
- Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R.W.** Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 157, p. 491—504.
- d'Acremont E., Leroy S., Burov E.B.** Numerical modelling of a mantle plume: the plume head—lithosphere interaction in the formation of an oceanic large igneous province // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 206, p. 379—396.
- Dalton J.A., Presnall D.C.** Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂ from 3 to 7 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 131, p. 123—135.
- Dasgupta R.** Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 183—229.
- 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., 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.
- Dasgupta R., Mallik A., Tsuno K., Withers A.C., Hirth G., Hirschmann M.M.** Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle // *Nature*, 2013, v. 493, p. 211—215.
- Dawson J.B.** The kimberlite—carbonatite relationship // Ed. P.R.J. Naidu, Papers and proceedings of the 4th general meetings, Intl. Mineral. Assoc., IMA Volume // *Miner. Soc. India*, 1966, p. 1—4.
- Day H.W.** A revised diamond—graphite transition curve // *Amer. Miner.*, 2012, v. 97, p. 52—62.
- Foley S.F.** Vein plus wall rock melting mechanism in lithosphere and the origin of potassic magmas // *Lithos*, 1992, v. 28, p. 435—453.
- Foley S.F.** Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere // *Nature Geosci.*, 2008, № 1, p. 503—510.
- Foley S.F.** A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 1363—1391.
- Foley S.F., Yaxley G.M., Rosenthal A., Buhre S., Kiseeva E.S., Rapp R.P., Jacob D.E.** The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 274—283.
- Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 389—420.
- Garanin V., Biller A.Y., Skvortsova V., Bovkun A., Bondarenko G.** Polyphase hydrocarbon inclusions in garnet from the Mir diamondiferous pipe // *Moscow University Geol. Bull.*, 2011, v. 66, p. 116—125.
- Gavryushkin P.N., Bakakin V.V., Bolotina N.B., Shatskiy A.F., Seryotkin Y.V., Litasov K.D.** Synthesis and crystal structure of new carbonate Ca₃Na₂(CO₃)₄ homeotypic with orthoborates M₃Ln₂(BO₃)₄ (M = Ca, Sr, and Ba) // *Cryst. Growth Des.*, 2014, v. 14, p. 4610—4616.
- Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H.** Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 17—28.

Ghosh S., Litasov K., Ohtani E. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 2014, v. 167, p. 1—23.

Goncharov A., Ionov D., Doucet L., Pokhilenko L. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 357, p. 99—110.

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

Griffin W., O'Reilly S., Abe N., Aulbach S., Davies R., Pearson N., Doyle B., Kivi K. The origin and evolution of Archean lithospheric mantle // *Precam. Res.*, 2003, v. 127, p. 19—41.

Haggerty S.E. Superkimberlites: A geodynamic diamond window to the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, v. 122, p. 57—69.

Hammouda T., Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // *Geol.*, 2000, v. 28, p. 283—285.

Harte B., Richardson S. Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland // *Gondwana Res.*, 2012, v. 21, p. 236—245.

Howarth G.H., Barry P.H., Pernet-Fisher J.F., Baziotis I.P., Pokhilenko N.P., Pokhilenko L.N., Bodnar R.J., Taylor L.A., Agashev A.M. Superplume metasomatism: Evidence from Siberian mantle xenoliths // *Lithos*, 2014, v. 184—185, p. 209—224.

Ionov D.A., Doucet L.S., Ashchepkov I.V. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: New constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite // *J. Petrol.*, 2010, v. 51, p. 2177—2210.

Jones J.H., Walker D., Pickett D.A., Murrell M.T., Beattie P. Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 1307—1320.

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Golovin A.V., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Can pyroxenes be liquidus minerals in the kimberlite magma? // *Lithos*, 2009a, v. 112, p. 213—222.

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*, 2009b, v. 112, p. 334—346.

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 // *Canad. Miner.*, 2013, v. 51, p. 669—688.

Kiseeva E.S., Yaxley G.M., Hermann J., Litasov K.D., Rosenthal A., Kamenetsky V.S. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5—5.5 GPa: Implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle // *J. Petrol.*, 2012, v. 53, p. 727—759.

Kiseeva E.S., Litasov K.D., Yaxley G.M., Ohtani E., Kamenetsky V.S. Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9—21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle // *J. Petrol.*, 2013, v. 54, p. 1555—1583.

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

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

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

Kohlstedt D.L., Holtzman B.K. Shearing melt out of the Earth: An experimentalist's perspective on the influence of deformation on melt extraction // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2009, v. 37, p. 561—593.

Litasov K.D., Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—Na₂O—CO₂ to the lower mantle depths // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 177, p. 46—58.

Litasov K., Ohtani E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—Na₂O—CO₂ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 295, p. 115—126.

Litasov K., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. Water solubility in Mg-perovskites, and water storage capacity in the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 211, p. 189—203.

Litasov K.D., Goncharov A.F., Hemley R.J. Crossover from melting to dissociation of CO₂ under pressure: Implications for the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 309, p. 318—323.

Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. Earth's mantle melting in the presence of C-O-H-bearing fluid / Ed. S. Karato // *Phys. Chem. Deep Earth*. 2013a, p. 38—65.

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

Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in peridotite and eclogite systems with reduced COH fluid at 3—16 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 391, p. 87—99.

Liu Y., Taylor L.A., Sarbadhikari A.B., Valley J.W., Ushikubo T., Spicuzza M.J., Kita N., Ketcham R.A., Carlson W., Shatsky V. Metasomatic origin of diamonds in the world's largest diamondiferous eclogite // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 1014—1024.

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 // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20 (3), p. 317—331.

Maas R., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Sobolev N.V. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Geology*, 2005, v. 33, p. 549—552.

Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link // *Geology*, 2007, v. 35, p. 339—342.

Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*. Red Roof Design, Cape Town, 1999, p. 584—604.

Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, 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., 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.

Pearson D., Shirey S., Carlson R., Boyd F.R., Pokhilenko N., Shimizu N. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995a, v. 59, p. 959—977.

Pearson D., Snyder G., Shirey S., Taylor L., Carlson R., Sobolev N. Archaean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archaean tectonics // *Nature*, 1995b, v. 374, p. 711—713.

Pearson D., Canil D., Shirey S. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds // *Treatise on Geochemistry*, 2003, v. 2, p. 171—275.

Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P., Fedorov I.I., Tomilenko A.A., Usova L.V., Fomina L.N. Fluid regime peculiarities of the lithosphere mantle of the Siberian platform / Ed. N.V. Vladykin. Deep-seated magmatism, its sources and plumes // *Proceedings of VIII International Workshop*. Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 2008, p. 122—136.

Pokhilenko L.N., Malkovets V.G., Agashev A.M., Griffin W. The geochemical features of the garnets from peridotites of Udachnaya pipe (Yakutia) // *The 22nd Goldschmidt Conference*, Earth and Evolution, Montreal, Canada, 2012.

Pokhilenko L.N., Mal'kovets V.G., Kuz'min D.V., Pokhilenko N.P. New data on the mineralogy of megacrystalline pyrope peridotite from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberian Craton, Yakutian diamondiferous province // *Dok. Earth Sci.*, 2014, v. 454, p. 179—184.

Pokhilenko N. Polymict breccia xenoliths: Evidence for the complex character of kimberlite formation // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 934—941.

Pokhilenko N., Sobolev N., Kuligin S., Shimizu N. Peculiarities of distribution of pyroxenite paragenesis garnets in Yakutian kimberlites and some aspects of the evolution of the Siberian craton lithospheric mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*. Red Roof Design, Cape Town, 1999, p. 689—698.

Pokhilenko N., Sobolev N., Reutsky V., Hall A., Taylor L. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 57—67.

Rege S., Griffin W., Kurat G., Jackson S., Pearson N., O'Reilly S.Y. Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallisation of diamond from kimberlite—carbonatite melts // *Lithos*, 2008, v. 106, p. 39—54.

- Rege S., Griffin W.L., Pearson N.J., Araujo D., Zedgenizov D., O'Reilly S.Y.** Trace-element patterns of fibrous and monocrystalline diamonds: Insights into mantle fluids // *Lithos*, 2010, v. 118, p. 313—337.
- Rohrbach A., Schmidt M.W.** Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—212.
- Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P.** 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 melt and implication to mantle plumes // *Gondwana Res.*, 2015, v. 27, 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.*, 2009, v. 94, p. 1130—1136.
- 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.*, 2013a, v. 225, p. 1—11.
- 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.*, 2013b, v. 98, p. 2164—2171.
- Shchukina E., Agashev A., Golovin N., Pokhilenko N.** Evidence of mantle metasomatism in garnet peridotites from V. Grib kimberlite pipe (Arkhangelsk region, Russia), EGU General Assembly Conference Abstracts, 2013, p. 9456.
- Shimizu N., Pokhilenko N., Boyd F., Pearson D.** Trace element characteristics of garnet dunites/harzburgites, host rocks for Siberian peridotitic diamonds // *Proceedings of the VIIth International Kimberlite Conference, Red Roof Design. Cape Town, 1999*, p. 773—782.
- Shirey S.B., Richardson S.H.** Start of the Wilson cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle // *Science*, 2011, v. 333, p. 434—436.
- 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, v. 75, p. 355—421.
- Simon N.S., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D.G., Carlson R.W.** The origin of garnet and clinopyroxene in «depleted» Kaapvaal peridotites // *Lithos*, 2003, v. 71, p. 289—322.
- Simon N.S., Carlson R.W., Pearson D.G., Davies G.R.** The origin and evolution of the Kaapvaal cratonic lithospheric mantle // *J. Petrol.*, 2007, v. 48, p. 589—625.
- Sobolev N., Lavrent'ev Y.G., Pokhilenko N., Usova L.** Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses // *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, v. 40, p. 39—52.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Yefimova E.S., Seryotkin Y.V., Floss K., Taylor L.A.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from Yakutian kimberlites: a comparative study // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 225—242.
- 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., Palyanova G.A., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N.** Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 5820—5834.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D., Polovinka M.P.** Effect of oxygen fugacity on the H_2O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 4793—4806.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N.** Partitioning of H_2O between olivine and carbonate—silicate melts at 6.3 GPa and 1400 °C: Implications for kimberlite formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013a, v. 383, p. 58—67.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kruk A.N., Sobolev N.V.** Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3—7.5 GPa: Implications for the role of H_2O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013b, v. 101, p. 133—155.
- Stachel T., Harris J.** The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, p. 5—32.
- Stagno V., Frost D.J.** Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 300, p. 72—84.
- Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost D.J.** The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior // *Nature*, 2013, v. 493, p. 84—88.

- Sumino H., Kaneoka I., Matsufuji K., Sobolev A.V.** Deep mantle origin of kimberlite magmas revealed by neon isotopes // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, L16318 <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL027144>.
- Sweeney R.J.** Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, v. 128, p. 259—270.
- Tachibana Y., Kaneoka I., Gaffney A., Upton B.** Ocean-island basalt-like source of kimberlite magmas from West Greenland revealed by high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios // *Geology*, 2006, v. 34, p. 273—276.
- Tappe S., Steinfeld A., Heaman L.M., Simonetti A.** The newly discovered Jurassic Tikiusaaq carbonatite-aillikite occurrence, West Greenland, and some remarks on carbonatite—kimberlite relationships // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 385—399.
- Taylor W.R., Green D.H.** Measurement of reduced peridotite C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle // *Nature*, 1988, v. 332, p. 349—352.
- Torsvik T.H., Burke K., Steinberger B., Webb S.J., Ashwal L.D.** Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary // *Nature*, 2010, v. 466, p. 352—355.
- 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.
- Veksler I., Petibon C., Jenner G., Dorfman A., Dingwell D.** Trace element partitioning in immiscible silicate—carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 2095—2104.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L.** Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, v. 454, p. 622—630.
- Walter M., Kohn S., Araujo D., Bulanova G., Smith C., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.** Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*, 2011, v. 334, p. 54—57.
- Weinberg R.F., Podladchikov Y.** Diapiric ascent of magmas through power law crust and mantle // *J. Geophys. Res. Solid Earth (1978—2012)*, 1994, v. 99, p. 9543—9559.
- Woodland A.B., Koch M.** Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 295—310.
- Yaxley G.M., Berry A.J., Kamenetsky V.S., Woodland A.B., Golovin A.V.** An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton — Fe K-edge XANES determinations of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite // *Lithos*, 2012, v. 140, p. 142—151.
- Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S.** Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // *Chem. Geol.*, 2007, v. 240, p. 151—162.
- Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S.** Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, p. 547—550.
- Zhang C., Duan Z.H.** A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 2089—2102.

*Поступила в редакцию
10 июля 2014 г.*