

УДК 544.013

СИСТЕМА NaCl—CaCO₃—MgCO₃ ПРИ 3 ГПа: ПРИМЕНЕНИЕ К МАНТИЙНЫМ СОЛИДУСАМ

А.Ф. Шацкий¹, И.В. Подбородников², А.В. Арефьев¹, К.Д. Литасов²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, Косыгина, 19, Россия

² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
108840, Троицк, Калужское шоссе, стр. 14, Россия

Щелочные хлориды являются важным компонентом карбонатитовых включений в магматических минералах кимберлитов и лампроитов, мантийных ксенолитах из кимберлитов, а также в алмазах из кимберлитов и россыпей по всему миру. Это указывает на участие щелочных хлоридов наряду с карбонатами в процессах плавления мантийного вещества, что обуславливает актуальность изучения хлорид-карбонатных систем при мантийных давлениях. В данной работе мы исследовали фазовые взаимоотношения в системе NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3 ГПа в интервале 800–1300 °С с использованием многопуансонного пресса. В результате было установлено, что системы NaCl—CaCO₃ и NaCl—MgCO₃ имеют эвтектический тип диаграмм. Эвтектика галит-кальцит расположена при Na₂# = 36 и 1050 °С, а эвтектика галит-магнезит — при Na₂# = 77 и 1190 °С, где Na₂# = 2NaCl/(2NaCl + CaCO₃ + MgCO₃) × 100 мол. %. Субсолидусные ассоциации в тройной системе NaCl—CaCO₃—MgCO₃ представлены галитом и Ca-Mg карбонатами. Чуть ниже плавления, около 950 °С, в системе устойчивы две субсолидусные ассоциации галит + магнезит + доломит и галит + твердый раствор доломит-кальцит. Минимум на поверхности ликвидуса/солидуса соответствует эвтектике галит—Ca_{0.84}Mg_{0.16}CO₃ доломит, расположенной около 1000 °С и имеющей состав Na₂#/Ca# = 34/84, где Ca# = Ca/(Ca + Mg) × 100 мол. %. Плавление составов с Ca# ≤ 73 контролируется тройной перитектикой: галит + доломит = магнезит + жидкость, имеющей состав Na₂#/Ca# = 31/73 и расположенной при 1050 °С. Согласно полученным данным, можно предположить, что при 3 ГПа солидусы NaCl-содержащего карбонатизированного перидотита и эклогита контролируются перитектической реакцией: галит + доломит = магнезит + расплав, расположенной около 1050 °С. Плавление сопровождается образованием хлорид-карбонатного расплава, содержащего (мас. %): 35 NaCl, 56 CaCO₃ и 9 MgCO₃.

Хлорид, карбонат, NaCl, плавление, T-X диаграмма, эксперимент, мантия Земли

THE NaCl—CaCO₃—MgCO₃ SYSTEM AT 3 GPa: IMPLICATIONS FOR MANTLE SOLIDI

A.F. Shatskiy, I.V. Podborodnikov, A.V. Arefiev, K.D. Litasov

Alkaline chlorides are important constituents of carbonatitic inclusions in magmatic minerals from kimberlites and lamproites, mantle xenoliths from kimberlites, and diamonds from kimberlites and placers around the world. This indicates the participation of alkali chlorides, along with carbonates, in the processes of melting of mantle rocks, which makes it important to study chloride-carbonate systems at mantle pressures. In this work, we studied the phase relations in the NaCl—CaCO₃—MgCO₃ system at 3 GPa in the range of 800–1300 °C using a multianvil press. It has been found that the NaCl—CaCO₃ and NaCl—MgCO₃ binaries have the eutectic type of T-X diagram. The halite-calcite eutectic is situated at 1050 °C and Na₂# = 36, while the halite-magnesite eutectic is located at 1190 °C and Na₂# = 77, where Na₂# = 2NaCl/(2NaCl + CaCO₃ + MgCO₃) · 100 mol.%. In the NaCl—CaCO₃—MgCO₃ ternary, subsolidus assemblages are represented by halite and calcium-magnesium carbonates. Just below solidus, two assemblages are stable: halite + magnesite + dolomite and halite + dolomite-calcite solid solution. The minimum on the liquidus/solidus surface corresponds to the halite—Ca_{0.84}Mg_{0.16}CO₃ dolomite eutectic, located at about 1000 °C with Na₂#/Ca# = 34/84, where Ca# = Ca/(Ca + Mg) · 100 mol.%. At Ca# ≤ 73, the melting is controlled by the halite + dolomite = magnesite + liquid ternary peritectic, located at 1050 °C with Na₂#/Ca# = 31/73. According to the data obtained, it can be assumed that at 3 GPa the solidi of NaCl-bearing carbonated peridotite and eclogite are controlled by the peritectic reaction halite + dolomite = magnesite + liquid, located at about 1050 °C. The melting is accompanied by the formation of a chloride-carbonate melt containing (wt.%): NaCl (35), CaCO₃ (56), and MgCO₃ (9).

Chloride, carbonate, NaCl, melting, T-X diagram, multianvil experiment, Earth's mantle

ВВЕДЕНИЕ

Щелочные хлориды и карбонаты составляют основу расплавных включений в магматических минералах кимберлитов [Головин и др., 2003, 2007; Kamenetsky et al., 2004, 2009; Abersteiner et al., 2017; Потапов и др., 2022] и лампроитов [Abersteiner et al., 2022], мантийных ксенолитов из кимберлитов [Giuliani et al., 2012; Golovin et al., 2018, 2020; Шарыгин и др., 2021; Sharygin et al., 2021], а также алмазов из кимберлитов и россыпей по всему миру [Navon et al., 1988; Izraeli et al., 2001, 2004; Klein-BenDavid et al., 2007; Kaminsky et al., 2009, 2013; Kopylova et al., 2010; Weiss et al., 2015; Jablon, Navon, 2016; Zedgenizov et al., 2018; Logvinova et al., 2019; Weiss et al., 2022]. Экспериментально установлено, что щелочно-карбонатные, хлоридно-карбонатные и хлоридные расплавы обеспечивают рост и нуклеацию алмаза при давлениях, соответствующих глубинам 180—250 км [Kanda et al., 1990; Литвин и др., 1997; Wang, Kanda, 1998; Pal'yanov et al., 1999, 2002, 2007; Шацкий et al., 2002; Литвин, 2003; Spivak, Litvin, 2004; Tomlinson et al., 2004; Palyanov, Sokol, 2009; Бобров, Литвин, 2009]. Детальное изучение хлорид-карбонатной минерализации основной массы кимберлита тр. Удачная-Восточная привело к предположению о щелочном хлорид-карбонатном составе жидкой составляющей кимберлитовой магмы [Kamenetsky et al., 2004, 2014]. Несмотря на присутствие в кимберлите тр. Удачная-Восточная ксенолитов эвапоритов осадочного чехла [Гришина и др., 2014; Kopylova et al., 2016], мантийное происхождение щелочной карбонатно-хлоридной составляющей этих кимберлитов подтверждено изотопными данными [Maas et al., 2005]. Присутствие аналогичных включений в минералах кимберлитов Канады, Гренландии [Kamenetsky et al., 2009], Южной Африки [Abersteiner et al., 2017; Sharygin et al., 2021] и лампроитов Австралии [Abersteiner et al., 2022], где отсутствуют ксенолиты эвапоритов, подтверждает мантийное происхождение щелочной карбонат-хлоридной минерализации. В своем обзоре состава расплавных включений в минералах кимберлитов А.В. Головин, В.С. Каменецкий [2023] отмечают схожую минералогию включений и состав, варьирующий в пределах 30—85 об. % карбонатов, 2—55 об. % хлоридов (галит/сильвин) и 0—18 об. % силикатов. В целом состав включений описывается системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{Cl}$ [Головин, Каменецкий, 2023]. Присутствие подобных расплавов в виде сингенетических включений в природных алмазах также указывает на их мантийное происхождение.

В этой связи представляет интерес исследовать фазовые взаимоотношения в щелочных хлорид-карбонатных системах. Ранее ряд экспериментальных работ был посвящен изучению фазовых взаимоотношений, в частности жидкостной несмешиваемости, в сложных системах хлорид калия—карбонат—силикат— H_2O при давлениях ≥ 5 ГПа [Safonov et al., 2007, 2009; Бутвина и др., 2009; Сафонов и др., 2009; Литасов и др., 2010; Litasov et al., 2010], а также в трехкомпонентных системах $\text{KCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ и $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ при 6 ГПа [Podborodnikov et al., 2022; Shatskiy et al., 2022b, 2023b]. Находки богатых карбонатами и хлоридами включений в минералах ксенолитов, вынесенных с меньших глубин [Giuliani et al., 2012; Kawamoto et al., 2013; Kumagai et al., 2014], побуждают к исследованию хлоридно-карбонатных модельных систем при более низких давлениях. В связи с этим недавно нами исследована система $\text{KCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ при 3 ГПа [Shatskiy et al., 2023a].

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию фазовых взаимоотношений в системе $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ при 3 ГПа.

МЕТОДИКА

Эксперименты проведены с использованием многопуансонного гидравлического пресса конструкции Осуги [Osugi et al., 1964], оснащенного внутренней ступенью из восьми пуансонов из карбида вольфрама марки «Fujilloy TN-05» (Fuji Die Co., Ltd., Tokyo, Japan), изготовленных в форме кубов с ребром 26 мм и треугольными рабочими площадками с ребром 12 мм. Ячейки высокого давления вытачивали из полуспеченной керамики на основе ZrO_2 марки OZ-8C (MinoYogyo Co., Ltd., Nagoya, Japan) [Shatskiy et al., 2010]. Ячейки имели форму октаэдра с ребром 20.5 мм с усеченными вершинами и ребрами. Массивную поддержку пуансонов осуществляли, используя деформируемые уплотнения (прокладки) из технического пирофиллита толщиной и шириной 4 мм. Прокладки фиксировали у краев рабочих площадок применяя рисовый клей. Нагрев в ячейке осуществляли с помощью графитового нагревателя диаметром 4.0/4.5 мм и высотой 11 мм. Температуру поддерживали постоянной в режиме контроля по термопаре. Отклонения от заданного значения не превышали 2 °С. В качестве термопары использовали W 3 % Re 97 %/W 25 % Re 75 % проволоку диаметром 0.1 мм. Сочленение термопарных проволок (термопарные проволоки не сваривали, а соединяли петлей) размещали в центре нагревателя. Холодные концы термопары выводили через отверстия в нагревателе, ячейке и прокладках в зазоры между пуансонами наружу. Термопару изолировали от нагревателя трубками из Al_2O_3 диаметром 0.6/0.3 мм и длиной 3.5 мм. Для предотвращения обрыва тонкой термопарной проволоки снаружи нагревателя применяли термопарную проволоку диаметром 0.3 мм. Стартовые смеси загружали в глухие цилиндрические отверстия диаметром 0.9 мм в графитовых кассетах (капсулах). Каждая кассета имела

диаметр 3.5 мм и содержала 4 отверстия. Всего в ячейку загружали 4 кассеты. Кассеты изолировали от нагревателя втулками из талька, отожженного при 1000 °С в течение 1 ч. Каждое отверстие затыкали графитовой крышкой толщиной 0.3 мм и перекрывали всю кассету большой крышкой толщиной 0.3 мм.

Калибровку по давлению проводили ранее при комнатной и высокой температуре с использованием известных фазовых переходов [Shatskiy et al., 2018]. Изменение давления с увеличением температуры проверяли в *in situ* экспериментах с помощью синхротронного излучения и непрерывного измерения давления с использованием уравнений состояния реперных веществ Au и MgO [Shatskiy et al., 2013]. Неоднородность температурного поля в рабочем объеме с образцами исследовали в работах [Shatskiy et al., 2013, 2018]. Точность измерения температуры и давления оценивается на уровне ± 12 °С и ± 0.1 ГПа.

После экспериментов кассеты с образцами разрезали с использованием низкоскоростной алмазной пилы, заливали эпоксидной смолой, стачивали на наждачной бумаге и приполировывали на алмазной пасте. Стачивание и полировку производили в масле. Затем поверхность образцов очищали бензином и напыляли углеродом. Готовые образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd). Методика пробоподготовки и последующего анализа приведена в наших предыдущих работах [Shatskiy et al., 2018, 2022b, 2023b; Arefiev et al., 2019].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовые взаимоотношения. Условия экспериментов (температура и длительность), стартовые составы и составы полученных фаз приведены в таблицах 1—9 и представлены графически на изотермических разрезах T - X диаграммы $2\text{NaCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ (рис. 1). Для удобства сопоставления полученных результатов с карбонатными системами, например, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$, здесь и далее для отображения концентрации натрия используем соотношение $\text{Na}2\# = 2\text{NaCl}/(2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$.

При 800 °С (опыт D290, 174 ч) в системе устойчивы галит, магнезит, арагонит, а также два промежуточных соединения доломит и кальциевый доломит (см. табл. 1). Последние разделяют систему на три трехфазных поля: $\text{Hl} + \text{Dol}(50) + \text{Mgs}$, $\text{Hl} + \text{Dol}(50) + \text{Ca-Dol}(75)$ и $\text{Hl} + \text{Ca-Dol}(80) + \text{Arg}$ (см. рис. 1, а)¹.

С увеличением температуры до 900 °С (опыт D289, 38 ч) область ограниченного твердого раствора доломит-кальцит расширяется до интервала $\text{Ca}\# = 70-97$ [Shatskiy et al., 2018]. Это расширяет двухфазное поле $\text{Hl} + \text{Dol-Cal}$ за счет сужения трехфазного поля $\text{Hl} + \text{Mg-Cal} + \text{Arg}$, а также незначительного сужения трехфазного поля $\text{Hl} + \text{Dol}(50) + \text{Ca-Dol}(70)$ (см. рис. 1, б). При этом состав фаз и, соответственно, границы трехфазного поля $\text{Hl} + \text{Dol}(50) + \text{Mgs}$ остаются неизменными (см. рис. 1, б; табл. 2).

Начало плавления в системе зафиксировано при 1000 °С (опыт D291, 49 ч) в образцах с $\text{Ca}\# = 70-96$ (см. рис. 1, в, табл. 3). $\text{Na}2\#$ расплава варьирует от 31 до 36, а $\text{Ca}\#$ от 74 до 93 (см. рис. 1, в, табл. 3). Узкая область расплава, вытянутая вдоль котектики $\text{Hl}-\text{Dol-Cal}$, ограничена двумя двухфазными полями — $\text{Hl} + \text{L}$ и $\text{Dol-Cal} + \text{L}$ и двумя трехфазными полями — $\text{Hl} + \text{Dol}(52) + \text{L}(32/76)$ и $\text{Hl} + \text{Mg-Cal}(97) + \text{L}(34/92)$ (см. рис. 1, в), где значения в скобках ($\text{Ca}\#$) и ($\text{Na}2\#/\text{Ca}\#$). Поля, содержащие расплав, ограничены субсолидусными ассоциациями: двухфазным полем $\text{Hl} + \text{Mg-Cal}$ с кальциевой стороны ($\text{Ca}\# > 97$) и двухфазным полем $\text{Hl} + \text{Dol}$ с магнезиальной стороны ($\text{Ca}\# = 49-62$) (см. рис. 1, в). В интервале $\text{Ca}\# = 6-49$ система представлена трехфазным полем $\text{Hl} + \text{Mgs}(6) + \text{Dol}(49)$, а при $\text{Ca}\# < 6$ — двухфазным полем $\text{Hl} + \text{Mgs}$ (см. рис. 1, в).

Мы также установили, что КР-спектры CaCO_3 из экспериментов при 800 и 900 °С характеризуются наличием полос при 114, 154, 181, 207, 249, 261, 703, 707, 718, 855, 1087, 1463 и 1577 cm^{-1} , соответствующих арагониту, а при 1000—1300 °С — 156, 283, 714, 1088, 1437 и 1750 cm^{-1} , соответствующих кальциту. Эти данные согласуются с положением фазового перехода арагонит—кальцит, установленного при 962 °С в закалочных опытах при 3 ГПа [Podborodnikov et al., 2018; Arefiev et al., 2019].

С увеличением температуры до 1100 °С (опыт D293, 46 ч) монофазное поле расплава расширяется (см. рис. 1, з), захватывая бинарную систему $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ (рис. 2, см. табл. 4). В магнезиальной части системы также происходит плавление. Субсолидусные ассоциации $\text{Hl} + \text{Dol}$ и $\text{Hl} + \text{Mgs} + \text{Dol}$ сменяются двумя трехфазными полями, $\text{Mgs}(8) + \text{Dol}(50) + \text{L}(29/69)$ и $\text{Hl} + \text{Mgs}(4) + \text{L}(62/43)$ и разделяющим их двухфазным полем $\text{Mgs} + \text{L}$ (см. рис. 1, з). Как можно увидеть, состав расплава, образующегося в ре-

¹ Arg — арагонит, Cal — кальцит, Ca-Dol — кальциевый доломит, Cal-Dol — твердый раствор кальцит-доломит, Cal-V — кальцит-V ($R\bar{3}m$), Cal-Vb — кальцит-Vb ($P2_1/m$), Spr — клинопироксен, Di — диопсид, Dol — доломит, En — энстатит, F — CO_2 флюид, Fo — форстерит, Hl — галит, Jd — жадент, Mag — магнезит, Mg-Cal — магнезиальный кальцит, L — жидкость, $\text{Ca}\# = \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg}) \times 100$ мол. %, $\text{Na}2\# = 2\text{NaCl}/(2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) \times 100$ мол. %, $\text{Cl}2\# = \text{Cl}_2/(\text{Cl}_2 + \text{CO}_2) \times 100$ мол. %, HT — высокая температура, LT — низкая температура. Значение в скобках после символов Ca-Mg карбонатов или их расплава — это $\text{Ca}\#$. Число в скобках после символа расплава NaCl-MgCO_3 или NaCl-CaCO_3 , L(20), соответствует $\text{Na}2\# = 20$. Значение в скобках после символов расплава $\text{NaCl-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, L(20/30), соответствует $\text{Na}2\#/\text{Ca}\# = 20/30$.

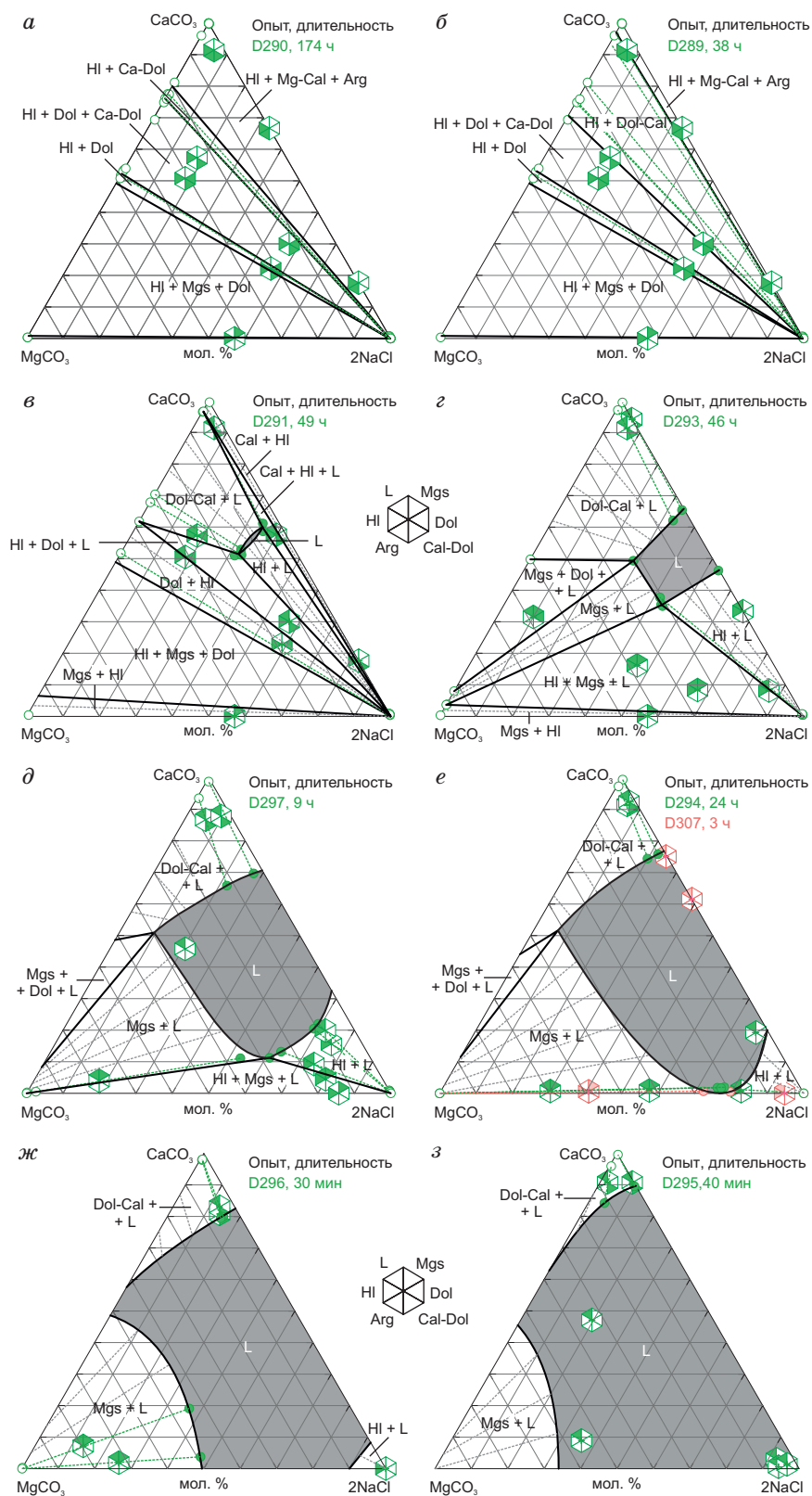


Рис. 1. Изотермические сечения T - X диаграммы NaCl — MgCO_3 — CaCO_3 при 3 ГПа и 800 (а), 900 (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г), 1150 °С (д), 1200 (е), 1250 (ж) и 1300 °С (з).

Изотермические разрезы при 1200 и 1300 °С построены на основе фазовых соотношений в соответствующих бинарных системах.

Таблица 1. Фазовые составы (мол. %) в опыте D290 при 800 °С и 174 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na2O	Cl2	CO2
3-1	Вал	18	70	18	—	12.3	28.6	9.10	9.10	40.9
	Нl	100	—	100	4	н.п.о.	н.п.о.	50.5	49.5	н.п.о.
	Dol	—	53	—	2	23.3	26.7	н.п.о.	0.09	49.9
	Ca-Dol	—	76	—	4	12.0	38.0	»	0.23	49.8
3-2	Вал	82	100	82	—	—	8.80	41.2	41.2	8.80
	Нl	100(0)	—	100(0)	7	н.п.о.	н.п.о.	50.4(1)	49.6(1)	—
	Arg	—	100	—	9	»	49.9(2)	0.14(20)	0.51(49)	49.5(5)
3-3	Вал	18	62	18	—	15.5	25.4	9.10	9.10	40.9
	Нl	100(0)	—	100(0)	6	н.п.о.	0.11(6)	50.3(4)	49.6(4)	—
	Dol	—	52(2)	—	5	24.1(1.21)	25.9(1.2)	н.п.о.	0.07(1)	49.9(0)
	Ca-Dol	—	78	—	2	11.2	38.8	»	н.п.о.	50.0
3-4	Вал	6	97	6	—	1.41	45.7	2.90	2.90	47.1
	Нl	99	100	100	2	н.п.о.	0.41	52.3	49.3	—
	Ca-Dol	—	78	2	3	11.1	38.7	0.23	1.14	48.9
	Arg	—	100(0)	—	5	н.п.о.	50.0(0)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
4-1	Вал	57	70	57	—	6.44	15.0	28.6	28.6	21.5
	Нl	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.4(2)	49.6(3)	—
	Dol	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	Ca-Dol	—	—	—	+	—	—	—	—	—
4-2	Вал	57	0	57	—	21.4	—	28.6	28.6	21.4
	Нl	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.5(2)	49.5(2)	—
	Mgs	—	0	—	6	49.8(1)	0.15(3)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(4)
4-3	Вал	33	100	33	—	—	33.3	16.7	16.7	33.3
	Нl	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.5(1)	49.5(1)	—
	Arg	—	100(0)	—	6	»	50.0(1)	н.п.о.	0.19(14)	49.8(1)
4-4	Вал	56	50	56	—	11.0	11.0	28.0	28.0	22.0
	Нl	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.3(3)	49.7(2)	—
	Dol	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	Ca-Dol	—	—	—	+	—	—	—	—	—

Примечание. Здесь и в таблицах 2—9: Вал — валовой состав образца; Na2# = $100 \times 2\text{NaCl} / (2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$; Ca# = $100 \times \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Mg})$; CO2 = $\text{Ca} + \text{Mg} + 2\text{Na} - \text{Cl}_2$; Cl2# = $100 \times \text{Cl}_2 / (\text{Cl}_2 + \text{CO}_2)$; n — количество микрозондовых анализов; в скобках приведены стандартные отклонения; «—» — неприменимо или нет данных; «+» — фаза присутствует; н.п.о. — ниже предела обнаружения.

зультате плавления магнезиальной части системы, смещен в ее кальциевую часть (см. рис. 1, з). Это указывает на перитектический характер плавления, в результате которого галит реагирует с доломитом с образованием магнезита и хлорид-карбонатного расплава с Ca# > 62 (см. рис. 1, з).

При 1150 °С (опыт D297, 9 ч) область полного плавления становится в пять раз шире (см. рис. 1, д). Ее ограничивают три двухфазных поля, Dol-Cal + L, Mgs + L и Нl + L, разделенных двумя трехфазными полями, Mgs(8) + Dol(49) + L(9/56) и Нl + Mgs + L(61/29) (см. рис. 1, д, табл. 5).

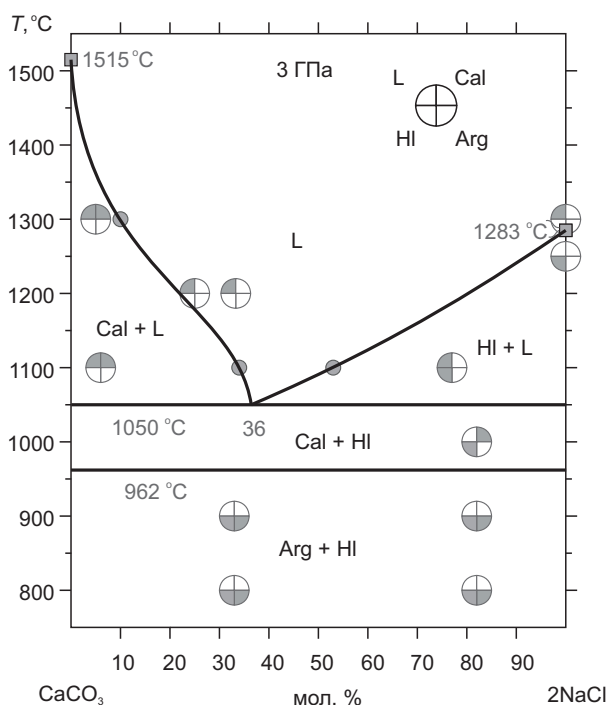
С повышением температуры до 1200 °С (опыт D294, 24 ч и опыт D307, 3 ч) область полного плавления расширяется до системы NaCl—MgCO3 (см. рис. 1, е). В результате трехфазное поле Нl + Mgs + L исчезает (см. рис. 1, е). Область полного плавления ограничена двухфазными полями Dol-Cal + L, Mgs + L и Нl + L, а также граничит с трехфазным полем Mgs(11) + Dol(44) + L(7/56) (см. рис. 1, е; табл. 6). При 1200 °С в бинарной системе NaCl—MgCO3 устойчивы ассоциации Mgs + L(72) и Нl + L(80) (рис. 3, см. табл. 7). Учитывая эти данные и температуры плавления магнезита (1515 °С) [Shatskiy et al., 2018] и галита (1283 °С) [Akella, Kennedy, 1969], эвтектика галит—магнезит расположена около 1190 °С и имеет состав Na2# = 77 (см. рис. 3).

Учитывая температуру плавления NaCl 1283 °С при 3 ГПа [Akella, Kennedy, 1969], положение ликвидусов Cal + L и Mgs + L в бинарных системах CaCO3—MgCO3 [Shatskiy et al., 2018], NaCl—CaCO3 (см. рис. 2) и NaCl—MgCO3 (см. рис. 3), а также данные, полученные нами при 1300 °С (опыт D295, мин) (см. табл. 9), увеличение температуры до 1300 °С сопровождается исчезновением двухфазного поля

Таблица 2.

Фазовые составы (мол. %) в опыте D289 при 900 °C и 38 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na2O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	26	70	26	—	11.1	25.9	13.0	13.0	37.0
	HI	100(0)	—	100(0)	7	н.п.о.	0.25(10)	50.1(3)	49.7(3)	—
	Dol	—	54(2)	—	5	23.0(9)	27.0(9)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	Ca-Dol	—	78(2)	—	6	11.1(1.0)	38.9(1.0)	»	0.10(2)	49.9(0)
3-2	Вал	82	100	82	—	—	8.80	41.2	41.2	8.80
	HI	100(0)	—	100(0)	6	н.п.о.	н.п.о.	50.3(1)	49.6(1)	—
	Arg	—	100	—	8	»	49.9(1)	0.14(10)	0.49(17)	49.5(2)
3-3	Вал	18	62	18	—	15.5	25.4	9.10	9.10	40.9
	HI	100(0)	100(0)	100(0)	6	н.п.о.	0.25(9)	50.1(2)	49.6(2)	—
	Dol	—	53(1)	—	5	23.6(7)	26.5(7)	н.п.о.	н.п.о.	49.9(0)
	Ca-Dol	—	75(3)	—	7	12.4(1.4)	37.4(1.4)	0.15(1)	»	50.0
3-4	Вал	6	97	6	—	1.41	45.7	2.90	2.90	47.1
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	7	н.п.о.	0.35(9)	50.1(1)	49.5(2)	—
	Mg-Cal	—	96	—	2	1.98	48.0	н.п.о.	0.08	49.9
	Arg	—	100(0)	—	5	н.п.о.	50.0(0)	»	0.12(2)	49.9(0)
4-1	Вал	57	70	57	—	6.44	15.0	28.6	28.6	21.5
	HI	100(0)	—	100(0)	8	н.п.о.	н.п.о.	50.4(2)	49.6(3)	—
	Dol	—	54(2)	—	5	22.9(9)	27.0(9)	0.14(0)	0.21(0)	49.8(0)
	Ca-Dol	1(0)	76(1)	1(0)	7	11.8(5)	37.9(5)	0.28(14)	0.40(14)	49.6(1)
4-2	Вал	57	0	57	—	21.4	—	28.6	28.6	21.4
	HI	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.4(2)	49.6(2)	—
	Mgs	—	0	—	5	49.8(1)	0.17(4)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
4-3	Вал	33	100	33	—	—	33.3	16.7	16.7	33.3
	HI	100(0)	100(0)	100(0)	7	н.п.о.	0.20(4)	50.2(2)	49.6(2)	—
	Arg	—	100(0)	—	6	»	49.9(1)	н.п.о.	0.15(12)	49.9(1)
4-4	Вал	56	50	56	—	11.0	11.0	28.0	28.0	22.0
	HI	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.2(2)	49.8(2)	—
	Dol	—	51(4)	—	5	24.4(2.1)	25.4(2.2)	0.17(8)	0.12(4)	49.9(0)
	Ca-Dol	—	70(7)	—	5	15.1(3.3)	34.7(3.5)	0.27(28)	0.44(38)	49.6(4)



HI + L и сужением двухфазных полей Mgs + L и Cal + L (см. рис. 1, ж).

Учитывая фазовые взаимоотношения в системе $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$ [Shatskiy et al., 2018] при 3 ГПа и 1250 °C Dol(43) испытывает инконгруэнтное плавление с образованием Mgs(13) и L(48). Таким образом, увеличение температуры до 1250 °C сопровождается исчезновением трехфазного поля Mgs + Dol + L (см. рис. 1, ж). Согласно нашим данным, при 1250 °C (опыт D296, 30 мин) (см. табл. 8) в системе сохраняются три двухфазных поля, Dol-Cal + L, Mgs + L и NaCl + L, ограничивающих область полного плавления (см. рис. 1, ж).

Рис. 2. T-X диаграмма NaCl—CaCO_3 при 3 ГПа.

Большие кружки обозначают валовой состав образца. Фазовый состав обозначен закрашенными сегментами. Маленькие кружки обозначают состав расплава, измеренный методом энергодисперсионного анализа. Неопределенность в оценке температуры не превышает размера маленьких кружков (≤ 25 °C). Температуры плавления CaCO_3 и NaCl установлены в работах [Shatskiy et al., 2018] и [Pistorius, 1966; Akella, Kennedy, 1969] соответственно.

Таблица 3.

Фазовые составы (мол. %) в опыте D291 при 1000 °С и 49 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na2O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	18	70	18	—	12.3	28.6	9.10	9.10	40.9
	Нl	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.41(10)	49.7(1)	49.9(2)	—
	Dol	—	68(1)	—	14	16.1(7)	33.9(7)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	L	32(1)	78(0)	31(1)	7	7.34(11)	26.4(7)	16.2(7)	15.3(5)	34.7(5)
3-2	Вал	82	100	82	—	—	8.80	41.2	41.2	8.80
	Нl	99(0)	100(0)	100(0)	10	н.п.о.	0.28(5)	49.8(1)	50.0(1)	—
	Arg	0(0)	100(0)	1(0)	5	»	49.8(1)	0.22(5)	0.42(0)	49.6(0)
3-3	Вал	18	62	18	—	15.5	25.4	9.10	9.10	40.9
	Нl	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.41(3)	49.7(2)	49.9(2)	—
	Dol	—	62(1)	—	9	19.1(6)	30.9(6)	н.п.о.	н.п.о.	49.9(0)
	L	32(1)	75(1)	30(2)	6	8.69(54)	25.5(2)	15.8(5)	14.8(8)	35.2(8)
3-4	Вал	6	97	6	—	1.41	45.7	2.90	2.90	47.1
	Mg-Cal	—	97(0)	—	7	1.69(5)	48.3(1)	н.п.о.	0.10(2)	49.9(0)
	L	34(0)	93(0)	32(0)	5	2.28(7)	30.6(2)	17.2(2)	16.0(1)	34.0(1)
4-1	Вал	57	70	57	—	6.44	15.0	28.6	28.6	21.5
	Нl	99(0)	100(0)	100(0)	7	н.п.о.	0.30(4)	50.2(1.0)	49.5(1.1)	—
	Ca-Dol	—	70(3)	—	7	14.8(1.4)	35.2(1.4)	н.п.о.	0.14(5)	49.9(1)
	L	33(1)	77(0)	30(1)	5	7.70(25)	25.6(5)	16.7(7)	14.9(5)	35.1(5)
4-2	Вал	57	0	57	—	21.4	—	28.6	28.6	21.4
	Нl	100(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.19(5)	49.9(1)	49.9(1)	—
	Mgs	—	0	—	2	49.8	0.21	н.п.о.	н.п.о.	50.0
4-3	Вал	40	96	40	—	1.20	28.8	20.0	20.0	30.0
	Нl	99(0)	100(0)	100(0)	6	н.п.о.	0.44(11)	49.6(2)	50.0(1)	—
	Mg-Cal	—	97(0)	—	9	1.57(66)	48.3(6)	н.п.о.	0.22(7)	49.9(1)
	L	36(0)	91(0)	32(0)	5	2.88(11)	29.3(1)	17.8(2)	16.0(1)	34.0(1)
4-4	Вал	56	39	56	—	13.4	8.56	28.0	28.0	22.0
	Нl	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	н.п.о.	50.2(2)	49.8(2)	—
	Dol	—	52(1)	—	5	24.1(4)	25.9(4)	н.п.о.	0.15(2)	49.9(0)

Текстура образцов. При 800 и 900 °С образцы представлены однородными агрегатами полигональных кристаллов Ca-Mg карбонатов размером до 5—10 мкм, а также зернами галита неправильной формы размерами до 50—70 мкм. Изображения в обратнорассеянных электронах осевых сечений постэкспериментальных образцов из опытов при 1000—1150 °С приведены на рис. 4.

При 1000 °С субсолидусные ассоциации формируют агрегаты из полигональных кристаллов карбонатов размерами 5—20 мкм и скоплений кристаллов галита, образующих пятна неправильной формы размерами до 100 мкм (см. рис. 4, а—г). Расплав сегрегируется в виде отдельного слоя в горячей температурной зоне (см. рис. 4, а—е). Продукты закалки расплава представлены дендритным агрегатом кристаллов NaCl и Dol-Cal. В случае, когда состав образца расположен слева от котектики Нl—Dol-Cal (см. рис. 1, в; 5), слой расплава граничит с мономинеральным слоем твердого раствора Dol-Cal (см. рис. 4, б). В случае, когда состав образца расположен справа от котектики Нl—Dol-Cal (см. рис. 1, в, 5), слой расплава граничит со слоем галита (см. рис. 4, в). Со стороны холодной зоны образцы представлены ассоциацией Нl + Dol-Cal (см. рис. 1, б, в). В образцах, расположенных вблизи котектики Нl—Dol-Cal (см. рис. 5), мономинеральный слой отсутствует, и расплав контактирует с обеими кристаллическими фазами — галитом и твердым раствором доломит-кальцит (см. рис. 4, а).

При 1100 °С большая часть образца, представляющего двухфазное поле Dol-Cal + L (см. рис. 1, г), состоит из агрегата полигональных кристаллов магнезиального кальцита размером 10—30 мкм, содержащего небольшие порции хлорид-карбонатного расплава, концентрирующегося на сочленении зерен. В горячей зоне образца также присутствует область, свободная от кристаллических фаз и заполненная только расплавом (см. рис. 4, д). Текстура образца из трехфазного поля Mgs(8) + Dol(50) + L(29/69) (см.

Таблица 4.

Фазовые составы (мол%) в опыте D293 при 1100 °С и 46 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	6	100	6	—	—	47.1	2.90	2.90	47.1
	Cal	—	100(0)	—	12	н.п.о.	50.0(0)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	L	34(1)	99(0)	30(1)	5	0.35(4)	32.7(3)	16.9(3)	15.1(5)	34.9(5)
3-2	Вал	67	100	67	—	—	16.7	33.3	33.3	16.7
	HI	100(0)	—	100(0)	5	н.п.о.	0.25(17)	49.4(1.0)	50.3(1.1)	—
	L	53(1)	99(1)	49(1)	5	»	23.1(7)	26.8(7)	24.4(5)	25.6(5)
3-3	Вал	6	97	6	—	1.41	45.7	2.90	2.90	47.1
	Mg-Cal	—	98(0)	—	6	1.23(6)	48.6(1)	0.21(4)	0.21(7)	49.8(1)
	L	33(4)	93(0)	27(3)	5	2.41(2)	31.0(2.0)	16.5(2.0)	13.3(1.7)	36.7(1.7)
3-4	Вал	10	35	10	—	29.3	15.7	5.00	5.00	45.0
	Dol	—	50(0)	—	5	25.1(2)	24.9(3)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	Mgs	—	8(1)	—	5	46.0(4)	3.99(4)	»	»	50.0(0)
	L	29(1)	69(1)	28(0)	5	11.0(4)	24.7(7)	14.3(4)	14.2(1)	35.8(1)
4-1	Вал	46	30	46	—	18.8	8.07	23.1	23.1	26.9
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	6	н.п.о.	0.29(6)	49.9(1)	49.9(1)	—
	Mgs	—	4(0)	—	6	48.0(1)	1.90(11)	н.п.о.	н.п.о.	50.1(1)
	L	43(0)	62(0)	38(0)	5	10.7(1)	17.8(1)	21.6(2)	19.2(1)	30.8(1)
4-2	Вал	57	0	57	—	21.5	—	28.6	28.6	21.4
	HI	100(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.24(2)	49.9(2)	49.9(2)	—
	Mgs	—	0(0)	—	5	49.8(1)	0.18(4)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
4-3	Вал	67	25	67	—	12.5	4.16	33.3	33.3	16.7
	HI	100(0)	100(0)	100(0)	7	н.п.о.	0.23(4)	49.9(1)	49.9(1)	—
	Mgs	—	0(0)	—	10	48.2(8)	1.83(74)	н.п.о.	0.11(2)	49.9(0)
	L	44(3)	62(1)	40(3)	5	10.6(7)	17.5(1.0)	21.9(1.7)	19.9(1.5)	30.1(1.5)
4-4	Вал	86	60	86	—	2.72	4.08	43.2	43.2	6.80
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.38(19)	49.9(1)	49.7(2)	—
	L	42(1)	65(0)	37(0)	5	10.3(1)	18.9(2)	20.8(3)	18.7(2)	31.3(2)

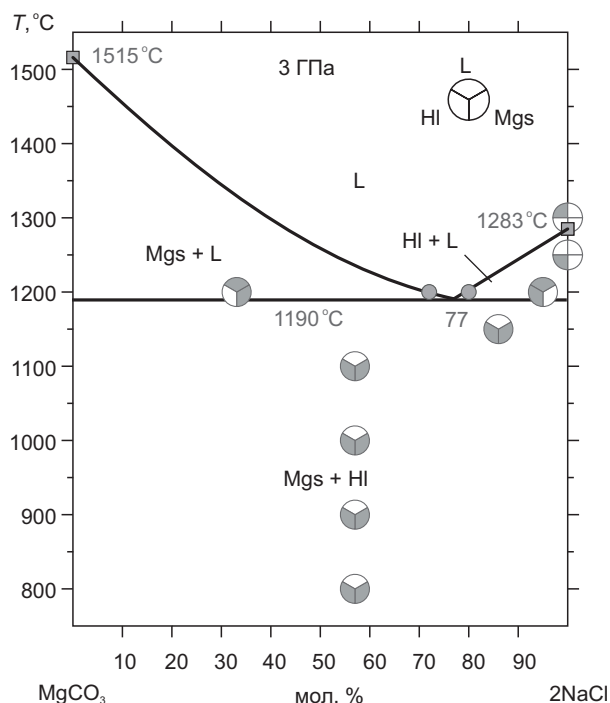


рис. 1, з) представлена на рис. 4, е. Образец состоит из ограненных кристаллов магнезита размером до 100 мкм и доломита размером 10—40 мкм, расположенных в холодной зоне, и расплава, заполняющего все остальное пространство (см. рис. 4, е). В трехфазном поле HI + Mgs(4) + L(62/43) (см. рис. 1, з) холодная часть образцов представлена плотным агрегатом полигональных кристаллов магнезита (5—20 мкм) и более крупных (до 100 мкм) зерен галита, неправильной формы (см. рис. 4, е). Расплав образует отдельный слой, примыкающий к горячей стороне капсулы (см. рис. 4, е). Образец из двухфазного поля HI + L (см. рис. 1, з) представлен крупными (до 200—300 мкм) кристаллами галита и слоем расплава с горячей стороны капсулы (см. рис. 4, з).

При 1150 °С образец из трехфазного поля с валовым составом, расположенным справа от коэктики HI—Mgs (см. рис. 5), представлен слоем за-

Рис. 3. T-X диаграмма NaCl—MgCO₃ при 3 ГПа.

Температура плавления MgCO₃ установлена в работе [Shatskiy et al., 2018]. Усл. обозн. см. на рис. 2.

№ опыта; Na2#/Ca#; температура; длительность

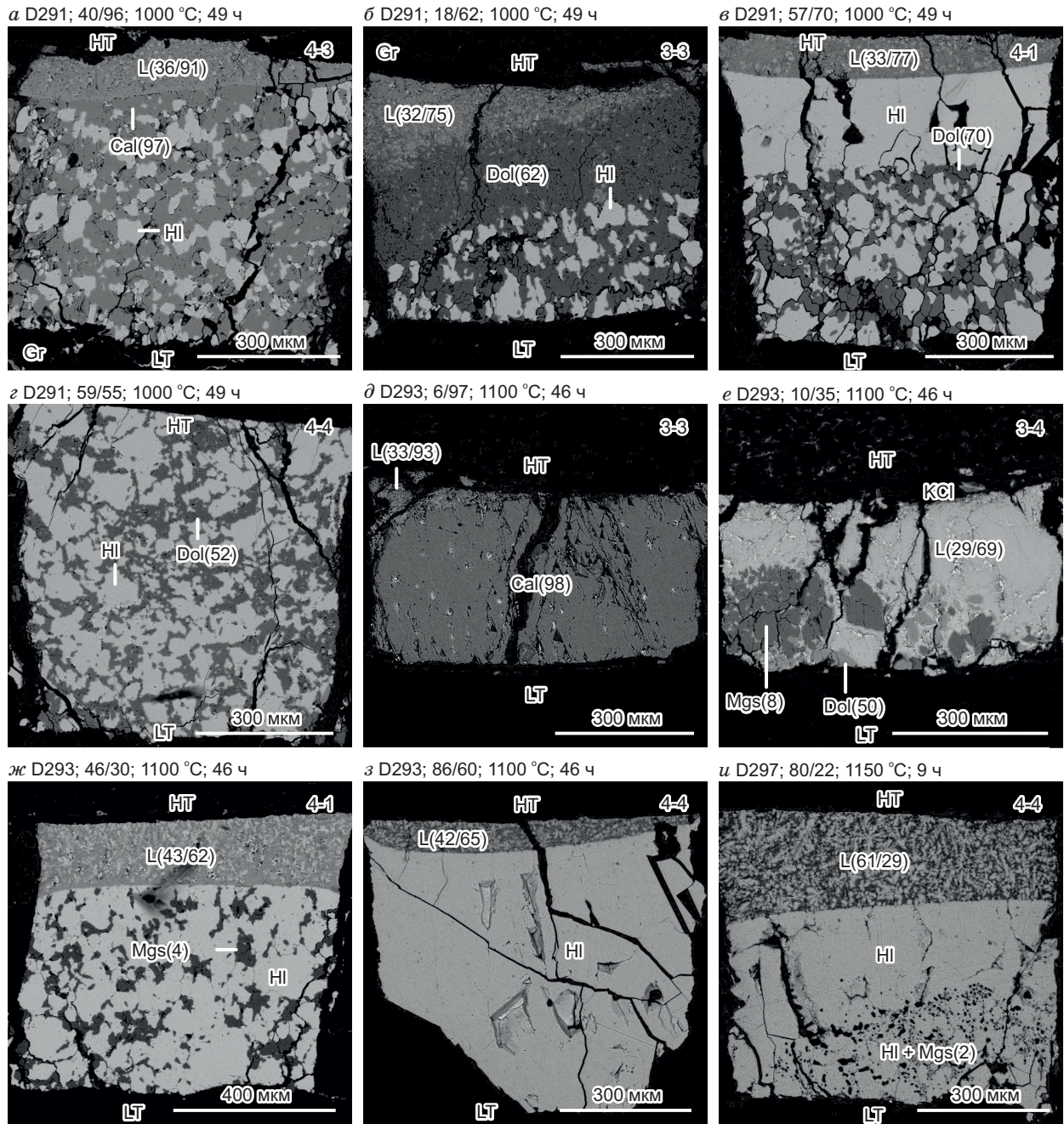


Рис. 4. Изображения образцов в системе NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3 ГПа 1000 (а—д), 1100 (е—з) и 1150 °С (и) в обратнорассеянных электронах.

Цифры в скобках обозначают Ca# в случае карбоната и Na2#/Ca# в случае расплава. HT — высокотемпературная сторона. LT — низкотемпературная сторона. Вектор силы тяжести направлен вниз.

каленного расплава в горячей зоне, граничащим с мономинеральным слоем, состоящим из кристаллов галита размером до 200 мкм и галитом с многочисленными вкраплениями изометричных кристаллов магнезита с размерами 1—5 мкм в холодной температурной зоне (см. рис. 4, з).

T-X диаграмма. При 3 ГПа бинарная система NaCl—CaCO₃ имеет эвтектический тип *T-X* диаграммы (см. рис. 2). Ниже 962 °С в системе устойчива ассоциация HI + Arg, а при большей температуре — HI + Cal. Эвтектика HI—Cal расположена при 1050 °С и имеет состав Na2# = 36 (см. рис. 2).

Бинарная система NaCl—MgCO₃ также имеет эвтектический тип диаграмм (см. рис. 3). Эвтектика HI—Mgs расположена при 1190 °С и имеет состав Na2# = 77 (см. рис. 3).

Таблица 5. Фазовые составы (мол. %) в опыте D297 при 1150 °С и 9 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	<i>n</i>	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	10	97	10	—	1.36	43.9	4.75	4.75	45.2
	Cal	1(0)	99(0)	1(0)	6	0.31(6)	49.4(1)	0.30(5)	0.26(1)	49.7(0)
	L	10(1)	96(0)	12(0)	6	1.76(8)	43.0(3)	5.24(33)	5.91(17)	44.1(2)
3-2	Вал	6	92	6	—	3.77	43.3	2.90	2.90	47.1
	Mg-Cal	1(0)	94(0)	—	10	2.99(11)	46.7(1)	0.27(4)	0.22(2)	49.8(0)
	L	5(1)	84(0)	7(1)	5	7.38(23)	40.1(5)	2.54(64)	3.44(56)	46.6(6)
3-3	Вал	19	57	19	—	17.4	23.3	9.31	9.36	40.6
	L	21(1)	58(0)	20(1)	7	16.8(3)	22.9(3)	10.3(6)	9.77(26)	40.2(3)
3-4	Вал	18	5	18	—	39.0	2.05	9.00	9.00	41.0
	Mgs	—	0(0)	—	8	49.9(0)	0.14(4)	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	L	53(1)	24(1)	48(2)	5	17.9(2)	5.55(19)	26.6(3)	23.8(1.1)	26.2(1.1)
4-1	Вал	72	71	72	—	4.06	9.94	36.0	36.0	14.0
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.44(4)	49.9(1)	49.6(1)	—
	L	69(1)	71(0)	66(1)	5	4.46(15)	11.0(2)	34.5(3)	33.1(4)	16.9(4)
4-2	Вал	75	90	75	—	1.25	11.2	37.5	37.5	12.5
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.43(7)	50.0(1)	49.6(1)	—
	L	69(1)	65(0)	64(1)	5	5.45(25)	10.2(3)	34.2(5)	32.2(7)	17.8(7)
4-3	Вал	74	25	74	—	9.75	3.25	37.0	37.0	13.0
	HI	99(0)	100(0)	100(0)	5	н.п.о.	0.29(6)	50.1(1)	49.6(1)	—
	L	63(1)	36(0)	59(1)	5	11.8(2)	6.59(8)	31.6(3)	29.6(3)	20.4(3)
4-4	Вал	86	0	86	—	7.15	—	42.8	42.8	7.15
	HI	100	—	100	3	н.п.о.	н.п.о.	50.1	49.9	—
	Mgs	—	0	—	2	50.0	»	н.п.о.	н.п.о.	50.0
1-4	Вал	80	22	80	—	7.80	2.20	40.0	40.0	10.0
	HI	100(0)	100(0)	100(0)	8	н.п.о.	0.21(4)	50.1(2)	49.7(2)	—
	Mgs	2(1)	1(0)	1(0)	5	48.6(7)	0.26(8)	1.14(66)	0.68(22)	49.3(2)
	L	61(0)	29(1)	57(0)	5	13.8(2)	5.61(16)	30.6(1)	28.7(1)	21.4(1)

Таблица 6. Фазовые составы (мол. %) в опыте D294 при 1200 °С и 24 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	<i>n</i>	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	6	98	6	—	0.90	46.2	2.90	2.90	47.1
	Cal	1(0)	100(0)	—	5	н.п.о.	49.7(0)	0.27(1)	0.22(1)	49.8(0)
	L	3(0)	97(0)	3(0)	5	1.34(8)	47.1(2)	1.53(9)	1.42(8)	48.6(8)
3-2	Вал	75	84	75	—	2.02	10.48	37.5	37.5	12.5
	L	77(2)	84(0)	76(2)	5	1.78(19)	9.62(69)	38.6(9)	37.9(1.0)	12.1(1.0)
3-3	Вал	6	97	6	—	1.41	45.7	2.90	2.90	47.1
	Mg-Cal	—	98(0)	—	5	1.10(5)	48.7(0)	0.24(3)	0.22(1)	49.8(0)
	L	2(0)	93(0)	2(0)	6	3.51(6)	45.6(0)	0.94(7)	0.95(4)	49.0(0)
4-1	Вал	82	4	82	—	8.47	0.33	41.2	41.2	8.80
	HI	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	L	75(1)	7(0)	73(1)	5	11.4(5)	0.89(6)	37.7(6)	36.7(6)	13.3(6)
4-2	Вал	57	2	57	—	21.0	0.43	28.6	28.6	21.4
	Mgs	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	L	77(1)	8(1)	75(1)	5	10.4(4)	0.96(13)	38.6(5)	37.5(5)	12.5(5)
4-3	Вал	30	1	30	—	34.7	0.35	15.0	15.0	35.0
	Mgs	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	L	76(1)	7(0)	74(0)	5	10.9(5)	0.84(4)	38.2(5)	37.2(2)	12.8(2)

Таблица 7. Фазовые составы (мол. %) в опыте D307 при 1200 °С и 3 ч

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
1-2	Вал	95	0	95	—	2.65	—	47.4	47.4	2.65
	HI	100	—	100	3	н.п.о.	н.п.о.	50.0	50.0	н.п.о.
	L	80(1)	2(1)	81(0)	7	9.98(32)	0.23(6)	39.8(3)	40.5(2)	9.47(24)
1-3	Вал	33	0	33	—	33.4	—	16.6	16.6	33.4
	Mgs	—	0(0)	—	5	50.0(0)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	L	72(1)	2(1)	72(1)	5	13.6(4)	0.34(15)	36.1(5)	35.9(3)	14.1(3)
2-3	Вал	33	100	33	—	—	33.3	16.7	16.7	33.3
	L	39(0)	100(0)	39(0)	5	—	30.8(2)	19.3(2)	17.1(1)	32.9(2)
2-4	Вал	25	100	25	—	—	37.5	12.5	12.5	37.5
	L	25	99	19	2	0.19	37.5	12.3	9.42	40.6

Таблица 8. Фазовые составы (мол. %) в опыте D296 при 1250 °С и 30 мин

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	100	0	100	—	—	—	50.0	50.0	—
	HI	100	—	100	3	н.п.о.	н.п.о.	50.0	50.0	н.п.о.
4-1	Вал	13	95	13	—	2.18	41.3	6.50	6.50	43.5
	Cal	1(0)	98(0)	1(0)	5	0.78(7)	49.0(1)	0.26(5)	0.28(2)	49.7(0)
	L	15(1)	94(0)	12(1)	5	2.36(10)	40.0(5)	7.68(41)	6.04(44)	44.0(4)
4-2	Вал	14	94	14	—	2.58	40.2	7.00	7.00	43.0
	Cal	1(0)	99(0)	1(0)	5	0.68(22)	49.0(2)	0.29(5)	0.28(2)	49.7(0)
	L	15(0)	93(0)	12(0)	5	2.81(3)	39.7(3)	7.48(24)	6.08(6)	43.9(1)
4-3	Вал	13	8	13	—	40.0	3.48	6.50	6.50	43.5
	Mgs	—	0	—	19	50.0(2)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	50.0(1)
	L	36	30	31	2	22.3	9.54	18.2	15.6	34.4
4-4	Вал	26	3	26	—	35.9	1.11	13.0	13.0	37.0
	Mgs	—	0(0)	—	6	50.0(0)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	50.0(0)
	L	47(0)	7(0)	44(0)	5	24.5(1)	1.88(13)	23.6(1)	21.8(1)	28.2(1)

Таблица 9. Фазовые составы (мол. %) в опыте D295 при 1300 °С и 40 мин

Номер образца	Фаза	Na2#	Ca#	Cl2#	n	MgO	CaO	Na ₂ O	Cl ₂	CO ₂
3-1	Вал	95	37	95	—	1.58	0.93	47.5	47.5	2.50
	L	96(1)	33(3)	96(2)	5	1.34(20)	0.67(18)	48.0(4)	47.8(1.0)	2.16(95)
3-2	Вал	94	10	94	—	2.70	0.30	47.0	47.0	3.00
	L	94(0)	10(1)	93(0)	5	2.69(13)	0.30(5)	47.0(2)	46.7(2)	3.32(20)
3-3	Вал	91	42	91	—	2.61	1.89	45.5	45.5	4.50
	L	92(1)	38(3)	92(1)	5	2.39(19)	1.50(23)	46.1(4)	46.1(3)	3.90(3)
4-1	Вал	35	14	35	—	28.0	4.55	17.5	17.5	32.5
	L	36	14	31	2	27.7	4.45	17.9	15.5	34.5
4-2	Вал	18	58	18	—	17.2	23.8	9.00	9.00	41.0
	L	20	59	18	2	16.7	23.6	9.77	9.12	40.9
4-3	Вал	2	93	2	—	3.43	45.6	1.00	1.00	49.0
	Cal	—	96(0)	—	12	1.83(7)	47.9(1)	0.23(5)	0.19(2)	49.8(0)
	L	4(0)	88(0)	4(0)	5	5.70(9)	42.1(2)	2.22(9)	2.25(5)	47.8(1)
4-4	Вал	9	99	9	—	0.46	45.1	4.50	4.50	45.5
	Cal	—	100(0)	1(0)	5	н.п.о.	49.8(0)	0.25(4)	0.25(2)	49.8(0)
	L	10(1)	99(0)	8(0)	5	0.23(2)	44.7(3)	5.02(36)	3.83(23)	46.2(2)

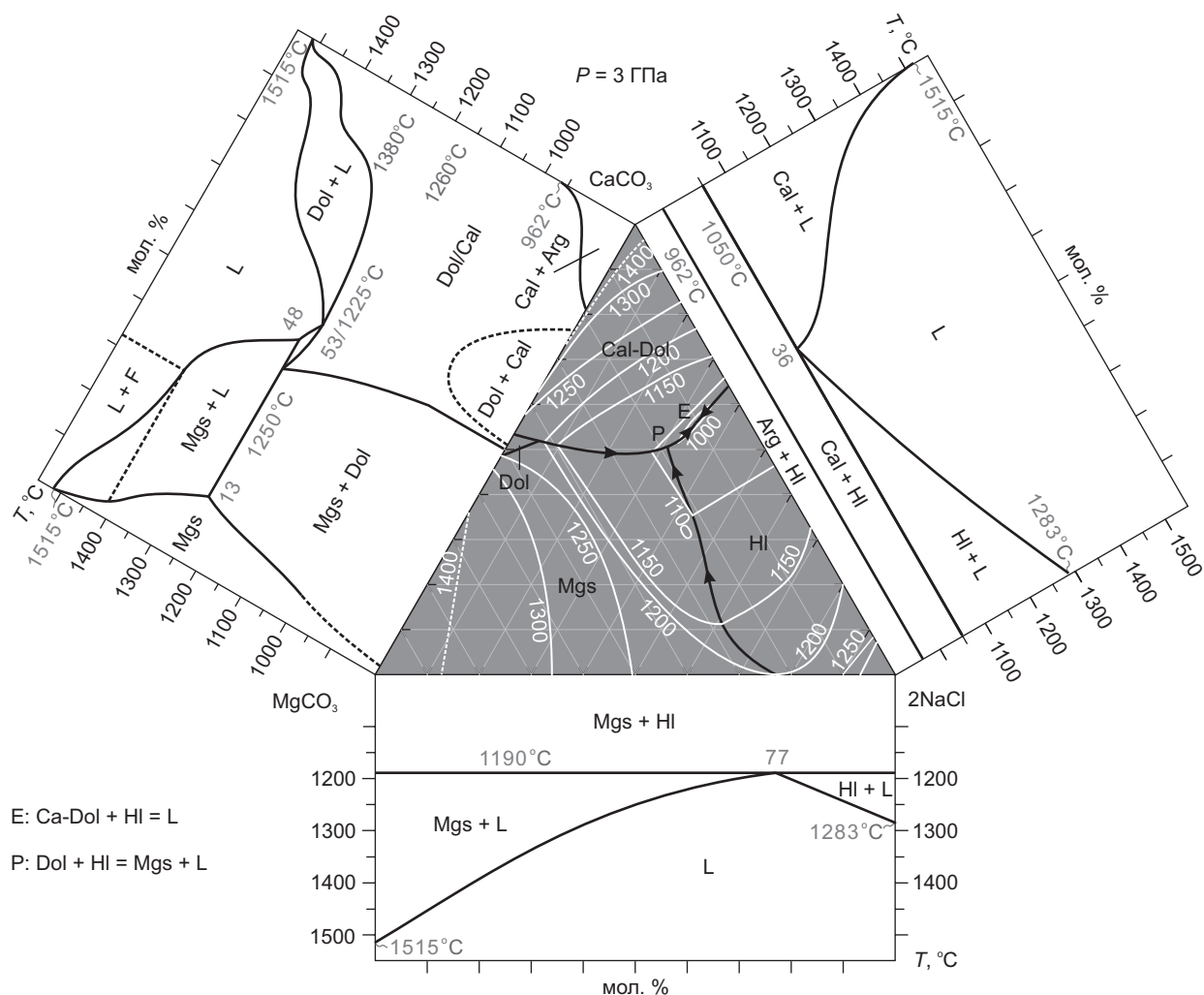


Рис. 5. Изобарическая диаграмма системы NaCl—MgCO₃—CaCO₃ при 3 ГПа.

Белые линии — изотермы ликвидуса с температурами (°C). Линии котектик и перитектик обозначены сплошными черными линиями. Фазовые соотношения в системе MgCO₃—CaCO₃ из работы [Shatskiy et al., 2018].

Фазовые взаимоотношения в системе NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3 ГПа проиллюстрированы на тройной T - X диаграмме (см. рис. 5). Как можно увидеть, проекция ликвидуса имеет четыре области первичной кристаллизации Dol, Cal-Dol, Mgs и HI. Поле первичной кристаллизации Dol ограничено линией перитектики, отходящей от точки бинарной перитектики Dol(43) = Mgs(13) + L(48), и котектикой Dol—Cal-Dol (см. рис. 5). Поля первичной кристаллизации Mgs и Cal-Dol разделены котектикой, выходящей из точки бинарной эвтектики CaCO₃—MgCO₃ (1225 °C, Ca# = 53) (см. рис. 5). Поля первичной кристаллизации Mgs и HI разделены котектикой, выходящей из точки бинарной эвтектики HI—Mgs (1200 °C, Na# = 77). Котектики Mgs—Cal-Dol и HI—Mgs пересекаются в точке тройной перитектики P: Dol + HI = Mgs + L, расположенной при 1050 °C и имеющей состав Na₂#/Ca# = 31/73 (см. рис. 5). Поля первичной кристаллизации Cal—Dol и HI разделены котектикой, соединяющей бинарную эвтектику Cal-HI (1050 °C, Na# = 36) и тройную перитектику (см. рис. 5). Минимум на поверхности ликвидуса/солидуса системы NaCl—CaCO₃—MgCO₃ расположен на котектике Cal-Dol—HI вблизи 1000 °C и имеет состав Na₂#/Ca# = 34/84 (см. рис. 5). Данный минимум, т. е. начало плавления системы, контролируется эвтектикой: 47NaCl (HI) + 53Ca_{0.84}Mg_{0.16}CO₃ (Ca-Dol) = 47NaCl·53Ca_{0.84}Mg_{0.16}CO₃ (L).

ДИСКУССИЯ

Хлорид-карбонатные системы при 3 и 6 ГПа. Бинарные T - X диаграммы хлорид-карбонатных систем NaCl—CaCO₃ (данная работа), KCl—CaCO₃ [Shatskiy et al., 2023a] при 3 ГПа, NaCl—MgCO₃

(данная работа), KCl—MgCO₃ при 3 ГПа [Shatskiy et al., 2023a], NaCl—CaCO₃ [Shatskiy et al., 2023b], KCl—CaCO₃ [Podborodnikov et al., 2022] при 6 ГПа и NaCl—MgCO₃ [Shatskiy et al., 2023b], KCl—MgCO₃ [Podborodnikov et al., 2022] при 6 ГПа сопоставлены на рис. 6. Как можно видеть, все диаграммы принадлежат эвтектическому типу. Температуры эвтектик в кальциевых системах на 50—300 °C выше, чем в магниевых.

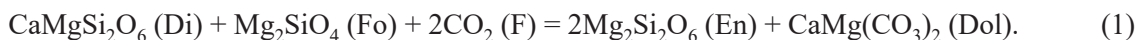
С увеличением давления от 3 до 6 ГПа температуры эвтектик калиевых систем возрастают сильнее, чем натровых, при этом их состав смещается в сторону щелочноземельных карбонатов (см. рис. 6). Вероятно, это связано с более крутым наклоном линии плавления KCl [Pistorius, 1965] по сравнению с NaCl [Pistorius, 1966], что, в свою очередь, связано с переходом KCl в более плотную структуру CsCl при 1.9 ГПа [Pistorius, 1964] и отсутствием данного перехода у NaCl вплоть до 20 ГПа [Nishiyama et al., 2003].

В интервале 3—6 ГПа температура плавления KCl возрастает от 1269 до 1704 °C [Pistorius, 1965] и при 6 ГПа становится выше температуры плавления CaCO₃ (1660 °C), и приближается к температуре плавления MgCO₃ — 1780 °C [Shatskiy et al., 2018]. В результате эвтектики KCl—CaCO₃ и KCl—MgCO₃ смещаются в сторону меньших концентраций KCl (см. рис. 6). В отличие от KCl, линия плавления NaCl возрастает от 1283—1285 до 1500—1527 °C с увеличением давления от 3 до 6 ГПа [Pistorius, 1966; Akella, Kennedy, 1969]. В результате положение эвтектик NaCl—CaCO₃ и NaCl—MgCO₃ меняется в меньшей степени (см. рис. 6).

Данная тенденция сохраняется и в трехкомпонентных системах. Как можно увидеть на рис. 7, а, б, при увеличении давления от 3 до 6 ГПа эвтектика NaCl—CaCO₃—MgCO₃ почти не меняет свой состав, а ее температура возрастает всего на 100 °C, Na₂#/Ca# = 34/84, 1000 °C → 26/89, 1100 °C [Shatskiy et al., 2022b]. При аналогичном изменении давления в системе KCl—CaCO₃—MgCO₃ положение эвтектики значительно смещается в сторону CaCO₃, а ее температура возрастает на 200 °C, K₂#/Ca# = 39/73, 1000 °C → 18/91, 1200 °C [Shatskiy et al., 2022c, 2023a] (см. рис. 7, в, г).

В работе [Klein-BenDavid et al., 2004] описана эволюция включений в зонах алмаза ON-DVK-294 от более хлоридных в ядрах до более карбонатных во внешних зонах. Подобная зональность отмечена в алмазе UDR-9 в работе [Зедгенизов и др., 2007]. Смещение эвтектик хлорид-карбонатных систем в Са-карбонатную область (см. рис. 7, б, г) дает основание предположить рост алмаза с участием хлоридно-карбонатных жидкостей на фоне остывания. К аналогичному выводу привело экспериментальное исследование более сложных хлорид-карбонат-силикатных систем при 5 ГПа [Safonov et al., 2009].

Применение к мантийным солидусам. В случае карбонатизированного лерцолита, моделируемого системой CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂ (CMAS—CO₂), увеличение давления сопровождается реакцией карбонатизации [Eggler, 1975; Wyllie, Huang, 1975b]:



Линия реакции (1) имеет положительный наклон и расположена при 1.5—2.5 ГПа (рис. 8). Стабилизация доломита, образующегося в результате реакции (1), приводит к резкому понижению температуры солидуса от температур, превышающих мантийную адиабату, до 1200 °C при 2.5 ГПа (см. рис. 8) [Wyllie, Huang, 1975a]. Дальнейшее увеличение давления сопровождается реакцией обмена кальцием и магнием [Brey et al., 1983]:



Реакция (2) стабилизирует ассоциацию Di + Mgs, которая контролирует солидус гранатового лерцолита, моделируемого системой CMAS—CO₂, при давлениях, превышающих 5 ГПа [Dalton, Presnall, 1998]:



Согласно фазовым взаимоотношениям в системе NaCl—MgCO₃ при 3 ГПа (данная работа) и при 6 ГПа [Shatskiy et al., 2023b], при 4.5—6.0 ГПа присутствие NaCl должно понижать температуру солидуса магнезитсодержащего лерцолита на 60—80 °C ниже солидуса, контролируемого реакцией (3), до линии солидуса системы NaCl—MgCO₃, контролируемого эвтектикой Hl—Mgs (см. рис. 8, а):



Реакция (4) пересекает реакцию (2) около 4.5 ГПа и 1250 °C. Стабилизация доломита в присутствии галита должна сопровождаться плавлением, поскольку перитектическая реакция с участием доломита и галита



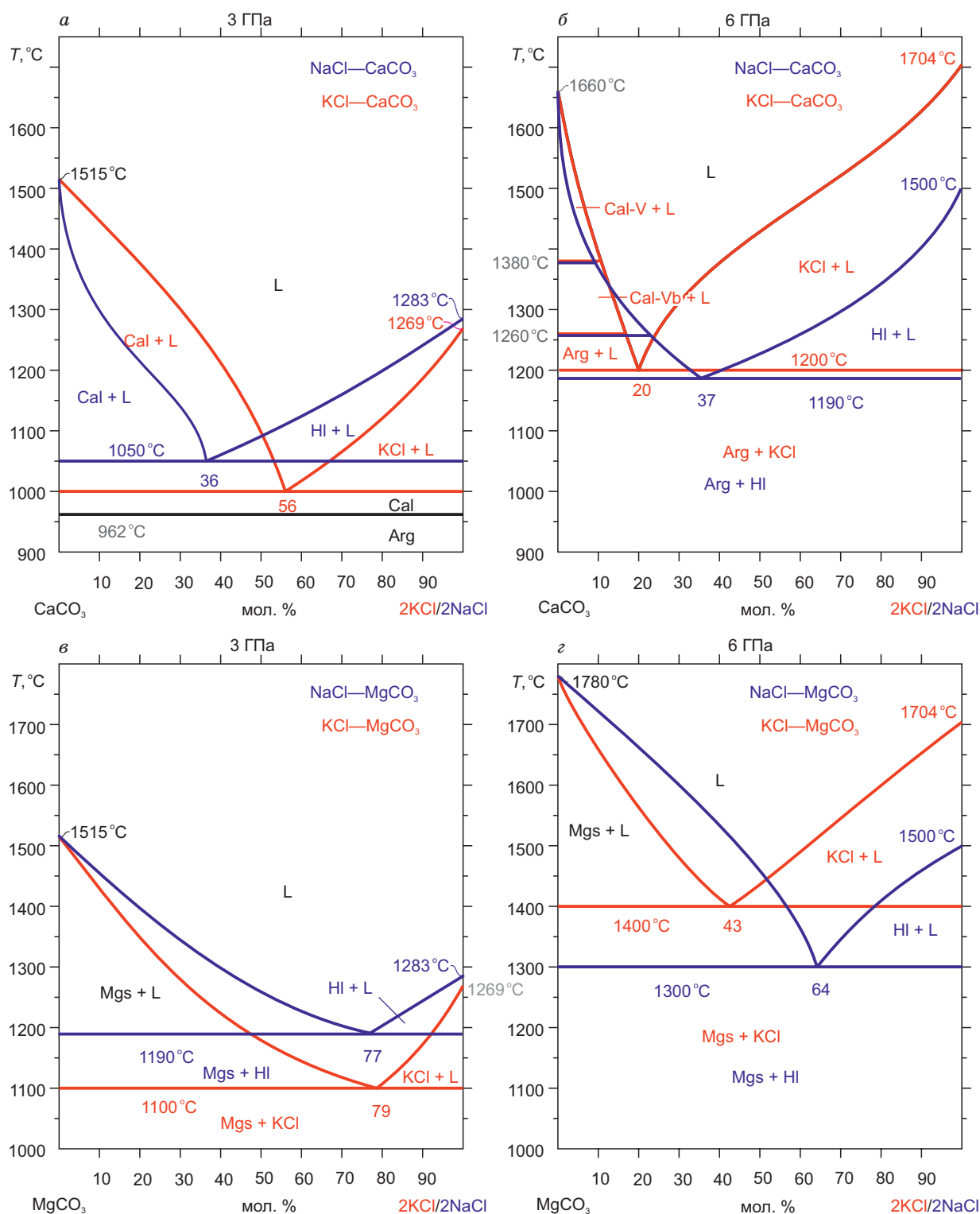


Рис. 6. Сравнение фазовых T - X диаграмм бинарных систем:

$\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ (данная работа), $\text{KCl}-\text{CaCO}_3$ при 3 ГПа [Shatskiy et al., 2023a] (а), $\text{NaCl}-\text{MgCO}_3$ (данная работа), $\text{KCl}-\text{MgCO}_3$ при 3 ГПа [Shatskiy et al., 2023a] (б), $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ [Shatskiy et al., 2023b], $\text{KCl}-\text{CaCO}_3$ при 6 ГПа [Podborodnikov et al., 2022] (в) и $\text{NaCl}-\text{MgCO}_3$ [Shatskiy et al., 2023b], $\text{KCl}-\text{MgCO}_3$ при 6 ГПа [Podborodnikov et al., 2022] (з). Фазовые переходы в CaCO_3 при 6 ГПа установлены в работе [Druzhbin et al., 2022].

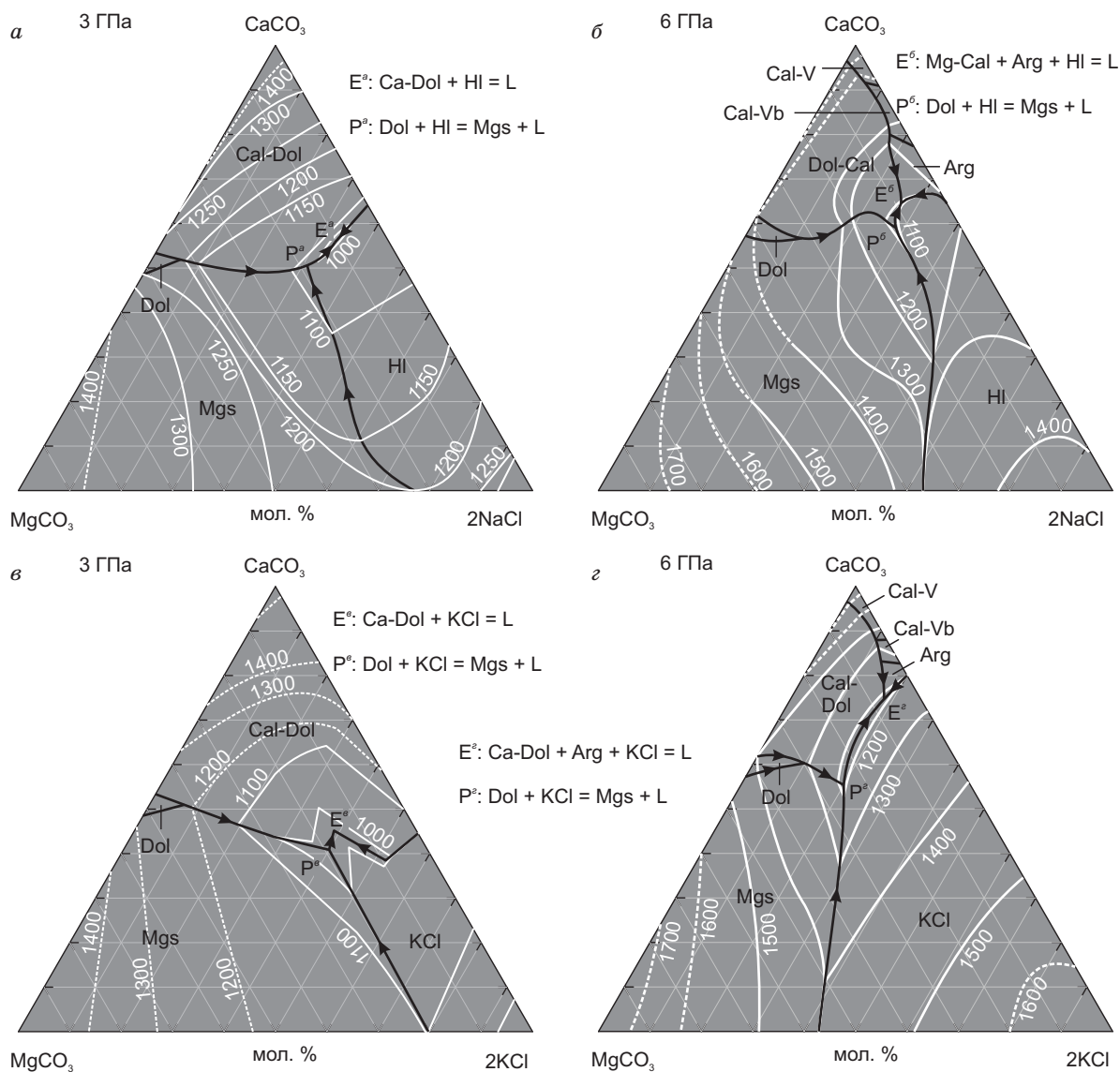
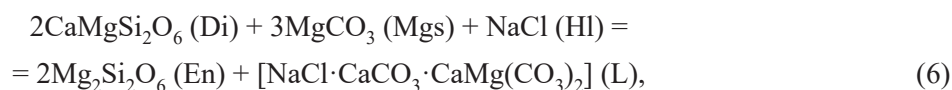


Рис. 7. Проекция поверхностей ликвидуса систем:

NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3 ГПа (данная работа) (а), NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 6 ГПа [Shatskiy et al., 2022b] (б), KCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3 ГПа [Shatskiy et al., 2023a] (в), KCl—CaCO₃—MgCO₃ при 6 ГПа [Shatskiy et al., 2022c] (г).

расположена ниже по температуре (см. рис. 8, а). Таким образом, ниже 4.5 ГПа солидус системы лерцолит—магнезит—галит будет контролироваться комбинацией реакций (2) и (5):



вплоть до пересечения с солидусом системы NaCl—CaCO₃—MgCO₃ при 3.3 ГПа и 1050 °C (см. рис. 8, б). Ниже 3.3 ГПа солидус системы лерцолит—магнезит—галит будет контролироваться реакцией (5) (см. рис. 8, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог данной дискуссии, можно заключить, что при давлениях, соответствующих основаниям субконтинентальной литосферной мантии, глубинам порядка 200 км, щелочные хлориды не оказывают существенного влияния на температуру солидуса карбонатизированного гранатового лерцолита. Так, эвтектика Mgs—NaCl [Shatskiy et al., 2023b] всего на 80 °C ниже солидуса CMAS—CO₂, а

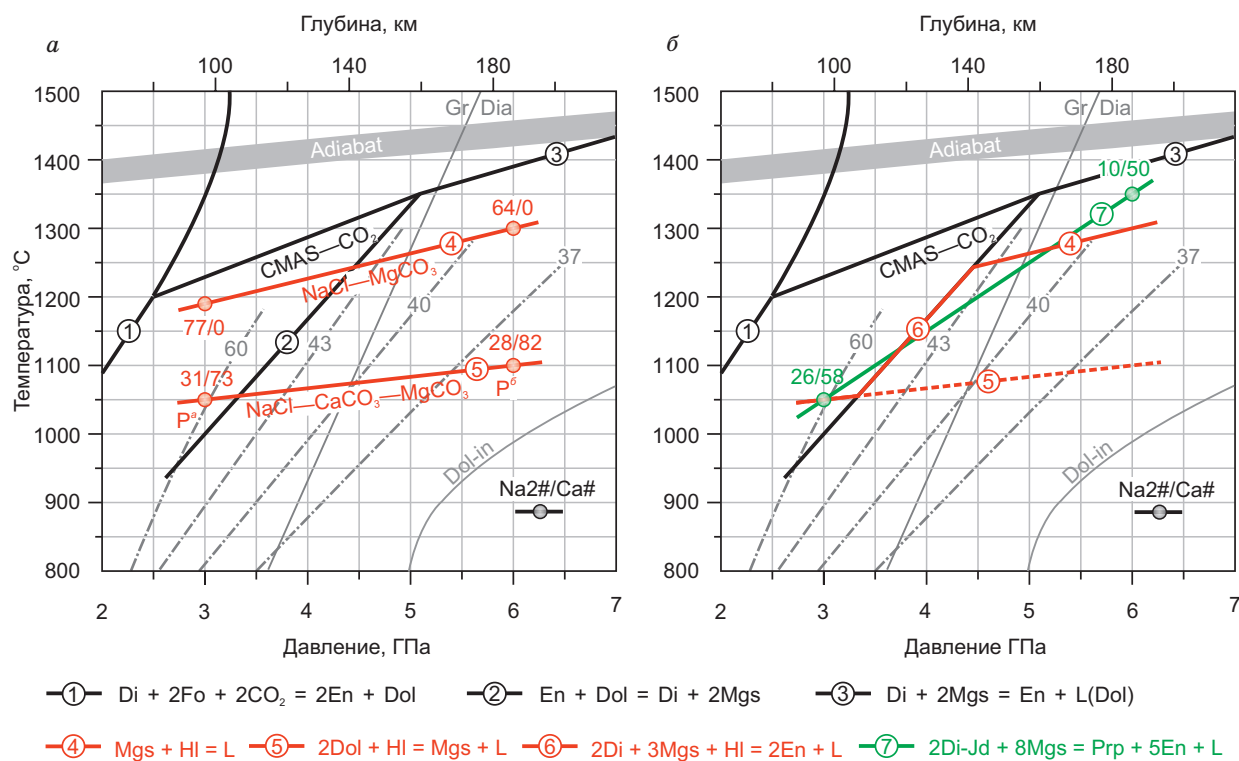


Рис. 8. Силидусы хлорид-карбонатных и карбонат-силикатных систем.

a — силидусы систем магнезит—галит и доломит—галит (сплошные красные линии); *б* — предполагаемый силидус системы перидотит—магнезит—галит (сплошная красная линия) и системы эклогит—доломит—галит (штриховая красная линия). Цифры в кружках: 1 — [Eggler, 1975; Wyllie, Huang, 1975], 2 — [Brey et al., 1983], 3 — [Dalton, Presnall, 1998], 4 — при 6 ГПа — [Shatskiy et al., 2023b], 5 — при 6 ГПа — [Shatskiy et al., 2022b], 7 — [Shatskiy et al., 2017, 2021]. Dol-in — Dol = Arg + Mgs [Luth, 2001]. Штрихпунктирные линии обозначают континентальные геотермы с тепловым потоком 37, 40 и 43 мВт/м² [Hasterok, Chapman, 2011] и геотерму на границе рифтовых зон с тепловым потоком 60 мВт/м² [Tappe et al., 2007]. adiabat — мантийная адиабата [Katsura, 2022].

температура эвтектики Mgs—KCl [Podborodnikov et al., 2022] расположена на 20 °C выше силидуса CMAS—CO₂ [Dalton, Presnall, 1998] (см. рис. 6, *з*). Вместе с тем с понижением давления и стабилизацией ассоциации доломит + щелочной хлорид флюсующее влияние становится более существенным, и при 3 ГПа температуры силидуса ассоциаций Dol + KCl [Shatskiy et al., 2023a] и Dol + HI составляют соответственно 1000 и 1050 °C (см. рис. 7, *а, в*), что на 180—230 °C ниже силидуса CMAS—CO₂ [Wyllie, Huang, 1975; Dalton, Presnall, 1998].

Поскольку в случае карбонизированного эклогита область устойчивости доломита распространяется в область более высоких давлений [Yaxley, Brey, 2004; Shatskiy et al., 2022a], вплоть до линии реакции разложения Dol = Mgs + Arg [Luth, 2001], следует предположить, что в интервале давлений 3—6 ГПа силидус системы эклогит—доломит—галит будет контролироваться перитектической реакцией (5) (см. рис. 8, *б*).

Ранее предполагалось, что натрий, который концентрируется в виде жадеитового минала в клинопироксене, может перераспределяться в карбонаты и понижать температуру силидуса мантийных пород [Dasgupta et al., 2004; Yaxley, Brey, 2004; Dasgupta, Hirschmann, 2007]. Однако исследование системы Di + Jd + 2Mgs показало, что при 6 ГПа влияние жадеитового компонента на температуру силидуса минимально (не превышает 50 °C) [Shatskiy et al., 2017]. Однако с понижением давления натрий становится менее совместим с клинопироксеном, что приводит к увеличению флюсующего действия. Так, при 3 ГПа силидус системы Di + Jd + 2Mgs установлен при 1050 °C и фактически совпадает с силидусом ассоциации Dol + HI (см. рис. 8, *б*). Также следует отметить близкие соотношения Na₂#/Ca# силидусных расплавов: 31/73 для Dol + HI и 26/58 для Di + Jd + 2Mgs (см. рис. 8), т. е. добавление NaCl меняет соотношение Cl/CO₂ в околосилидусном расплаве, но не оказывает существенного влияния на температуру образования, щелочность и Ca# расплава.

Авторы признательны О.Г. Сафонову и А.Г. Соколу за конструктивные рецензии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-17-00024).

ЛИТЕРАТУРА

- Бобров А.В., Литвин Ю.А.** Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1571—1587.
- Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Литвин Ю.А.** Экспериментальное исследование плавления эклогита с участием флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{KCl}$ при 5 ГПа // ДАН, 2009, т. 427, № 3, с. 365—369.
- Головин А.В., Каменецкий В.С.** Составы кимберлитовых расплавов: обзор исследований расплавных включений в минералах кимберлитов // Петрология, 2023, т. 31, с. 1—39.
- Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П.** Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, № 2, с. 178—195.
- Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П., Мальковец В.Г., Колесов Б.А., Соболев Н.В.** Вторичные включения расплава в оливине неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // ДАН, 2003, т. 388, № 3, с. 369—372.
- Гришина С.Н., Полозов А.Г., Мазуров М.П., Горайнов С.В.** Генезис хлоридно-карбонатных образований трубки Удачная-Восточная // ДАН, 2014, т. 458, № 2, с. 198—200.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С.** Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // ДАН, 2007, т. 415, № 6, с. 800—803.
- Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Отани Е.** Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // ДАН, 2010, т. 435, № 5, с. 667—672.
- Литвин Ю.А.** Щелочно-хлоридные компоненты в процессах роста алмаза в условиях мантии и высокобарного эксперимента // ДАН, 2003, т. 389, № 3, с. 382—386.
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А.** Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // ДАН, 1997, т. 355, № 5, с. 669—672.
- Потапов С.В., Шарыгин И.С., Константинов К.М., Данилов Б.С., Щербаков Ю.Д., Летников Ф.А.** Расплавные включения в хромшпинелиде кимберлитов трубки Заполярная (Верхнемунское поле, Сибирский кратон) // ДАН, 2022, т. 504, № 1, с. 46—51.
- Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Япаскурт В.О., Литвин Ю.А.** Несмесимость карбонатно-силикатных и хлоридно-карбонатных расплавов в системе кимберлит— CaCO_3 — Na_2CO_3 — KCl при 4.8 ГПа // ДАН, 2009, т. 424, № 3, с. 388—392.
- Шарыгин И.С., Головин А.В., Дымшиц А.М., Калугина А.Д., Соловьев К.А., Мальковец В.Г., Похиленко Н.П.** Реликты глубинного щелочно-карбонатного расплава в мантийном ксенолите из кимберлитовой трубки Комсомольская-Магнитная (Верхнемунское поле, Якутия) // ДАН, 2021, т. 500, № 2, с. 161—167.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 936—946.
- Abersteiner A., Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D.** Petrographic and melt-inclusion constraints on the petrogenesis of a magmaclast from the Venetia kimberlite cluster, South Africa // Chem. Geol., 2017, v. 455, p. 331—341.
- Abersteiner A., Golovin A., Chayka I., Kamenetsky V.S., Goemann K., Rodemann T., Ehrig K.** Carbon compounds in the West Kimberley lamproites (Australia): Insights from melt and fluid inclusions // Gondwana Res., 2022, v. 109, p. 536—557.
- Akella J., Kennedy G.C.** Melting of sodium chloride to 65 kbar // Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 1135—1140.
- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Rashchenko S.V., Chanyshiev A.D., Litasov K.D.** The system K_2CO_3 — CaCO_3 at 3 GPa: link between phase relations and variety of K—Ca double carbonates at ≤ 0.1 and 6 GPa // Phys. Chem. Miner., 2019, v. 46, p. 229—244.
- Brey G., Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L., Ryabchikov I.D.** Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1983, v. 62, p. 63—74.
- Dalton J.A., Presnall D.C.** Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ from 3 to 7 GPa // Contrib. Mineral. Petrol., 1998, v. 131, p. 123—135.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // Am. Mineral., 2007, v. 92, p. 370—379.

Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 227, p. 73—85.

Druzhbin D., Rashchenko S., Shatskiy A., Crichton W. New high-pressure, high-temperature CaCO_3 polymorph // *ACS Earth Space Chem.*, 2022, v. 6, p. 1506—1513.

Eggler D.H. Peridotite-carbonate relations in the system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$ // *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 1975, v. 74, p. 468—474.

Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle // *Geology*, 2012, v. 40, p. 967—970.

Golovin A., Sharygin I., Kamenetsky V., Korsakov A., Yaxley G. Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: Links to kimberlites // *Chem. Geol.*, 2018, v. 483, p. 261—274.

Golovin A.V., Sharygin I.S., Korsakov A.V., Kamenetsky V.S., Abersteiner A. Can primitive kimberlite melts be alkali-carbonate liquids: Composition of the melt snapshots preserved in deepest mantle xenoliths // *J. Raman Spectrosc.*, 2020, v. 51, p. 1849—1867.

Hasterok D., Chapman D.S. Heat production and geotherms for the continental lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 307, p. 59—70.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.

Jablon B.M., Navon O. Most diamonds were created equal // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2016, v. 443, p. 41—47.

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

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

Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss Y. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals // *Earth Sci. Rev.*, 2014, v. 139, p. 145—167.

Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Mineral. 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 // *Can. Mineral.*, 2013, v. 51, p. 669—688.

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

Katsura T. A revised adiabatic temperature profile for the mantle // *J. Geophys. Res. B: Solid Earth*, 2022, v. 127, e2021JB023562.

Kawamoto T., Yoshikawa M., Kumagai Y., Mirabueno M.H.T., Okuno M., Kobayashi T. Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab // *PNAS*, 2013, v. 110, p. 9663—9668.

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Mantle fluid evolution—a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 243—253.

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

Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 291, p. 126—137.

Kopylova M.G., Gaudet M., Kostrovitsky S.I., Polozov A.G., Yakovlev D.A. Origin of salts and alkali carbonates in the Udachnaya East kimberlite: Insights from petrography of kimberlite phases and their carbonate and evaporite xenoliths // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2016, v. 327, p. 116—134.

Kumagai Y., Kawamoto T., Yamamoto J. Evolution of carbon dioxide-bearing saline fluids in the mantle wedge beneath the northeast Japan Arc // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2014, v. 168, p. 1—13.

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

Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap'eva S.S., Sobolev N.V. Carbonatite melt in type Ia gem diamond // *Lithos*, 2019, v. 342—343, p. 463—467.

- Luth R.W.** Experimental determination of the reaction aragonite plus magnesite = dolomite at 5 to 9 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2001, v. 141, p. 222—232.
- 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.
- Navon O., Hutcheon I., Rossman G., Wasserburg G.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
- Nishiyama N., Katsura T., Funakoshi K.-i., Kubo A., Kubo T., Tange Y., Sueda Y.-i., Yokoshi S.** Determination of the phase boundary between the B1 and B2 phases in NaCl by *in situ* x-ray diffraction // *Phys. Rev.*, 2003, B68, 134109.
- Osugi J., Shimizu K., Inoue K., Yasunami K.** A compact cubic anvil high pressure apparatus // *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 1964, v. 34, p. 1—6.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 690—700.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F.** Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 145—159.
- Palyanov Yu.N., Shatskiy V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *PNAS*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.
- Pistorius C.W.F.T.** Polymorphic transitions of the alkali chlorides at high pressures to 200 °C // *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, v. 25, p. 1477—1481.
- Pistorius C.W.F.T.** Melting curves of the potassium halides at high pressures // *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, v. 26, p. 1543—1548.
- Pistorius C.W.F.T.** Effect of pressure on the melting points of the sodium halides // *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 3513—3519.
- Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Rashchenko S.V., Chanyshv A.D., Litasov K.D.** The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ at 3 GPa // *Phys. Chem. Miner.*, 2018, v. 45, p. 773—787.
- Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Litasov K.D.** The systems KCl--CaCO_3 and KCl--MgCO_3 at 6 GPa // *High Pressure Res.*, 2022, v. 42, p. 245—258.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Melting relations in the chloride–carbonate–silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.
- Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 260—273.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Tarasov A.A., Dymshits A.M., Kovaleva E.** Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkali-rich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton // *J. Raman Spectrosc.*, 2022, v. 53, p. 508—524.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Terasaki H., Katsura T., Ohtani E.** Performance of semi-sintered ceramics as pressure-transmitting media up to 30 GPa // *High Pressure Res.*, 2010, v. 30, p. 443—450.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Yu.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K.-i., Palyanov Yu.N., Ohtani E.** The system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3$ at 6 GPa and 900–1450 °C // *Am. Mineral.*, 2013, v. 98, p. 1593—1603.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D., Chanyshv A.D., Sharygin I.S., Karmanov N.S., Ohtani E.** Effect of alkalis on the reaction of clinopyroxene with Mg-carbonate at 6 GPa: Implications for partial melting of carbonated lherzolite // *Am. Mineral.*, 2017, v. 102, p. 1934—1946.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin D.A., Chanyshv A.D., Litasov K.D.** Revision of the $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ phase diagram at 3 and 6 GPa // *Am. Mineral.*, 2018, v. 103, p. 441—452.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Vinogradova Yu.G., Stepanov K.M., Litasov K.D.** Pyroxene-carbonate reactions in the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \pm \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{MgCO}_3 \pm \text{Na}_2\text{CO}_3 \pm \text{K}_2\text{CO}_3$ system at 3–6 GPa: Implications for partial melting of carbonated peridotite // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2021, v. 176, 34.
- Shatskiy A., Bekhtenova A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Vinogradova Yu.G., Litasov K.D.** Solidus of carbonated phlogopite eclogite at 3–6 GPa: Implications for mantle metasomatism and ultra-high pressure metamorphism // *Gondwana Res.*, 2022a, v. 103, p. 188—204.

Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Litasov K.D. Genetic link between saline and carbonatitic mantle fluids: The system $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3\pm\text{H}_2\text{O}\pm\text{Fe}^0$ at 6 GPa // *Geosci. Front.*, 2022b, v. 13, p. 101431.

Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Litasov K.D. The $\text{KCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ system at 6GPa: A link between saline and carbonatitic diamond-forming fluids // *Chem. Geol.*, 2022c, v. 604, p. 120931.

Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D. The system $\text{KCl}-\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ at 3 GPa // *Minerals*, 2023a, v. 13, 248.

Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Fedoraeva A.S., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Litasov K.D. The $\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ and $\text{NaCl}-\text{MgCO}_3$ systems at 6 GPa: Link between saline and carbonatitic diamond forming melts // *Am. Mineral.*, 2023b, v. 108, p. 709—718.

Spivak A.V., Litvin Yu.A. Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // *Diamond Relat. Mater.*, 2004, v. 13, p. 482—487.

Tappe S., Foley S.F., Stracke A., Romer R.L., Kjarsgaard B.A., Heaman L.M., Joyce N. Craton re-activation on the Labrador Sea margins: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age and Sr-Nd-Hf-Pb isotope constraints from alkaline and carbonatite intrusives // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 256, p. 433—454.

Tomlinson E., Jones A., Milledge J. High-pressure experimental growth of diamond using $\text{C}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KCl}$ as an analogue for Cl-bearing carbonate fluid // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 287—294.

Wang Y., Kanda H. Growth of HPHT diamonds in alkali halides: possible effects of oxygen contamination // *Diamond Relat. Mater.*, 1998, v. 7, p. 57—63.

Weiss Y., McNeill J., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds // *Nature*, 2015, v. 524, p. 339—342.

Weiss Y., Czap J., Navon O. Fluid inclusions in fibrous diamonds // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2022, v. 88, p. 475—532.

Wyllie P.J., Huang W.L. Influence of mantle CO_2 in the generation of carbonatites and kimberlites // *Nature*, 1975, v. 257, p. 297—299.

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

Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Griffin W.L. Diamond formation during metasomatism of mantle eclogite by chloride-carbonate melt // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2018, v. 173, 84.