

УДК 549.211

А.В. Спивак¹, Н.А. Солопова^{1,2},
Ю.А. Литвин¹, Л.С. Дубровинский³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
"Институт экспериментальной минералогии РАН"
142432, Моск. обл., г. Черноголовка, Россия, ул. Акад. Осипяна, 4
E-mail: spivak@iem.ac.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"
119991, г. Москва, ГСП-1, Россия, Воробьевы горы

³ Баварский геологический институт Байройтского университета
D-95440, г. Байройт, Германия

КАРБОНАТНЫЕ РАСПЛАВЫ В УСЛОВИЯХ НИЖНЕЙ МАНТИИ: К ГЕНЕЗИСУ СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗОВ

PT-условия плавления CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 , полей стабильности карбонатных расплавов, а также их разложения на высокотемпературных границах с образованием оксидов и, вероятно, флюида CO_2 изучены при давлении 11–46 ГПа и температуре до 4000 К в аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Построены *PT*-фазовые диаграммы, свидетельствующие, что все изученные карбонаты плавятся конгруэнтно, а расплавы простых карбонатных систем на их основе $\text{CaCO}_3 - \text{C}$, $\text{MgCO}_3 - \text{C}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ при 18–25 ГПа и 1700–2300 К эффективны как раствор-расплавные алмазообразующие среды. Вместе с тем на высокотемпературных границах карбонатных расплавов их разложение сопровождается образованием твердых фаз углерода (алмаза и графита), вероятно, при дальнейшем разложении выделяющегося флюида CO_2 . Такого рода алмазообразующие процессы установлены при температуре выше 3400 К для CaCO_3 , выше 3500 К — для MgCO_3 и выше 2400 К — для Na_2CO_3 . Экспериментальные исследования свидетельствуют, что расплавы простых Са-, Mg- и Na-карбонатов из ассоциации первичных включений в сверхглубинных алмазах устойчивы в *PT*-условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Это позволяет рассматривать их в качестве главных составляющих многокомпонентных ростовых сред сублитосферных алмазов.

Введение. Результаты изучения минералогии первичных включений в сверхглубинных алмазах (обзоры в [1, 12]) свидетельствуют, что процессы природного алмазообразования развиты не только в верхней мантии, но и в веществе переходной зоны и нижней мантии Земли. В связи с этим были начаты исследования химического состава и фазового состояния материнских сред сублитосферных алмазов и включений в физико-химическом эксперименте при высоком давлении [3, 16]. Сингенетические включения в алмазах как

фрагменты материнских сред свидетельствуют об их гетерогенности, химической и парагенетической изменчивости [1, 12].

Нижнемантийные (НМ) включения представлены магнезиовюститом (Mg, Fe)O, Mg-перовскитом (Mg, Fe, Al) SiO_3 , Са-перовскитом (Ca, Fe) SiO_3 , стишовитом SiO_2 и другими минералами наряду с карбонатными — кальцитом (арагонитом?) CaCO_3 , доломитом $\text{CaMg} \times (\text{CO}_3)_2$, сидеритом FeCO_3 , ньеререйтом (Na, K) $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ и нахколитом NaHCO_3 [1, 6, 12, 13, 18]. Магнезиовюстит и перовскиты, включенные в алмазы, минералогически совпадают с породообразующими минералами нижней мантии, о химическом и фазовом составе

© А.В. СПИВАК, Н.А. СОЛОПОВА, Ю.А. ЛИТВИН,
Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 2013

которой принято судить на основании экспериментальных данных о превращении модельных гранатового лерцолита и пиролита верхней мантии при давлении выше 20–22 ГПа [4]. Включения CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ассоциируют также с минералами переходной зоны (ПЗ): рингвудитом $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, мейджоритовым гранатом и др. [1, 6, 12, 13, 18].

Первичные включения карбонатов в сверхглубинных алмазах могут рассматриваться как свидетельство определяющего значения карбонатно-силикатных или карбонатно-оксидно-силикатных расплавов с растворенным углеродом в генезисе алмаза в веществе ПЗ и НМ, как и при образовании алмаза в условиях верхней мантии [2, 14]. Тем не менее, вопросы о составе материнских сред и физико-химических условиях формирования сверхглубинных алмазов и их сингенетических включений могут быть решены исключительно с использованием физико-химического эксперимента при достаточно высоких значениях давления и температуры. Экспериментальный критерий сингенезиса алмаза и включений [2] был эффективно использован при выяснении условий образования алмазов верхней мантии: он стал методологической основой мантийно-карбонатитовой теории генезиса верхнемантийных алмазов [2, 14]. Этот критерий требует, чтобы материнская среда была физико-химически подготовлена к образованию как алмазов, так и всей совокупности парогенных фаз, которые служат источниками первичных включений. Экспериментальные исследования физико-химических условий алмазообразования при *PT*-параметрах ПЗ и НМ Земли будут также выполняться на основе критерия сингенезиса алмаза и включений. Первостепенная задача при этом — исследование фазового состояния карбонатов, представленных в ассоциации первичных включений в сублитосферных алмазах, в особенности при их плавлении.

Цель данной работы — экспериментальное изучение в аппарате с алмазными наковальнями фазовых превращений CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 при статическом давлении до 46 ГПа и температуре до 4000 К, создаваемых путем лазерного нагрева сильно сжатых образцов (особенности методики охарактеризованы в [16]).

Методика эксперимента. Стартовыми материалами служили химические реактивы состава $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}^{13}\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ (получен-

ные на основе изотопа ^{13}C). Таким образом, важная методическая особенность нашего исследования — использование изотопно индивидуальных карбонатов. Это необходимо для того, чтобы исключить возможность искажения результатов эксперимента при непредвиденном попадании в его продукты углерода ^{12}C из наковален, которые изготовлены из природного алмаза.

Экспериментальный образец представляет собой два слоя порошка карбоната, между которыми размещен тонкий слой порошка платины. Образец помещается в отверстие диаметром 150 мкм, заполненное инертным газом неоном, в металлической прокладке из рения, которая зажимается между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями 350 мкм. Послойное расположение карбоната обеспечивает возможность наблюдения за ним в опыте (изображение сильно сжатого вещества сквозь прозрачные алмазные наковальни выводится на экран монитора), а высокая температура генерируется в платине лазерным пучком, который свободно проходит к ней сквозь слой карбоната. Для нагрева был использован Nd : YLF инфракрасный лазер (длина волны 1064 нм). Продолжительность нагрева — около 5 мин. Осуществляется локальный нагрев участков образца диаметром около 50 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными. Давление в образце определяется по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~5 мкм располагается внутри образца. Продукты эксперимента изучены с помощью метода микрорамановской спектроскопии. После окончания нагрева температура образца, который по-прежнему находится в рабочей зоне в отверстии в рениевой прокладке в состоянии сильного сжатия, понижается до комнатной. Для регистрации рамановских спектров используется система *LabRam* с He-Nd-лазером (возбуждаемая длина волны 632 нм). Накопление спектров от разных участков образца может быть произведено также при его постепенной декомпрессии, как и после заделки, когда образец полностью извлечен из рабочего отверстия в рениевой прокладке.

Опыты по образованию алмаза в системах $\text{CaCO}_3\text{—C}$, $\text{MgCO}_3\text{—C}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—C}$ проводились на многопуансонном аппарате высокого давления (на прессе усилием 1200 т фирмы

Sumitomo). В качестве источника углерода использован порошок графита марки МГОСЧ, который смешивали с порошком карбоната (карбонат — 60 вес. %, графит — 40). Использована сборка ячейки 10/5, в которой достигается давление до 25 ГПа и температура до 2400 К. Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны в [10]. Исходный материал помещали в капсулу высотой 2,2 и диаметром 1,6 мм, изготовленную из рениевой фольги. Высокая температура была создана с использованием нагревателя из LaCrO_3 . Капсула была изолирована от нагревателя цилиндром из MgO . Точность определения давления и температуры оценивалась в $\pm 0,5$ ГПа и ± 50 °С соответственно. Продолжительность нагрева составляла 5—10 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Экспериментальные исследования фа-

зового состояния карбонатов кальция, магния и натрия, плавления и условий разложения их расплавов с образованием соответствующих оксидных соединений и CO_2 , а также твердого углерода (графита и алмаза) выполнены в интервале статического давления 8,5—46,0 ГПа при температуре до 3900 К. В экспериментальных образцах наблюдаются участки с видимыми признаками лазерного нагрева карбонатов ~50 мкм. Результаты экспериментов приведены в таблице. Они использованы для определения границы конгруэнтного плавления карбонатов и границы разложения расплава по реакции $X^{13}\text{CO}_3 = \text{XO} + {}^{13}\text{CO}_2$, где $X = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2$, а также условий образования алмаза и графита с разложением карбонатных расплавов по предполагаемой двухстадийной реакции: (1) $X^{13}\text{CO}_3 = \text{XO} + {}^{13}\text{CO}_2$, где $X = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2$, затем (2) ${}^{13}\text{CO}_2 = {}^{13}\text{C} + \text{O}_2$. На рис. 1

Условия и результаты представительных экспериментов
Conditions and results of representative experiments

Образец	Номер образца	P , ГПа	T , К	Результаты и положение углеродного пика на <i>Raman</i> -спектрах, cm^{-1}
CaCO_3	D1-1	11	3100	Нет углеродных фаз
	S3	11	3700	Графит (^{13}C) 1285, 1535
	D3-1	14	1600	Нет углеродных фаз
	D3-4	14	2700	" " "
	D3-3	14	3700	Графит (^{13}C) 1282, 1532
	D2-3	16	3400	Алмаз (^{13}C) 1280, графит (^{13}C) 1529
	D6-1	35	2500	Нет углеродных фаз
	D10-1	43	2900	Графит (^{12}C) 1580
	D10-2	43	3500	Алмаз (^{13}C) 1280, графит (^{12}C) 1580
	Na_2CO_3	ND2-1	23	1800
ND2-2		23	2700	Алмаз ($^{12} + {}^{13}\text{C}$) 1290
ND3-1		27	1550	Нет углеродных фаз
ND4-1		30	2100	" " "
ND5-1		33	2600	Алмаз ($^{12} + {}^{13}\text{C}$) 1300, графит ($^{12} + {}^{13}\text{C}$) 1312, 1550
ND9-2		42	2000	Нет углеродных фаз
ND9-3		42	2700	Алмаз ($^{12} + {}^{13}\text{C}$) 1290
ND10-1		46	1600	Алмаз (^{12}C) 1332
ND10-2		46	2100	Алмаз (^{13}C) 1286
ND10-3		46	2600	Алмаз ($^{12} + {}^{13}\text{C}$) 1290
MgCO_3	MD1	21	3500	Алмаз (^{13}C) 1280
	MD2	43	3600	" " "
	AD2-1	7	1800	Нет углеродных фаз
	AD3-1	22	3000	" " "
	AD4	33	2400	" " "
	AD3-3	22	2100	" " "

Примечание. Эксперименты проведены на аппарате с алмазными наковальнями. Продолжительность каждого — 5 мин.

Note. The experiments have been conducted using diamond anvil cell. Duration of each — 5 min.

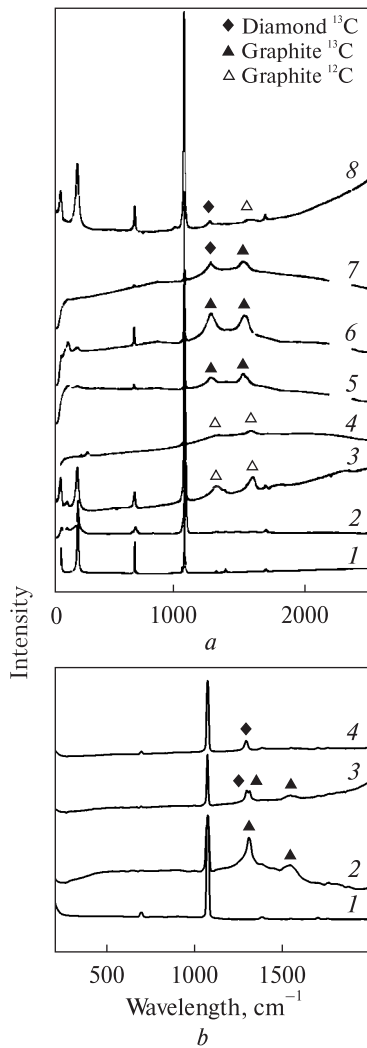


Рис. 1. Показательные рамановские спектры образцов: *a* — $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ и фаз твердого углерода: 1 — при нормальных условиях; 2 — обр. D3-4, 14 ГПа и 2700 К; 3 — обр. D10-1, 43 ГПа и 2900 К; 4 — обр. S2, 21 ГПа и 3000 К; 5 — обр. D6-3, 35 ГПа и 3900 К; 6 — обр. D3-3, 14 ГПа и 3700 К; 7 — обр. D2-3, 16 ГПа и 3400 К; 8 — обр. D10-2, 43 ГПа и 3500 К; *b* — $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ и фаз твердого углерода: 1 — при нормальных условиях; 2 — обр. DN3-1, 33 ГПа, 2600 К; 3 — обр. DN3-2, 33 ГПа, 2900 К; 4 — обр. DN7-3, 46 ГПа, 2600 К. Спектры собирались с разгруженных образцов при нормальных условиях

Fig. 1. Model Raman spectra of samples: *a* — $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ and phases of solid carbon: 1 — in normal conditions; 2 — sample D3-4, 14 GPa and 2700 K; 3 — sample D10-1, 43 GPa and 2900 K; 4 — sample S2, 21 GPa and 3000 K; 5 — sample D6-3, 35 GPa and 3900 K; 6 — sample D3-3, 14 GPa and 3700 K; 7 — sample D2-3, 16 GPa and 3400 K; 8 — sample D10-2, 43 GPa and 3500 K; *b* — $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ and phases of solid carbon: 1 — in normal conditions; 2 — sample DN3-1, 33 GPa, 2600 K; 3 — sample DN3-2, 33 GPa, 2900 K; 4 — sample DN7-3, 46 GPa, 2600 K. Spectra were taken from discharged samples in normal conditions

приведены показательные рамановские спектры $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ и твердых фаз углерода разного изотопного состава.

В результате проведенных статических экспериментов установлено, что плавление карбоната кальция $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ конгруэнтно при 11–43 ГПа и от 2000 до 2600 К. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поле конгруэнтного плавления карбоната кальция достаточно широкое и простирается при 20–43 ГПа от 2100–2600 до 3300–3400 К. Эти результаты уточняют предварительную фазовую диаграмму CaCO_3 , по [11]. Подтверждается существование высокотемпературной границы фазового поля расплава CaCO_3 . На этой границе происходит разложение расплава CaCO_3 на CaO и CO_2 .

Вместе с тем появление сильно сжатого флюида CO_2 влечет за собой его дальнейшее разложение с образованием алмаза и/или графита при 11–43 ГПа и температуре выше 3300–3400 К. Raman-спектроскопическое исследование образцов, нагреваемых выше 3400 К, после закалки показало присутствие алмазного пика (1280 см^{-1}), характерного для алмаза с изотопным составом ^{13}C . Очевидно, алмаз образовался в двухступенчатой реакции за счет углерода карбоната кальция $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ при его разложении на $\text{CaO} + ^{13}\text{CO}_2$ и последующем разложении $^{13}\text{CO}_2$ на алмаз ^{13}C и кислород подобно тому, как это описано в [17]. При этом *PT*-параметры обсуждаемых опытов относятся к двухфазовому полю $\text{CaO} + \text{CO}_2$ на фазовой диаграмме карбоната кальция (рис. 2, *a*). Это свидетельствует о том, что разложение $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ происходит в расплавленном состоянии, а не в твердом, как об этом сообщалось в [5].

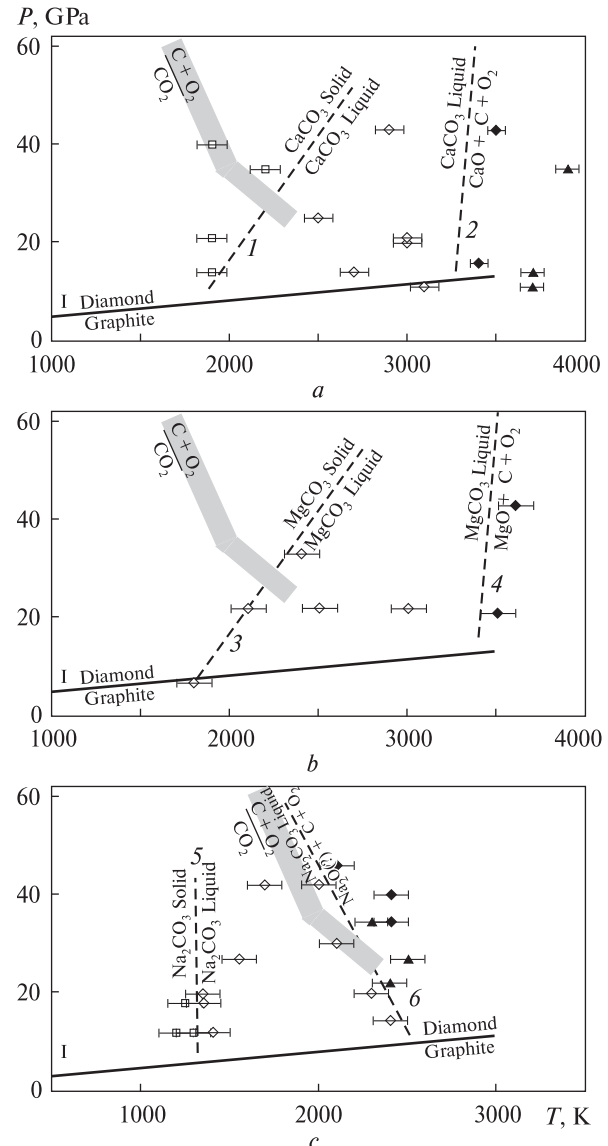
Проведены эксперименты по определению поля устойчивости расплава Mg-карбоната (рис. 2, *b*). В результате показано, что в случае MgCO_3 , как и CaCO_3 , существует достаточно широкое поле, где карбонатные расплавы устойчивы после конгруэнтного плавления. В области высоких значений температуры (по предварительным экспериментальным оценкам при 3300–3600 К и 20–30 ГПа) расплав карбоната магния претерпевает разложение на MgO и, вероятно, CO_2 . Сильно сжатый флюид CO_2 , в свою очередь, разлагается на твердую углеродную фазу (судя по образованию алмаза и графита) и O_2 . С полученными данными согласуются результаты термоди-

Рис. 2. Фазовые диаграммы карбонатных систем: линия *I* — граница равновесия алмаз/графит [7], серое поле представляет границу разложения CO₂ [17], экспериментальные точки: светлый квадрат — твердая фаза, светлый ромб — расплав, черный ромб — алмаз в образце, черный треугольник — метастабильный графит в образце. Отрезки прямых, совмещенные с экспериментальными точками, — погрешности определения температуры; *a* — система CaCO₃ (*1* — граница конгруэнтного плавления карбоната кальция; *2* — граница разложения расплава карбоната кальция); *b* — система MgCO₃ (предварительные данные, *3* — граница конгруэнтного плавления карбоната магния; *4* — граница разложения расплава карбоната магния); *c* — система Na₂CO₃ (*5* — граница конгруэнтного плавления карбоната натрия; *6* — граница разложения расплава карбоната натрия)

Fig. 2. Phase diagrams of carbonate systems: line *I* — equilibrium boundary diamond/graphite [7], grey field represents decomposition boundary of CO₂ [17], experimental points: light square — a solid phase, light rhomb — melt, black rhomb — diamond in a sample, black triangle — metastable graphite in a sample. Segments of straight lines, matched with the experimental points, are the errors of temperature determining; *a* — a system of CaCO₃ (*1* — the congruent melting boundary of calcium carbonate; *2* — boundary of calcium carbonate melt decomposition); *b* — a system of MgCO₃ (preliminary data, *3* — the congruent melting boundary of magnesium carbonate; *4* — boundary of magnesium carbonate melt decomposition); *c* — a system of Na₂CO₃ (*5* — the congruent melting boundary of sodium carbonate; *6* — boundary of sodium carbonate melt decomposition)

намических расчетов диаграммы состояния MgCO₃ [9].

Положение границы конгруэнтного плавления карбоната натрия Na₂CO₃ (рис. 2, *c*) определено с использованием многопуансонного аппарата высокого давления в опытах при давлении 14 и 20 ГПа и температуре 1200—1400 К согласно методу высокотемпературной закалки. Экспериментальные исследования пределов устойчивости расплава Na₂CO₃ в интервале значений давления 14—46 ГПа и температуры 2100—3000 К с использованием аппарата с алмазными наковальнями и лазерным нагревом свидетельствуют о том, что фазовое поле Na-карбонатного расплава с высокотемпературной стороны ограничено линией реакции его разложения, вероятно, на оксид Na₂O и сильно сжатый флюид CO₂. Действи-



тельно, в опытах с использованием аппарата с алмазными наковальнями при 21—46 ГПа и более 2100 К обнаруживаются графит и алмаз на основе изотопа ¹³C. В рамановском спектре образцов, полученных при 23—46 ГПа и 2100—3000 К, присутствует полоса, характерная для алмаза ¹³C с максимумом 1294 см⁻¹. Также в спектрах образцов наблюдаются характерные для графита ¹³C широкие полосы *G* с максимумом 1546—1551 см⁻¹ и полосы *D* с максимумом 1305—1325 см⁻¹. Условия настоящих экспериментов согласуются с *PT*-параметрами, при которых флюид CO₂ неустойчив [17]. Подобно CaCO₃ и MgCO₃ он сразу же может разлагаться на кислород и элементарный углерод с образованием алмаза и/или графита в зависимости от термодинамических и кинетических условий реакции.

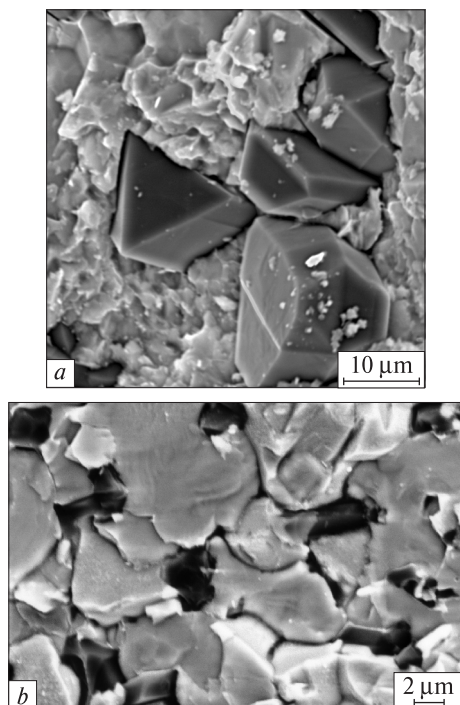


Рис. 3. Спонтанные кристаллы алмаза (темные фазы) в закаленном расплаве (обр. 5137, 18 ГПа и 1900 К): *a* — карбоната кальция, *b* — карбоната магния

Fig. 3. Spontaneous diamond crystals (dark phases) in hardened melt (sample 5137, 18 GPa and 1900 K): *a* — calcium carbonate, *b* — magnesium carbonate

Возможность образования графита ^{12}C за счет углерода карбонатов в данных случаях исключается, поскольку в работе использованы карбонаты на основе углерода ^{13}C . Наиболее вероятным источником углерода при образовании графита ^{12}C в данном случае может быть углерод алмазных наковален. При этом графит ^{12}C формируется как термодинамически метастабильная фаза. Об этом свидетельствует то, что *PT*-параметры экспериментов, в которых он появляется, относятся к полю термодинамической устойчивости алмаза на фазовой диаграмме углерода [7]. Признаки прямой графитизации алмазных наковален в зоне образца в условиях эксперимента не обнаруживаются. Более вероятным представляется растворение алмаза наковален в карбонатном расплаве при их непродолжительном контакте и последующая кристаллизация метастабильного графита в процессе закалки. Физико-химический механизм образования метастабильного графита в карбонатном расплаве-растворе углерода в *PT*-условиях стабильности алмаза рассмотрен в работе [15].

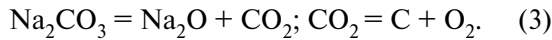
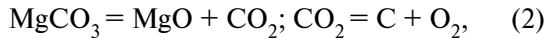
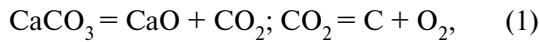
Эксперименты по кристаллизации алмаза в системах $\text{CaCO}_3 - \text{C}$, $\text{MgCO}_3 - \text{C}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$, а также изотопно чистого алмаза на основе изотопа углерода ^{13}C выполнены на установке высокого давления типа многопуансонного аппарата при давлении 18–25 ГПа и температуре до 2500 К. В результате установлена высокая алмазообразующая эффективность простых карбонатных систем при данных *PT*-условиях. В опытах при давлении 18 ГПа были получены бесцветные прозрачные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса размером 5–30 мкм (рис. 3). В случае использования в качестве растворителя углерода MgCO_3 и $\text{Na}_2 \times \text{CO}_3$ в экспериментах при 20–25 ГПа был получен мелкозернистый алмазный материал размером до 1–2 мкм, который идентифицирован с помощью *Raman*-спектроскопии. Соответствующие спектры образцов содержат интенсивный узкий алмазный пик 1332 см^{-1} .

Кроме того, в результате установлена возможность кристаллизации алмаза с составом изотопа ^{13}C в Ca-карбонатном ($\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$) расплаве-растворе углерода ^{13}C . Представительный *Raman*-спектр полученных кристаллов алмаза содержит интенсивный узкий алмазный пик 1280 см^{-1} , что соответствует алмазу с содержанием ^{13}C 100 % [8].

Заключение. Экспериментально исследованы фазовые отношения при плавлении и построены фазовые диаграммы систем CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 при давлении до 46 ГПа и температуре до 4000 К. Получены доказательства конгруэнтного плавления Ca-, Mg-карбонатов при температуре выше 2000 К и давлении 11–43 ГПа и Na-карбоната при температуре выше 1200 К и давлении до 46 ГПа. Определено, что карбонатные расплавы указанных соединений устойчивы в достаточно широких пределах значений давления и температуры, при этом впервые в статическом эксперименте определено положение высокотемпературных границ фазовых полей расплавов.

Впервые показано, что при достижении высокотемпературных границ Ca-, Mg- и Na-карбонаты разлагаются с образованием соответствующих оксидов и, вероятно, флюида. Выделяющийся свободный CO_2 , в свою очередь, распадается с образованием твердых форм углерода — алмаза или графита (в зависимости от термодинамических и кинетических условий их нуклеации). При этом ис-

пользование в эксперименте изотопно индивидуальными $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}^{13}\text{CO}_3$, $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ однозначно свидетельствует об образовании алмаза ^{13}C за счет углерода карбоната в двухступенчатых реакциях разложения карбонатных расплавов на высокотемпературных границах их фазовых полей:



Вместе с тем, получены экспериментальные данные, в соответствии с которыми расплавы простых карбонатных систем на основе $\text{CaCO}_3 - \text{C}$, $\text{MgCO}_3 - \text{C}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ при 18–25 ГПа и 1700–2300 К эффективны как раствор-расплавные алмазообразующие среды у низкотемпературных границ фазовых полей карбонатных расплавов. Эти результаты перспективны в плане их приложения к модели многокомпонентного состава карбонатно-оксидно-силикатных материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных минеральных включений в них на основе критерия сингенезиса алмаза и включений.

Работа поддержана Мин. обр. науки РФ, соглашениями 8317, 8378 и договором 16.740.11.0621, грантами РФФИ 13-05-00835, 12-05-33044 и 11-05-00401, DFG приоритетная программа SPP 1236.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каминский Ф.В. Минералогия и геохимия нижней мантии. — М.: ГЕОХИ РАН, 2011. — 68 с.
2. Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Бобров А.В. и др. Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента // Геохимия. — 2012. — 50, № 9. — С. 811–847.
3. Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10–22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов // Докл. Акад. наук. — 2011. — 439, № 6. — С. 803–806.
4. Akaogi M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Advances in High-Pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 1–13. — (Geol. Soc. of America Spec. Pap.; No 421).
5. Bayarjargal L., Shumilova T.G., Friedrich A., Winkler B. Diamond formation from CaCO_3 at high pressure and temperature // Eur. J. Mineral. — 2010. — 22. — P. 29–34.
6. Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L. et al. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2007. — 260, No 1–2. — P. 1–9.
7. Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S. et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. — 1996. — 34. — P. 141–153.
8. Chrenko R.M. C-13-doped diamond — Raman-spectra // J. Appl. Phys. — 1988. — 63, No 12. — P. 5873–5875.
9. Fiquet G., Guyot F., Kunz M. et al. Structural refinements of magnesite at very high pressure // Amer. Miner. — 2002. — 87. — P. 1261–1265.
10. Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G. et al. A new large-volume multianvil system // Phys. Earth and Planet. Inter. — 2004. — 143. — P. 507–514.
11. Ivanov A.B., Deutsch A. The phase diagram of CaCO_3 in relation to shock compression and decomposition // Ibid. — 2002. — 129. — P. 131–143.
12. Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of "super-deep" mineral inclusions in diamond // Earth-Sci. Revs. — 2012. — 110. — P. 127–147.
13. Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S. et al. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // Miner. Mag. — 2009. — 73, No 5. — P. 797–816.
14. Litvin Yu.A. High-pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in High-Pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 83–103. — (Geol. Soc. of America Spec. Pap.; No 421).
15. Spivak A.V., Litvin Yu.A. Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // Diamond and Related Materials. — 2004. — 13. — P. 482–487.
16. Spivak A.V., Litvin Yu.A., Ovsyannikov S.V. et al. Stability and breakdown of $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ melt associated with formation of ^{13}C -diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // J. Solid State Chem. — 2012. — 191. — P. 102–106.
17. Tschauner O., Mao H.-k., Hemley R.J. New transformation of CO_2 at high pressures and temperatures // Phys. Rev. Lett. — 2001. — 87, No 7. — P. 075701-1-4.
18. Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S., Schreiber A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brasil // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2009. — 286. — P. 292–303.

Поступила 06.03.2013

*А.В. Спивак, Н.О. Солопова,
Ю.А. Литвин, Л.С. Дубровинский*

КАРБОНАТНІ РОЗПЛАВИ В УМОВАХ НИЖНЬОЇ МАНТІЇ: ДО ГЕНЕЗИСУ НАДГЛИБИННИХ АЛМАЗІВ

РТ-умови плавлення CaCO_3 , MgCO_3 і Na_2CO_3 , полів стабільності карбонатних розплавів, а також їх розкладання за високих значень температури з утворенням оксидів і, ймовірно, флюїду CO_2 вивчено в умовах тиску 11–46 ГПа і температури до 4000 К в апараті з алмазними ковадлами і лазерним нагріванням. Побудовано РТ-фазові діаграми, які свідчать, що всі

досліджені карбонати плавляються конгруентно, а розплави простих карбонатних систем на їх основі $\text{CaCO}_3 - \text{C}$, $\text{MgCO}_3 - \text{C}$ і $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ за 18–25 ГПа і 1700–2300 К ефективні як розчин-розплавні алмазоутворювальні середовища. Разом з тим на високо-температурних межах карбонатних розплавів їх розкладання супроводжується утворенням твердих фаз вуглецю (алмазу і графіту), ймовірно, під час подальшого розкладання флюїду CO_2 , що виділяється. Подібні алмазоутворювальні процеси встановлені за температури понад 3400 К для CaCO_3 , 3500 К — для MgCO_3 і 2400 К — для Na_2CO_3 . Результати експериментального дослідження свідчать, що розплави простих Са-, Mg- і Na-карбонатів з асоціації первинних включень у надглибинних алмазах є стійкими за *PT*-умов перехідної зони та нижньої мантії Землі. Це дозволяє розглядати їх як головні складові багатокомпонентних ростових середовищ сублітосферних алмазів.

*A.V. Spivak, N.A. Solopova,
Yu.A. Litvin, L.S. Dubrovinsky*

CARBONATE MELTS AT LOWER MANTLE CONDITIONS: TO SUPERDEEP DIAMONDS GENESIS

PT-conditions of melting of CaCO_3 , MgCO_3 and Na_2CO_3 , of phase fields for carbonates stable melts and of high-temperature boundaries of the melts decomposition have been studied at 11–46 GPa and up to 4000 K using diamond anvil cell with laser heating. *PT*-phase diagrams of carbonates have been plotted. It was found that the studied carbonates melt congruently and melts of the simple carbonate systems $\text{CaCO}_3 - \text{C}$, $\text{MgCO}_3 - \text{C}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ are effective as diamond forming media melt-solution at 18–25 GPa and 1700–2300 K. Decomposition of carbonate melts is accompanied with formation of solid carbon phases (diamond and graphite) at their high-temperature boundaries. Such kind of diamond forming processes were determined at above 3400 K for CaCO_3 , 3500 K for MgCO_3 and 2400 K for Na_2CO_3 . Experimental studies evidence demonstrates that melts of simple Ca-, Mg- and Na-carbonates as primary inclusions on superdeep-seated diamonds are stable at *PT*-conditions of the transition zone and lower mantle. This allows considering them as the main components of multicomponent growth medium of sublithospheric diamonds.