На правах рукописи

Cmf

# СПИВАК Анна Валерьевна

# Генезис сверхглубинного алмаза и первичных включений в веществе нижней мантии Земли (экспериментальные исследования)

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте экспериментальной минералогии Российской академии наук

## Научный консультант:

**Литвин Юрий Андреевич -** профессор, доктор химических наук, зав. лабораторией флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН

## Официальные оппоненты:

Кадик Арнольд Арнольдович – профессор, доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН Каминский Феликс Витольдович - профессор, доктор геолого-минералогических наук, президент КМ Диамонд Эксплорайшн Лтд., Ванкувер, Канада Гирнис Андрей Владиславович – доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией геохимии ИГЕМ РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана Российской академии наук.

Защита состоится «11» марта 2016 года в 14 час. 30 мин. в ауд. 415 на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ им. М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27) и на сайте

http://istina.msu.ru/dissertation\_councils/councils/1074023/.

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_ 20\_\_ года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.002.06, доктор геолого-минералогических наук

Киселева И.А.

Ruceauf

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Проблема генезиса сверхглубинных алмазов возникла, когда в алмазах были обнаружены включения минералов с глубин 410-660 км переходной зоны (ПЗ) (Moore, Gurney, 1985, 1989) и > 660 км нижней мантии (HM) Земли (Scott Smith et al., 1984). В дальнейшем были получены данные (Harte et al., 1989; Harte, Harris, 1994; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 2000, 2005; Kaminsky et al., 2001, 2009; Davies et al., 2004; Brenker et al., 2007; Wirth et al., 2009; Рябчиков, 2011; Zedgenizov et al., 2014) о включениях в нижнемантийных алмазах минеральных фаз ультрабазитовой (ферропериклаз, бриджменит, Ca,Si-перовскит, фаза ТАПП - джефбенит и др.), базитовой - «эклогитовой» (стишовит, Ca,Si-перовскит, бриджменит, фаза «Эгг») и карбонатитовой (MgCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.) ассоциаций (Kaminsky, 2012) и их генетическом значении. Ксенолиты пород нижней мантии не обнаружены на поверхности подобно породам верхней мантии в кимберлитах, и включения в сверхглубинных алмазах являются уникальным минералогическим материалом с глубин нижней мантии Земли. Минеральный состав нижней мантии оценен по субсолидусным превращениям пиролита при соответствующих *РТ*-условиях (Irifune and Ringwood, 1993; Helffrish, Wood, 2001; Litasov, Otani, 2003; Akaogi, 2007 и др.). Первичные включения формировались совместно со сверхглубинными алмазами И захватывались растущими алмазами как парагенные фазы обшей ИЗ материнской среды. В связи с этим актуальными задачами становятся экспериментальные исследования, направленные на раскрытие химического и фазового составов материнских сред нижнемантийных алмазов и первичных включений, физико-химического механизма их совместного образования в материнских средах, а также генетических отношений материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных включений с исходными породами и минералами нижней мантии. В подобных исследованиях по проблеме генезиса верхнемантийных алмазов (Litvin, 2007; Spivak, Litvin, 2008; Литвин и др., 2012) обосновано решение, что их материнскими средами являются силикаткарбонатные (карбонатитовые) расплавы с растворенным углеродом, которые ответственны за формирование самих алмазов и их первичных включений. В разработана мантийно-карбонатитовая результате концепция генезиса верхнемантийных (Литвин, 2009). Аналитические алмазов данные ПО парагенным включениям в нижнемантийных сверхглубинных алмазах не противоречат тому, что подобные физико-химические механизмы образования алмазов и первичных включений действуют на всех глубинах мантии Земли.

### Цели и задачи работы

Главная научная цель – обоснование химического и фазового состава материнских сред сверхглубинных алмазов и физико-химических механизмов формирования первичных включений в парагенезисе с алмазами. Важной изучение физико-химических условий целью является плавления И ультрабазит-базитовой магматической эволюции как исходных оксидсиликатных пород нижней мантии, так и оксид-силикат-карбонатных алмазообразующих материнских расплавов. Основными задачами настоящей работы с использованием методологии и результатов физико-химического эксперимента являются:

1. изучение фазовых отношений при плавлении простых карбонатов Mg, Ca и Na (представительных минералов во включениях ПЗ и HM в сверхглубинных алмазах), а также многокомпонентных карбонатных составов системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в отношении границ плавления, устойчивости частичных и полных расплавов, вероятности их разложения до элементарного углерода;

2. изучение фазовых отношений при плавлении исходного оксидсиликатного вещества НМ с оценкой физико-химических механизмов его ультрабазит-базитовой эволюции;

3. изучение фазовых отношений при плавлении представительной оксидсиликат-карбонатной системы материнских сред алмазов и включений периклаз MgO – вюстит FeO – стишовит SiO<sub>2</sub> – бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> – Ca,Siперовскит (CaSiO<sub>3</sub>) – карбонат (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) с оценкой физико-химических механизмов ее ультрабазит-базитовой эволюции;

4. экспериментальное моделирование образования нижнемантийных сверхглубинных алмазов в парагенезисе с ультрабазитовыми и базитовыми минералами первичных включений;

5. изучение роли ультрабазит-базитовой магматической эволюции оксидсиликатной нижней мантии, а также в очагах алмазообразующих расплавов (с построением схематической «диаграммы сингенезиса» алмазов и первичных включений в режиме фракционной кристаллизации);

6. разработка генетической классификации первичных включений в сверхглубинных алмазах нижней мантии и построение обобщенной диаграммы материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных включений.

## Фактический материал и методы исследования

Работа основана на результатах экспериментальных исследований, проведенных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте экспериментальной минералогии Российской академии наук. Осуществлено свыше 100 экспериментов на аппарате высокого давления с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой» при 7,0 - 8,5 ГПа и 1100 - 2300 °C в модельных карбонатных системах, в том числе по синтезу алмаза в расплавах этих систем с растворенным углеродом. Использованы результаты более 200 экспериментов на аппарате высокого давления с алмазными наковальнями и лазерным нагревом при давлениях до 80 ГПа и температурах до 3700 °C по изучению стабильности модельных карбонатных систем и взаимодействия карбонатов с основными нижнемантийными минералами. Проведено более 50 экспериментов на многопуансонном аппарате высокого давления при 11-26 ГПа и 800-2500 °С по изучению фазовых отношений в модельных карбонатных, оксид-силикатных, оксид-силикаткарбонатных и оксид-силикат-карбонат-углеродных системах в рамках научного сотрудничества в Баварском Геоинституте Университета г.Байройт (Германия). В работе применялся комплексный подход к исследованию полученных экспериментальных образцов. Широко использовался метод Раман-спектроскопии, в том числе *in situ*, для определения карбонатных, углеродных, оксидных и силикатных фаз из опытов в аппарате с алмазными наковальнями, обработано более 1000 Раман-спектров. Выполнено не менее 2000 электронно-зондовых рентгеноспектральных анализов.

### Защищаемые положения

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (представительные МдСО3, СаСО3 и 1. Простые карбонаты компоненты первичных карбонатных включений в сверхглубинных алмазах и их материнских расплавах) плавятся конгрузнтно с образованием однофазовых полей стабильных карбонатных расплавов при РТ-условиях ПЗ и НМ (11-73ГПа/1700-3000°С, 12-80ГПа/1800-2600°С и 11-46ГПа/2400-1700°С, соответственно). Высокотемпературные границы фазовых полей CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> карбонатных расплавов  $Na_2CO_3$ И определяются двухступенчатыми реакциями разложения карбонатный расплав = оксид +  $CO_2$  и  $CO_2 = O_2 + C$ .
- 2. На *РТ*-диаграмме многокомпонентной системы MgCO<sub>3</sub>- FeCO<sub>3</sub> CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, включающей главные карбонатные компоненты материнских магм сверхглубинных алмазов, определены эвтектический солидус при 12-23 ГПа/900-1100°С и ликвидус при 12-23 ГПа/1300-1600°С. При полном и частичном плавлении ее равновесные отношения определяются фазами полностью смесимых расплавов и твердых растворов (Mg,Fe)CO<sub>3</sub>,  $Na_2(Ca,Mg,Fe)(CO_3)_2$  $(Mg,Ca,Na_2,Fe)CO_3$ И Температуры первичного плавления Mg-Fe-Ca-Na-карбонатной системы на солидусе ниже геотермальных для ПЗ и НМ, что обеспечивает физико-химические условия

генерации окид-силикат-карбонатных материнских сред сверхглубинных алмазов при данных *PT*-параметрах.

- 3. Фазовые отношения при плавлении нижнемантийной системы MgO-FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> при 24-26 ГПа характеризуются перитектической реакцией  $(Mg,Fe)SiO_3+L=(Mg,Fe)O+SiO_2$  (возникающей В граничной тройной системе MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>) И соответствующей нонвариантной перитектической точкой L+(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>+(Mg,Fe)O+SiO<sub>2</sub>+CaSiO<sub>3</sub>. При этом создаются физико-химические условия для образования в магматических условиях парадоксальной ассоциации Mg-Fe-оксидов и SiO<sub>2</sub>, невозможной в условиях верхней мантии и переходной зоны. Показана эффективность режима фракционной кристаллизации в формировании стишовита *in situ* в составе нижнемантийной базитовой ассоциации, тогда как минералы неограниченных твердых растворов периклаз-вюстит (MgO·FeO)<sub>ss</sub> можно отнести к «сквозным» ультрабазит-базитовым.
- 4. Фазовые отношения при плавлении оксид-силикат-карбонатных материнских сред сверхглубинных алмазов НМ в системе MgO-FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Carb\*, где Carb\*=MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при 24-26 ГПа характеризуются перитектической реакцией (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>+L=(Mg,Fe)O+SiO<sub>2</sub> в присутствии CaSiO<sub>3</sub> и Carb\* и соответствующей нонвариантной точкой  $L+(Mg,Fe)SiO_3+(Mg,Fe)O+SiO_2+CaSiO_3+Carb^*$ . перитектической При ЭТОМ создаются физико-химические условия для образования парадоксальной ассоциации Mg-Fe-оксидов и SiO<sub>2</sub> совместно с CaSiO<sub>3</sub> и карбонатными минералами. Образование стишовита в ассоциации с (Mg,Fe)О в материнских расплавах осуществимо исключительно в режиме фракционной кристаллизации.
- 5. Простые и многокомпонентные карбонатные расплавы являются эффективными алмазообразующими средами при РТ-условиях ПЗ и НМ. Нуклеация и кристаллизация алмаза в расплавах гетерогенных оксидсиликат-карбонат-углеродных систем определяется концентрационным барьером нуклеации (КБНА), значение которого составляет 65-70 масс.% оксид-силикатных компонентов в алмазообразующей системе при 26 ГПа. Нижнемантийная материнская система (Mg,Fe)O - (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - CaSiO<sub>3</sub> - (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - С при 26 ГПа соответствует критерию сингенезиса и характеризуется сингенетическим формированием алмаза и полного набора парагенных нижнемантийных минералов.

6. Обоснована генетическая классификация сингенетических минеральных включений в сверхглубинных алмазах и компонентов алмазообразующей оксид-силикат-карбонат-углеродной материнской среды. Первичные гетерогенные включения отнесены к парагенным – главным растворимым и растворимым (в материнских расплавах); примесным а также К ксеногенным примесным нерастворимым и несмесимым с материнскими расплавами. Ha основе генетической классификации разработана обобщенная диаграмма состава многокомпнентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях нижней мантии Земли.

Научная новизна. Большая часть выполненных экспериментальных работ при сверхвысоких давлениях не имеет аналогов и проводилась впервые: 1) экспериментально изучены фазовые отношения при плавлении простых и многокомпонентных карбонатных систем при давлениях до 80 ГПа и построены их фазовые диаграммы; 2) исследованы фазовые отношения при плавлении системы HM периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) – Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) и построены фазовые диаграммы; 3) показано, что образование стишовита в веществе НМ возможно в результате фракционной кристаллизации ультрабазит-базитовых магм НМ; это позволяет отнести стишовит к нижнемантийным in situ базитовым минералам; 4) исследованы фазовые отношения при плавлении материнской системы алмазообразующего очага НМ ферропериклаз (Mg,Fe)O – бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> – стишовит SiO<sub>2</sub> - Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) - карбонат (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - С и построены фазовые диаграммы (в том числе в режиме фракционной кристаллизации); показано, что предложенный состав алмазообразующего соответствует критерию сингенезиса; очага полностью 5) установлена алмазообразующая эффективность простых и многокомпонентных карбонатуглеродных расплавов, а также расплавов гетерогенных оксид-силикаткарбонат-углеродных систем; 6) образование оксид-силикат-карбонатных материнских сред сверхглубинных алмазов и наблюдаемых в них первичных гетерогенных включений в условиях ПЗ и НМ обусловлено физико-химически и согласуется с данными минералогии сингенетических включений в алмазах ПЗ и НМ; 7) разработана генетическая классификация первичных гетерогенных включений в глубинных алмазах HM; 8) на основе результатов физикоаналитической химического эксперимента И минералогии включений разработана модель алмазообразования в условиях ПЗ и НМ.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия простых и многокомпонентных карбонатных расплавов с главными минеральными фазами HM - ферропериклазом (Mg,Fe)O, бриджменитом MgSiO<sub>3</sub>, Ca,Siперовскитом CaSiO<sub>3</sub> и стишовитом SiO<sub>2</sub> образуются полностью смесимые оксид-силикат-карбонатные расплавы. При ЭТОМ установлена алмазообразующая эффективность простых и многокомпонентных карбонатуглеродных расплавов, а также расплавов гетерогенных оксид-силикаткарбонат-углеродных систем. Также реализованы процессы нуклеации массовой кристаллизации сверхглубинных алмазной фазы И алмазов, совместного формирования алмазов и парагенных минералов. Это обеспечивает применимость результатов физико-химического эксперимента с системами, близкими к природным в отношении многокомпонентных граничных составов, алмазообразующим процессам ПЗ и НМ. Разработана практичная К генетическая классификация первичных гетерогенных включений в глубинных алмазах. Предложена модель алмозообразования в условиях НМ. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов определения сверхглубинных алмазов и ксенолитов исходных пород переходной зоны и нижней мантии. Они также представляют интерес при подготовке учебных программ по минералогии, кристаллографии, петрологии и геохимии мантии Земли.

Апробация работы. Основные результаты исследований, которые легли в основу настоящей работы, обсуждались на различных российских И международных научных совещаниях, в том числе 33- и 34-ом Международных Геологических Конгрессах (Осло, 2008; Брисбен, 2012), 19, 21 и 23-ей Международных Гольдшмидтовских конференциях (Давос, 2009; Прага, 2011; 19-ом Международной Флоренция, 2013; Прага 2015), Совещании минералогической ассоциации (Кобе, 2006), Генеральной ассамблее Европейского геологического союза (Вена, 2012-2014), 1-ой Европейской минералогической конференции (Франкфурт-на-Майне, 2012), 16- и 17-ой Международных конференциях по росту кристаллов (Пекин, 2010; Варшава, 2013), XXII Конгрессе и Генеральной ассамблее Международного союза кристаллографии (Мадрид, 2011), Международной конференции Европейской группы по высоким давлениям (Лион, 2014), Ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2008–2015), Всероссийских конференциях по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2008; Сыктывкар, 2011; Новосибирск, 2015). Результаты исследований, изложенные в диссертации, отражены в 141 публикациях, из них 22 стати в рецензируемых журналах и 36 статей в сборниках и 83 тезисов

8

докладов на всероссийских и международных конференциях, а также в отчетах по проектам РФФИ, программам Президиума РАН и грантам Президента РФ «Ведущие научные школы» и «Молодые кандидаты наук».

<u>Структура и объем работы</u>. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения общим объемом 216 страниц, содержит 18 таблиц и 93 иллюстраций. Список литературы включает 196 наименования.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность И благодарность своему учителю и научному консультанту профессору, доктору химических наук, заведующему лабораторией флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН Юрию Андреевичу Литвину за постоянную поддержку, направлений И результатов обсуждение основных экспериментальных исследований и, в особенности, за предложенный последовательный физикохимический подход к проблеме. В течение всей работы автор пользовался научными и методическими консультациями профессора Л.С. Дубровинского и профессора Н. Дубровинской (Баварский Геоинститут), за что автор глубоко признателен и благодарен. За плодотворные дискуссии и обсуждения различных аспектов диссертации автор искренне благодарен член-корр. РАН, д.г.-м.н. Ю.Б. Шаповалову, д.х.н. Е.Г. Осадчему, д.г.-м.н. О.Г. Сафонову, д.г.м.н. Э.С. Персикову, д.г.-м.н. Н.С. Горбачеву, д.г.-м.н. А.В. Боброву, к.г.-м.н. А.В. Кузюре, к.г.-м.н. А.В. Костюк, к.г.-м.н. Т.В. Сетковой. За эффективное содействие и постоянное сотрудничество автор очень благодарен к.г.-м.н. Н.А. Солоповой. Автор выражает признательность коллегам ИЗ Баварского Геоинститута, с которыми осуществлялись совместные исследования на разных этапах работы: к.х.н. А. Курносову, С.А. Овсянникову, Е. Быковой, И. Купенко. Автор выражает искреннюю благодарность Л.П. Редькиной, А.И. Шпагину и Е.С. Захарченко за всестороннюю техническую помощь в проведении экспериментов; а также к.т.н. А.А. Вирюс, к.ф.-м.н. К.В. Вану, Д.А. Варламову и А.А. Некрасову за помощь в проведении электронно-зондовых исследований. Особая благодарность всем сотрудникам ИЭМ РАН и БГИ, а также всей своей семье за постоянную моральную поддержку.

<u>Условные обозначения, принятые в автореферате.</u> Ol - оливин, Wds вадслеит, Rwd - рингвудит, Grt - грант, Maj - мэйджорит, Opx - ортопироксен, Cpx - клинопироксен, Per - периклаз, fPer - ферропериклаз, Wus - вюстит, Mws магнезиовюстит, Brd - бриджменит, Fbrd – (Mg,Fe)-бриджменит, CaPrv - CaSiO<sub>3</sub> со структурой перовскита, Coe - коесит, Sti - стишовит, Cal - кальцит, Arg арагонит, Mag - магнезит, Sid - сидерит, D - алмаз, G - графит, L - расплав, Carb - карбонат, Carb\* - многокомпонентная карбонатная система MgCO<sub>3</sub>- FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научное и практическое значение работы.

Глава I. Химический состав и минералогия переходной зоны и нижней мантии Земли: обзор аналитических и экспериментальных данных

1.1.Экспериментальные оценки минерального состава переходной зоны и нижней мантии в рамках изохимической модели мантии Земли.

Главные особенности химического состава мантии Земли достоверно раскрываются на глубинах 150-250 км по ксенолитам пород верхней мантии (BM), доставленных поверхности Земли. Оказывается, BM к что петрологически дифференцирована и состоит, главным образом, из силикатных магматических пород – перидотитов (~95 об.%) и эклогитов (~5 об.%) (Mathias et al., 1970). В качестве первичной недифференцированной ультрабазитовой породы ВМ обоснован гипотетический пиролит (химически аналогичен смеси распространенного перидотита из ксенолитов и океанического базальта) (Ringwood, 1962, 1975). К первичной породе отнесен и гранатовый лерцолит (ксенолит из кимберлитов) (Ito K., Kennedy G.C., 1967; O'Hara, 1968; MacGregor, Carter, 1970; Литвин, 1991), наименее истощенный легкоплавкими элементами, и который по химическим и минералогическим характеристкам близок к пиролиту Рингвуда.

Достоверные данные о транспорте ксенолитов пород из переходной зоны (ПЗ) и нижней мантии (НМ) Земли отсутствуют (Stachel et al., 2005). Возможная минералогия мантии оценена по экспериментальным субсолидусным превращениям пиролита или гранатового лерцолита при РТусловиях ПЗ и НМ (рис. 1 а) при допущении изохимической модели первичного всех глубинах. Главными породообразующими вещества мантии на BM гранатового лерцолита (пиролита) являются минералами ОЛИВИН  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , ортопироксен  $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ , клинопироксен  $(Ca,Mg,Fe)_2Si_2O_6$  и гранат (Mg,Fe)<sub>3</sub>(Fe,Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. В ультрабазитовом веществе мантии на глубинах ~ 410 км (12-16 ГПа) происходит полиморфный переход оливина с ромбической сингонией (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в вадслеит со шпинелевой структурой (чем определяется граница ВМ/ПЗ, рис. 2), а около 520 км (18-22 ГПа) вадслеита в рингвудит с кубической сингонией. Выше 24 ГПа (~ 660 км) образованием ферропериклаза рингвудит распадается с (Mg.Fe)O И бриджменита (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> с перовскитовой структурой (чем контролируется граница ПЗ/HM, рис.2) (Ringwood and Irifune, 1988; Chudinovskikh and Boehler, 2001). Происходит также при ~24 ГПа переход мэйджорита в бриджменит с возможной примесью глиноземистой фазы, а также в Ca,Si-перовскит (рис. 1a).



Рис.1. Диаграммы минерального состава и фазовых переходов в веществе мантии при геотермальных условиях (Helffrish and Wood, 2001) для составов пиролита (a) и океанического базальта (MORB) (б) по экспериментальным данным (Irifune and Ringwood, 1993; Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001; Aoki and Takahashi, 2004; Akaogi, 2007).

Вопрос о происхождении магматических эклогитов (базитовых пород) в ультрабазитовом дифференцированном веществе ВМ дискуссионен в течение продолжительного времени, начиная с (O'Hara, 1968; Ringwood, 1975). Магматическая in situ версия, поддерживаемая минералогически (Соболев Н.В., 1974) и петрохимически (Маракушев, 1989), получила развитие как модель образования эклогитов В процессах фракционной кристаллизации ультрабазитовых магм (Литвин, 1991; Litvin, 2012). Она контролируется перидотитовой перитектикой с потерей ортопироксена (Литвин, 1991) и реакционной гранатизацией оливина при его взаимодействии с жадеитовым компонентом (Litvin Yu.A., Gasparik T.; 1996; Gasparik T., Litvin Yu.A., 1997; Litvin et al., 2000; Butvina V.G., Litvin Yu.A., 2010; Litvin, 2012). При этом снимается проблема «эклогитового барьера» (O'Hara, 1968) на ПУТИ ультрабазит-базитовой магматической эволюции.

В сложной многостадийной метаморфической модели (Walter et al., 2008; al., Harte. Richardson, 2012: Shatsky et 2008: Stachel. Harris, 2008) рассматривается субдукционное перемещение океанических базальтов (MORB) мантии с последующим магматическим на горизонты внедрением В ультрабазитовую ассоциацию пород ВМ. Для поддержки данной версии выполнены соответствующие эксперименты по субсолидусным превращениям океанического базальта в эклогит (рис. 1б). Базальты содержат повышенные содержания SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, FeO и Na<sub>2</sub>O по сравнению с пиролитом. При

11

условиях переходной зоны клинопироксен переходит в гранат, коэсит в стишовит, в результате доминирующим базальтовым минералом становится мэйджорит. У границы с нижней мантией к мэйджориту и стишовиту добавляется Ca,Si-перовскит, выделившийся за счет мэйджорита при ~20 ГПа (Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001). На границе ПЗ/НМ при 25-28 ГПа происходит формирование ассоциации нижней мантии: стишовит, (Mg,Fe,Al)-бриджменит, и Ca,Si-перовскит, а также Al- фазы (рис. 1б).

Экспериментальные данные на рисунке 1а демонстрируют изохимическое изменение минералогии ультрабазитовой верхней мантии (Ol, Opx, Cpx, Grt) в переходной зоне (Ol $\rightarrow$ Wds $\rightarrow$ Rwd) и Maj (с полной гранатизацией пироксенов), а также в верхних горизонтах HM – fPer, Fbrd, CaPrv. При этом стишовит, как *in situ* минерал нижней мантии, образоваться не может.

# 1.2. Минеральные ассоциации переходной зоны и нижней мантии Земли во включениях в глубинных алмазах

Одним важнейших 0 ИЗ источников сведений веществе алмазообразующей среды в условиях ПЗ и НМ являются первичные ростовые включения в сверхглубинных алмазах. Впервые ассоциация ферропериклаз (Mg,Fe)O + бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> наблюдалась в сверхглубинном алмазе из кимберлитовой трубки Коффифонтейн (ЮАР) (Scott Smith et al., 1984). Первоначально бриджменит описывался как высокоглинозёмистый энстатит и был известен как Mg-перовскит; он получил свое название в 2014г. (Tschauner et al., 2014). Многочисленные зёрна ферропериклаза, бриджменита, Ca,Siперовскита и ассоциирующих с ними в качестве ростовых включений в алмазах других глубинных минералов были найдены и детально описаны в работах (Harte and Harris, 1994; Harris et al., 1997; Harte et al., 1999; Hutchison et al., 2001, Wilding et al., 2001; Kaminsky et al., 2009a, 2010). Этими работами положено начало систематическому изучению минеральных ассоциаций HM ИЗ включений в алмазах. Минеральный состав такого рода включений весьма разнообразен, в настоящее время выделяют три ассоциации (Kaminsky et al., 2009; Kaminsky, 2012). Это – ультраосновная или ультрабазитовая (по аналогии с ультраосновным парагенезисом ВМ); принадлежность к ней определяется сонахождением или срастанием минерала с ферропериклазом и бриджменитом: Ca,Si-перовскит (Harte et al., 1999; Hayman et al., 2005), стишовит (Kaminsky et al., 2001; Tappert et al., 2005), ТАРР-джефбенит (Kaminsky et al., 2001; Hayman et al., 2005), фазы с составами оливина (Hayman et al., 2005), шпинели (Tappert et al., 2005; Bulanova et al., 2010) и хромшпинели (Kaminsky et al., 2001), сфен (Kaminsky et al., 2009а), пикроильменит, самородные железо (Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2009а) и никель (Davis et al., 2004). Примером другой, базитовой - эклогитовой ассоциации

нижнемантийных алмазах включений В (по аналогии С эклогитовым парагенезисом BM) является совместное образование «фазы Эгг» и стишовита (Wirth et al., 2007). Интересна ассоциация стишовита (нередко в сростках) с фазами периклаз-вюститовых твердых растворов (Mg,Fe)O, которые являются индикаторными минералами исходного вещества НМ. Это позволяет считать стишовит также in situ минералом НМ. Устойчивая в НМ ассоциация оксидов (Mg,Fe)O и SiO<sub>2</sub> (стишовит) парадоксальна, поскольку для ВМ и ПЗ она невозможна из-за реакций кварца или коэсита с MgO и FeO с образованием MgSiO<sub>3</sub> (энстатит) и FeSiO<sub>3</sub> (ферросилит). По оценкам (Литвин, 2014; Litvin et физико-химический механизм «стишовитового al., 2014) парадокса» В магматических системах НМ и алмазообразующих расплавах связан С перитектической реакцией бриджменита. Ранее глиноземистая «фаза Эгг» (AlSiO<sub>3</sub>OH) идентифицирована в экспериментальных образцах базальтовых составов при 25-28 ГПа. При этом мэйджорит оставался устойчивым в ассоциации с бриджменитом (Irifune and Ringwood, 1993; Sano et al., 2004; Akaogi, 2007). Интересно, что достаточно представительная карбонатитовая ассоциация обнаруживается в виде микро- и нано-включений в сверхглубинных алмазах ПЗ и НМ. Карбонатные включения в сверхглубинных алмазах представлены MgCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> и CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Магнезит найден совместно с доломитом в полиминеральном включении карбонатитовой ассоциации в глубинном алмазе (Kaminsky and Wirth, 2013).



Рис.2. Схема вертикального разреза Земли с фазовыми переходами основных мантийных минералов, показывающая области кристаллизации алмазов (Stachel et al., 2005).

Обнаружены также щелочные карбонаты ньеререит Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и нахколит NaHCO<sub>3</sub> (Kaminsky et al., 2009). Карбонатные фазы ассоциируют с Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-рингвудитом, CaSiO<sub>3</sub>-, СаТіО<sub>3</sub>-перовскитами, а также С бриджменитом, ферропериклазом, мэйджоритовым гранатом И другими минералами ПЗ и HM (Brenker et al., 2007; Kaminsky et al., 2009; Wirth et al., 2009). Первичные включения карбонатов в сверхглубинных алмазах могут свидетельствовать об определяющем значении карбонат-оксид-силикатных («карбонатитовых») расплавов с растворенным углеродом в генезисе алмаза в условиях ПЗ и НМ Земли.

1.3. Актуальные задачи экспериментальных физико-химических исследований алмазообразующих сред и магматических систем НМ

Нижнемантийные алмазы идентифицированы по индикаторной в данном случае ассоциации ферропериклаз (Mg,Fe)O + бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> среди их первичных включений. Распространено представление, что гетерогенные первичные включения в «сверхглубинных» алмазах являются минералами HM. При этом *in situ* генезис преобладающих ультрабазитовых минералов связывается с исходным материалом HM, тогда как базитовых – с субдуцированным веществом литосферы.

Альтернативной является точка зрения, что первичные включения минералов HM – это фрагменты частично расплавленных материнских сред сверхглубинных алмазов. Это отвечает экспериментально обоснованному критерию сингенезиса алмазов и включений (Litvin et al., 2012): природная материнская среда должна быть физико-химически способной к образованию как алмазов, так и всей совокупности парагенных и ксеногенных фазвключений. Отсюда, роль первичных включений в определении химического и фазового состава гетерогенной материнской среды становится определяющей и инициирует целенаправленные физико-химические экспериментальные исследования.

Сходство ультрабазитовых минералов первичных включений В сверхглубинных алмазах, с одной стороны, и экспериментально обоснованной ассоциации исходных пород НМ, с другой, находит объяснение в мантийнокарбонатитовой концепции сингенезиса сверхглубинных алмазов и включений (Litvin, Spivak et al., 2014). Образование карбонатов и карбонатных расплавов обусловлено метасоматической карбонатизацией коренных ультрабазитовых ферропериклаз-бриджменитовых пород НМ. Локализованные карбонатные расплавы растворяют главные и акцессорные минералы НМ, формируя в основе оксид-силикат-карбонатные материнские расплавы с растворенным углеродом, которые стягиваются и объединяются в алмазообразующих очагах. На ранней стадии образования алмаза при охлаждении очагов парагенно с алмазами из материнских расплавов в результате перекристаллизации растворенных ранее ультрабазитовых минералов НМ образуются их аналоги, которые фрагментарно захватываются растущими алмазами в виде включений.

Ha основе данной концепции определены актуальные задачи экспериментальных физико-химических исследований. Главным вопросом становится экспериментальное исследование фазовых отношений **(B** приближении) при плавлении И кристаллизации равновесном многокомпонентной многофазовой системы MgO-FeO-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Mg-Fe-Ca-Na - карбонат)-С при 24-26 ГПа, в рамках которой реализуются представительные ультрабазитовые И базитовые химические составы материнских расплавов алмазов и включений, а также все аналоги минеральных фаз НМ ключевого значения.

Ввиду сложности и неизученности данной системы при *PT*-параметрах нижней мантии, целесообразными являются ее экспериментальные исследования в следующей последовательности:

1. Изучение плавления карбонатов и стабильности карбонатных расплавов в *РТ*-условиях ПЗ и HM:

- простые карбонаты MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

- многокомпонентная карбонатная система MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (включает главные карбонатные компоненты алмазообразующих сред HM).

2. Изучение фазовых отношений при плавлении оксид-силикатной системы (Mg,Fe)O-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в *PT*-условиях HM (включает все главные ультрабазитовые и базитовые оксидные и силикатные компоненты не только алмазообразующих сред, но и коренного вещества HM):

- граничная тройная система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> (включает определяющие как ультрабазитовые фазы - бриджменит и ферропериклаз, так и базитовые - стишовит и магнезиовюстит);

- четверная система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub> (с полным представительством ключевых ультрабазитовых и базитовых фаз HM).

3. Изучение фазовых отношений при плавлении оксид-силикат-MgO-FeO-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Mg-Fe-Ca-Naкарбонатной системы главные оксидные, карбонат) (включает силикатные И карбонатные компоненты алмазообразующих сред НМ).

4. Изучение кристаллизации сверхглубинного алмаза и минеральных фаз первичных включений в системе MgO-FeO-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Mg-Fe-Ca-Na - карбонат)-С в условиях ПЗ и НМ (с целью построения фазовой «диаграммы сингенезиса» сверхглубинных алмазов и первичных включений как наглядного воплощения критерия сингенезиса).

15

5. Определение фазовых отношений при плавлении главных систем исходного вещества HM материнских сред нижнемантийных И алмазов. сверхглубинных Это позволит раскрыть физико-химические механизмы и закономерности магматической эволюции нижней мантии и генезиса сверхглубинного алмаза.

### Глава II. Методика экспериментальных исследований

В главе рассмотрена методика проведения эксперимента при высоких давлениях и температурах. Тестовые опыты при 7,0 - 8,5 ГПа были выполнены на аппарате с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой» (Литвин, 1991) в ИЭМ РАН. Была использована ячейка из литографского камня (известняк Алгети, Грузия) и графитовый нагреватель, служивший также капсулой для стартовых смесей. Давление в опытах определялось с точностью  $\pm 0,1$  ГПа на основе реперных полиморфных переходов в Ві, ТІ и Ва (Homan, 1975). Калибровка корректировалась для высоких температур по кривой равновесия графит/алмаз (Bundy et al., 1996) по методу растворения/роста алмазных затравок в многокомпонентном карбонатном расплаве (Spivak, Litvin, 2004). Температура определялась с точностью  $\pm 20^{\circ}$ С по калибровочной кривой с использованием термопар Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>/Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub>.

Эксперименты при высоких давлениях (до 80 ГПа) выполнены в аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (Eremets, 1994). При этом использовались углеродсодержащие вещества (карбонаты, графит) на основе изотопа <sup>13</sup>С, чем исключалось искажение результатов при попадании в образец изотопа <sup>12</sup>С из алмазных наковален. Стартовое вещество помещается в рабочую камеру, которая представляет собой отверстие диаметром 200-100 мкм и высотой 30-40 мкм в металлической прокладке из рения. В рабочем состоянии камера с исследуемыми веществами заполнена инертным газом неоном и зажата между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями диаметром 250-350 мкм. Давление в образце определяется с точностью ±0,1 ГПа по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~5 экспериментального образца. Для располагается внутри нагрева МКМ используется Nd:YLF инфракрасный лазер (длина волны 1064 нм). Температура с точностью ±100°С. Локальный нагрев осуществляется определяется сканированием лазерным лучом участков образца диаметром около 50 - 100 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными.

Экспериментальные работы при 10 - 26 ГПа и температурах до 2500 °C выполнялись в аппарате высокого давления типа «многопуансонный пресс» с использованием стандартных 18/11, 14/8, 10/5, 10/4 и 7/3 сборок в Баварском Геоинституте Университета Байройта (Германия). Схема сборки ячейки и

методика эксперимента подробно описаны в работах (Frost, 2004; Liebske and Frost, 2012). Высокие температуры создавались нагревателем из LaCrO<sub>3.</sub> Точность измерения давления и температуры  $\pm 0,1$  ГПа и  $\pm 50^{\circ}$ С, соответственно. Калибровка давления для каждого набора при комнатной температуре проводилась, ориентируясь на переходы в Bi (Lloyd, 1971; Getting, 1998), в ZnS и GaAs (Onodera and Ohtani, 1980). При калибровке температуры использовалась данные W<sub>3</sub>Re<sub>97</sub>-W<sub>25</sub>Re<sub>75</sub> - термопары.

При планировании и обработке экспериментов по исследованию фазовых отношений при плавлении карбонатных и оксид-силикат-карбонатных алмазообразующих сред, а также оксид-силикатных систем НМ использованы методы физической химии многокомпонентных многофазовых систем (Rhines, 1956; Палатник, Ландау, 1961; Захаров, 1964).

Охарактеризованы особенности аналитических методов для исследования результатов эксперимента при использовании методов сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового анализа, Раман- и рентгенспектроскопии.

## Глава III. Экспериментальное изучение плавления карбонатов и стабильности карбонатных расплавов в *РТ*-условиях ПЗ и НМ

3.1. Экспериментальное изучение фазового состояния при плавлении простых карбонатов CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 80 ГПа

Экспериментальные исследования фазового состояния карбонатов кальция, магния и натрия, плавления и условий разложения их расплавов с образованием соответствующих оксидных соединений и СО<sub>2</sub>, а также твердого углерода (графита и алмаза) выполнены в интервале статических давлений 8.5 -3500 °С. Результаты экспериментов при температурах 80.0 ГПа до использованы для определения границы конгруэнтного плавления карбонатов и границы разложения расплава по реакции  $X^{13}CO_3 = XO + {}^{13}CO_2$ , где X = Ca, Mg, условий образования алмаза и графита с разложением Na<sub>2</sub>, а также карбонатных расплавов по предполагаемой двухстадийной реакции: (1) X<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> = XO +  ${}^{13}$ CO<sub>2</sub>, где X=Ca, Mg, Na<sub>2</sub>, и затем (2)  ${}^{13}$ CO<sub>2</sub> =  ${}^{13}$ C + O<sub>2</sub>.

В результате проведенных статических экспериментов установлено, что плавление карбоната кальция  $Ca^{13}CO_3$  является конгруэнтным при 11-73 ГПа и от 1700 °C до 2700 °C. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поле конгруэнтного плавления карбоната кальция является достаточно широким, простираясь при 20 - 43 ГПа от 1800 - 2300 до 3000 - 3100 °C. Эти результаты уточняют предварительную фазовую диаграмму CaCO<sub>3</sub>, построенную по данным ударных экспериментов (Ivanov A.B., Deutsch A., 2002). Подтверждается существование высокотемпературной границы фазового поля расплава CaCO<sub>3</sub>. На этой границе происходит разложение расплава CaCO<sub>3</sub>

на CaO и CO<sub>2</sub>. Вместе с тем появление сильно сжатого флюида CO<sub>2</sub> влечет за собой его дальнейшее разложение с образованием алмаза и/или графита при 11-73 ГПа и температурах выше 3000 - 3100 °C. Раман-спектроскопическое исследование образцов, нагреваемых выше 3100 °C, после закалки показало присутствие алмазного пика (1280 см<sup>-1</sup>), характерного для алмаза с изотопным составом <sup>13</sup>C. Очевидно, алмаз образовался в двухступенчатой реакции за счет углерода карбоната кальция Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> при его разложении на CaO + <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> и последующего разложения <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> на алмаз <sup>13</sup>C и кислород подобно тому, как это имело место в работе (Tschauner et al., 2001). При этом *PT*-параметры обсуждаемых опытов относятся к двухфазовому полю CaO + CO<sub>2</sub> на фазовой диаграмме карбоната кальция (рис. 3). Это свидетельствуют о том, что разложение Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> происходит в расплавленном состоянии.

Проведены эксперименты по определению поля устойчивости расплава Mg-карбоната (рис. 4). В результате показано, что в случае MgCO<sub>3</sub>, как и у СаСО<sub>3</sub>, существует достаточно широкое поле, где карбонатные расплавы устойчивы после конгрузнтного плавления при 12/84 ГПа и 1800/2600 °С соответственно. В области высоких температур расплав карбоната магния претерпевает разложение на MgO и, вероятно, CO<sub>2</sub> Сильно сжатый флюид CO<sub>2</sub> в свою очередь разлагается на твердую углеродную фазу (судя по образованию алмаза и графита) и О2. Положение границы конгрузнтного плавления карбоната натрия  $Na_2CO_3$ (рис. 5) определено с использованием многопуансонного аппарата высокого давления в опытах при давлениях 14 и 20 ГПа и температурах 1000 – 1100 °С методом высокобарической закалки.



Рис. 3. РТ-фазовая диаграмма СаСО3. Линии: серые – фазовые границы: кальцит, арагонит и расплав СаСО3 (Ivanov, Deutsch, 2002); черные – граница равновесия графит/алмаз (Bundy et al., 1996); 1 – граница разложения СО<sub>2</sub> на С u O<sub>2</sub> (Tschauner et al., 2001; Litasov et al., 2011); 2 – экспериментальная граница стабильности расплава  $CaCO_3$  no результатам данной работы; 3 и 4 – границы разложения СаСО3 на СаО и CO<sub>2</sub> (Bobrovsky et al., 1976) u (Martinez et al., 1995), соответственно, по данным ударно-волнового эксперимента. Экспериментальные точки: черные квадраты - СаСО3 без плавления, белые квадраты – плавление СаСО<sub>3</sub>, черные ромбы \_ разложение  $CaCO_3$  c образованием алмаза или графита <sup>13</sup>С.



Рис. 4. РТ-фазовая диаграмма  $MgCO_3$ . Линии:1- кривая плавления  $MgCO_3$  по результатам данной работы; 2 – кривая плавления  $MgCO_3$  по (Katsura and Ito, 1990); 3 – граница стабильности расплава  $MgCO_3$  по результатам данной работы; 4 – расчетная граница разложения  $MgCO_3$  на MgO и  $CO_2$  (Fiquet et al. 2002). Дополнительные линии: граница равновесия графит/алмаз (Bundy et al., 1996); геотерма (Katsura et al. 2010); граница разложения  $CO_2$  на C и  $O_2$  (Tschauner et al., 2001; Litasov et al., 2011). Экспериментальные точки: белые квадраты - МgCO<sub>3</sub> без плавления, черные квадраты – плавление  $MgCO_3$ , черные ромбы – разложение  $MgCO_3$  с образованием MgO и/или алмаза или графита.



*Puc.* 5. РТ-фазовая диаграмма Линии:1- $Na_2CO_3$ . кривая плавления  $Na_2CO_3$ no результатам данной работы; 2 – граница стабильности расплава *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по результатам данной* работы. Дополнительные линии: граница равновесия графит/алмаз (Bundy et al., 1996); геотерма (Katsura 2010). et al. Экспериментальные точки: белые квадраты - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> без плавления, черные квадраты – плавление Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, черные ромбы и треугольники – разложение Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с образованием алмаза и графита, соответственно.

Экспериментальные исследования пределов устойчивости расплава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в интервале давлений 14 - 46 ГПа и температур 1800 - 2700 °С 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 Na<sub>2</sub>O и сильно сжатый флюид CO<sub>2</sub>. В образцах, полученных при 21 - 46 ГПа и более 1800 °С, обнаруживаются графит и алмаз на основе изотопа <sup>13</sup>С. В рамановском спектре образцов, полученных при 23 - 46 ГПа и 1800 - 2700 °С присутствует полоса, характерная для алмаза <sup>13</sup>С, с максимум 1294 см<sup>-1</sup>. Также в спектрах образцов наблюдаются характерные для графита <sup>13</sup>С широкие полосы G с максимумом 1546 - 1551 см<sup>-1</sup> и полосы D с максимумом 1305 - 1325 см<sup>-1</sup>. Условия настоящих экспериментов согласуются с PT-параметрами, при которых флюид CO<sub>2</sub> неустойчив по данным (Tschauner et al., 2001). Подобно CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> он сразу же может разлагаться на кислород О<sub>2</sub> и элементарный углерод с образованием алмаза и/или графита в зависимости от термодинамических и кинетических условий реакции. Возможность образования графита <sup>12</sup>С за счет углерода карбонатов в данных случаях исключается, поскольку в работе использовались карбонаты на основе углерода  $^{13}$ С. Наиболее вероятным источником углерода при образовании графита  $^{12}$ С в данном случае является углерод алмазных наковален. При этом графит <sup>12</sup>С формируется как термодинамически метастабильная фаза. Об ЭТОМ свидетельствует то, что *РТ*-параметры экспериментов, в которых он появляется, относятся к полю термодинамической устойчивости алмаза на фазовой диаграмме углерода (Bundy et al., 1996). Признаки прямой графитизации образца условиях алмазных наковален в зоне В эксперимента не вероятным представляется растворение обнаруживаются. Более 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 РТ-условиях стабильности алмаза рассмотрен в работе (Spivak, Litvin, 2004).

В результате проведенных экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении построены фазовые диаграммы систем CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при давлениях до 80 ГПа и температурах до 3500 °C; получены доказательства конгруэнтного плавления Ca-, Mg-карбонатов при температурах выше 1700°C и давлениях 11 - 80 ГПа и Na-карбоната при температурах выше 900°C и давлениях до 46 ГПа. Карбонатные расплавы указанных соединений устойчивы в достаточно широких пределах давлений и температур, при этом впервые в статическом эксперименте определено

положение высокотемпературных границ фазовых полей расплавов. Впервые показано, что при достижении высокотемпературных границ Ca-, Mg- и Naразложение образованием карбонатные расплавы испытывают С соответствующих оксидов и, вероятно, флюида. Выделяющийся свободный СО<sub>2</sub> в свою очередь испытывает разложение с образованием твердых форм углерода - алмаза или графита в зависимости от термодинамических и кинетических условий их нуклеации. При этом использование в эксперименте  $Ca^{13}CO_3$ ,  $Mg^{13}CO_3$ ,  $Na_2^{13}CO_3$ индивидуальных однозначно изотопно свидетельствует об образования алмаза <sup>13</sup>С за счет углерода карбоната в реакциях карбонатных двухступенчатых разложения расплавов на высокотемпературных границах их фазовых полей:

 $CaCO_3 = CaO + CO_2; CO_2 = C + O_2 (1),$ 

 $MgCO_3 = MgO + CO_2; CO_2 = C + O_2 (2),$ 

 $Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2; CO_2 = C + O_2 (3).$ 

3.2. Изучение фазовых отношений при плавлении многокомпонентных систем MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 23 ГПа

Экспериментальные исследование *PT*-фазовых отношений при плавлении многокомпонентной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, значимой при формировании базовой карбонатной составляющей материнских магм сверхглубинных алмазов H3 и HM (на основе оценок по минералогии сингенетических включений в них), выполнены при 11- 23 ГПа и 400 - 1800 °C.

Фазовые отношения при плавлении граничной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> представлены на рис. 6. *РТ*-фазовые поля ограничены со стороны низких температур границей эвтектического плавления многокомпонентной системы при 11 ГПа и 1100°С и границей полного плавления системы со стороны высоких температур при 18 ГПа и 1700 °С. Однофазовое поле полностью смесимого Mg-Fe-Na-карбонатного расплава располагается за линией ликвидуса 11/18 ГПа и 1200/1700 °С. Составы закаленных расплавов при частичном плавлении характеризуются высоким содержанием Na компонента (0.64-0.40 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Fe (0.36-0.17 мол.% FeCO<sub>3</sub>) и Mg (0.24-0.19 мол.% MgCO<sub>3</sub>). Фазой ликвидуса является твердый раствор (Mg,Fe)карбоната (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> с составом 0.47-0.39 мол.% FeCO<sub>3</sub>, 0.58-0.24 мол.% MgCO<sub>3</sub> и 0.04-0.01 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве примеси. С понижением температуры состав закаленного расплава - FeCO<sub>3</sub> (0.35-0.26 мол.%), MgCO<sub>3</sub> (0.26-0.11 мол.%) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.63-0.54 мол.%), при этом вместе с ликвидусным карбонатом формируется твердый раствор Na-Mg-Fe-карбоната с составом 0.77-0.56 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.32-0.09 мол.% FeCO<sub>3</sub> и 0.41-0.03 мол.% MgCO<sub>3</sub>. При этом образуется квази-инвариантная эвтектическая ассоциация (Mg,Fe)- карбонат + Na-Mg-Fe-карбонат + расплав (L), которая в свою очередь определяет состав субсолидуса (Mg,Fe)-карбонат + Na-Fe-Mg-карбонат.



Puc. 6. РТ-фазовая диаграмма системы  $MgCO_3$ - $FeCO_3$ - $Na_2CO_3$ . Черные ромбы экспериментальные точки; пунктирные линии границы фазовых полей; сплошная черная линия граница равновесия алмаз/графит (Bundy et al., 1996); серая линия – геотерма (Katsura et al. 2010).

Фазовые отношения при плавлении системы MgCO<sub>3</sub> - FeCO<sub>3</sub> - CaCO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> представлены на рис. 7. Поля частичного правления системы находятся между границей эвтектического плавления со стороны низких температур при 12 ГПа 900°С и границей полного плавления при 23 ГПа и 1700 °С со стороны высоких температур. Однофазовое поле полностью смесимого Mg-Fe-Ca-Naкарбонатного расплава располагается за линией ликвидуса 12/23 ГПа и 1400/1700 °С. При этом состав закаленного карбонатного расплава варьируется в пределах 0.26-0.19 мол.% FeCO<sub>3</sub>, 0.26-0.24 мол.% MgCO<sub>3</sub>, 0.27 мол.% CaCO<sub>3</sub> и 0.29-0.24 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Твердый раствор Mg-Fe карбоната с составом 0.33-0.28 мол.% FeCO<sub>3</sub> и 0.67-0.63 мол.% MgCO<sub>3</sub> с примесью CaCO<sub>3</sub> до 0.4 мол.% и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 0.1 мол.% является фазой ликвидуса системы. При понижении температуры формируется ассоциация (Mg,Fe)-карбонат + Ca-Na-Fe-Mgкарбонат + расплав, при этом состав Ca-Na-Fe-Mg-карбоната характеризуется составом 0.66-0.61 мол.% CaCO<sub>3</sub>, 0.22-0.20 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0.12-0.10 мол.% FeCO<sub>3</sub> с примесью до 0.5 мол.% MgCO<sub>3</sub>. Инвариантная эвтектическая (Mg,Fe)-карбонат + Са-Na-Fe-Mg-карбонат + ассоциация Na-Ca-Fe-Mgкарбонат + расплав определяет формирование субсолидусной ассоциации +(Ca,Na<sub>2</sub>,Fe,Mg)CO<sub>3</sub> + $Na_2(Ca,Fe,Mg)(CO_3)_2$ .  $(Mg,Fe)CO_3$ Состав  $Na_2(Ca, Fe, Mg)(CO_3)_2$  карбоната при этом характеризуется 0.62-0.60 мол.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.21-0.20 мол.% CaCO<sub>3</sub>, 0.12-0.11 мол.% FeCO<sub>3</sub> и до 0.07 мол.% MgCO<sub>3</sub>.



Puc. 7. РТ-фазовая диаграмма системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Черные ромбы – экспериментальные точки; пунктирные линии – границы фазовых полей; сплошная черная линия – равновесия граница алмаз/графит (Bundy et al., 1996); серая линия – геотерма (Katsura et al. 2010).

Данные эксперимента при высоких температурах давлениях И демонстрируют, что расплавы многокомпонентных карбонатов так же, как и простых, устойчивы при условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Как полные, так и частичные карбонатные расплавы стабильны, полностью смесимы и являются эффективными растворителями элементарного углерода, чем определяется сама возможность генезиса сверхглубинного алмаза. Показано, что температуры первичного плавления многокомпонентных систем карбонатных минералов ниже геотермы для ПЗ и НМ, что свидетельствует о возможности генерации материнских сред сверхглубинных алмазов в данных условиях.

Глава IV. Экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) – Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) – карбонат (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Экспериментальные исследования при высоких давлениях и температурах позволяют раскрыть физико-химическую природу эффекта «стишовитового парадокса», характерного для нижнемантийной минеральной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub>.

Фазовые отношения четвертной MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub> системы при 24 ГПа наиболее показательны для вещества верхней части нижней мантии (Литвин, 2014; Litvin et al., 2014). Данное мантийное вещество вызывает особый интерес в связи с его участием в формировании оксид-силикат-карбонатных магм алмазообразующих очагов в условиях HM. Основные породообразующие минералы нижней мантии, вовлеченные в так называемый «стишовитовый парадокс», характеризуются субсолидусными ассоциациями тройной граничной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> (рис. 8). Диаграмма субсолидуса основана

на минералогических и экспериментальных данных (Ito and Takahashi, 1989; Irifune and Tsuchiya, 2007; Kaminsky, 2012), она показывает присутствие стишовита SiO<sub>2</sub>, периклаза MgO, вюстита FeO, бриджменита MgSiO<sub>3</sub>, фаз неограниченных твердых растворов периклаза и вюстита (Mg,Fe)O, а также ограниченных твердых растворов железосодержащего бриджменита (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>. Следует отметить, что железосодержащий компонент FeSiO<sub>3</sub> вовлечен как стабильный в твердый раствор (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> при 24 ГПа. При этом FeSiO<sub>3</sub> является нестабильным и не образуется в качестве промежуточной фазы двойной системы FeO-SiO<sub>2</sub>. Для *РТ*-условий нижней мантии симптоматично, что экспериментальные данные показывают последовательность фазовых полей Fbrd (±(Per·Wus)<sub>ss</sub> ±Sti) Fbrd+(Per·Wus)<sub>ss</sub>+Sti и Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub> при возрастании MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO. содержания FeO компонента В составе системы Предшествующие экспериментальные данные для двойной системы MgO-SiO<sub>2</sub> с промежуточной фазой - бриджменитом (MgSiO<sub>3</sub>) (Liebske, Frost, 2012) показали инвариантную эвтектическую точку  $e_1$ : MgO + MgSiO<sub>3</sub> + L<sub>1</sub> (ультраосновной расплав) и возможную эвтектику  $e_2$ : MgSiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + L<sub>2</sub> (основной расплав) при нижнемантийных давлениях 26 - 34 ГПа. Диаграмма фазовых отношений при плавлении сигнализирует о существовании максимальной температуры инконгрузнтного плавления MgSiO<sub>3</sub>, что является непреодолимым термальным барьером для эволюции L<sub>1</sub> ультрабазитовых первичных расплавов от  $e_1$  до  $e_2$  и, как следствие, о невозможности достижения условий формирования стишовита SiO<sub>2</sub> в эвтектике е<sub>2</sub>. Все это препятствует формированию ассоциации «стишовитового парадокса»  $MgO + SiO_2 (\pm MgSiO_3)$ в рамках MgO-SiO<sub>2</sub> системы.

4.1. Экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) при 24 ГПа

Для экспериментального изучения фазовых отношений при плавлении граничной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> были выбраны два политермических  $(FeO)_{30}(MgO)_{70}$ - $(FeO)_{30}(SiO_2)_{70}$  $(FeO)_{70}(MgO)_{30}-(FeO)_{70}(SiO_2)_{30},$ сечения И которые обозначены стрелками FM1-FS1 и FM2-FS2 на рис. 8. Диаграмма отношений псевдобинарного сечения FM1-FS1 фазовых построена, основываясь на полученных экспериментальных данных (рис. 9). При этом показано, что фазовые отношения наиболее важных ассоциаций субсолидуса Фазовое  $Fbrd+(Per \cdot Wus)_{ss}$ определены ЭТИМ сечением. поле является представительной моделью первичного нижнемантийного ультрабазитового вещества. С последующим возрастанием содержания железистого компонента FeO впервые реализуется «стишовитовый парадокс» в условиях базитовой ассоциации Fbrd+(Per·Mws)<sub>ss</sub>+Sti с участием (Mg,Fe)-бриджменита и без него в

случае базитовой ассоциации (Wus·Per)<sub>ss</sub>+Sti. Полученная последовательность полей субсолидусных фазовых сопоставима с экспериментальными результатами по системам Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Akaogi, 2007), MgSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub> (Irifune and Tsuchiya, 2007) и MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> (Ito and Takahashi, 1989) для PTусловий нижней мантии. Однако, субсолидусные фазовые отношения не дают возможности для определения физико-химического механизма формирования парадоксальной ассоциации стишовита и магнезиовюстита при частичном плавлении нижнемантийных минералов. Ликвидусные фазы при определяющих их формирование условиях показаны в рамках фазовых полей  $L + (Per \cdot Wus)_{ss}$ , L + Fbrd и L + Sti (рис. 9). Изменчивый состав расплавов определяется составами стартовых экспериментальных смесей и связанных с ними ликвидусными фазами, а также закалочными особенностями в случае ультрабазитовых и базитовых расплавов. Фазовые отношения при солидусных условиях (1900 -2000 °C) определяются моновариантной многокомпонентной реакцией Fbrd + L = (Wus·Per)<sub>ss</sub> + Sti, что раскрывает перитектический физико-химический механизм возникновения «стишовитового парадокса». Данный механизм регулируется правилом фаз Райна (Rhines, 1956) и показан фазовым полем, очень которое узкое ПО температуре (в виде короткого отрезка, соответствующей моновариантной кривой). В связи с этим, моновариантная реакция может рассматриваться как квази-инвариантная точка, что позволяет мысленно трансформировать перитектическое фазовое поле в более привычный ВИД \_ точку или линию. Составы солидусных И субсолидусных ферропериклазов/магнезиовюститов и (Mg,Fe)-бриджменитов находятся В соответствии. Когда (Mg,Fe)-бриджменит полностью исчезает в результате перитектической реакции, последующая кристаллизация контролируется моновариантной кривой L+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+Sti при возрастании компонента FeO и понижении температуры, где и завершается формирование «стишовитового парадокса». Диаграмма фазовых отношений псевдобинарного сечения FM2 -FS2 построена, основываясь на полученных экспериментальных данных при 24 ГПа (рис. 10). При увеличении содержания железистого компонента FeO в составе системы ассоциация «стишовитового парадокса» формируется в  $(Wus \cdot Per)_{ss} + Sti.$ Фазами условиях субсолидуса ликвидуса являются магнезиовюстит и стишовит в соответствующих полях L + (Per·Wus)<sub>ss</sub> и L + Sti (рис. 11). Фазовые отношения при солидусных условиях (1850 - 1900°С) определяются полем с ассоциацией L + (Wus·Per)<sub>ss</sub> Sti. +которое контролируется моновариантной котектикой L+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+Sti.

В результате экспериментального изучения двух политермических сечений можно определить фазовые отношения при плавлении нижнемантийной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> при 24 ГПа. На тройной диаграмме

субсолидуса представлена проекция ликвидуса системы (рис. 11). Моновариантные котектические кривые  $L + (Per \cdot Wus)_{ss} + Fbrd$  и L + Sti + Fbrd располагаются в части диаграммы с низким содержанием FeO и начинаются от бинарных систем Per-Brd и Brd-Sti соответственно.



Рис. 8. Диаграмма субсолидусных отношений системы MgO-FeO- $SiO_2$ npu 24 ГПа (Ito and Takahashi, 1989). FM1-FS1 и FM2-FS2 положение политермических сечений составов (FeO)<sub>30</sub>(MgO)<sub>70</sub>-(FeO)<sub>30</sub>( $SiO_2$ )<sub>70</sub> и (FeO)<sub>70</sub>(MgO)<sub>30</sub>-(FeO)<sub>70</sub>( $SiO_2$ )<sub>30</sub>.



Рис. 9. Диаграмма фазовых отношений при плавлении политермического сечения (FeO)<sub>30</sub>(MgO)<sub>70</sub>-(FeO)<sub>30</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>70</sub> при 24 ГПа.



Рис. 10. Диаграмма фазовых отношений при плавлении политермического сечения (FeO)<sub>70</sub>(MgO)<sub>30</sub>-(FeO)<sub>70</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>30</sub> при 24 ГПа.



Рис. 11. Проекция ликвидуса системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> на диаграмму субсолидуса при 24 ГПа.

(Mg,Fe)-бриджменит исчезает в результате перитектической реакции. Результатом данной реакции является совместная кристаллизация магнезиовюстита и стишовита в соответствии с моновариантной котектикой L + (Wus·Per)<sub>ss</sub> + Sti. Фигуративная точка состава первичного вещества нижней мантии располагается в поле субсолидуса (Per·Wus)<sub>ss</sub> + Fbrd. Очевидно, физикохимическое плавление нижнемантийного вещества контролируется моновариантной котектикой L +  $(Per \cdot Wus)_{ss}$  + Fbrd, квази-инвариантной перитектикой L + Fbrd + (Per·Wus)<sub>ss</sub> + Sti и моновариантной котектикой L + (Wus·Per)<sub>ss</sub> + Sti. Однако, эволюция ультрабазитового-базитового расплава не может происходить в равновесном режиме, поскольку условия, где стабилен Это связано с особенностью стишовит, не могут быть реализованы. равновесного плавления и последующей кристаллизации, когда состав системы фиксирован от начала до конца процессов кристаллизации в поле субсолидуса. Поскольку формирование стишовита в качестве in situ минерала нижней мантии не может быть реализовано в условиях равновесия, необходим режим фракционной кристаллизации расплавов. Твердые фазы при формировании покидают область расплава при фракционной кристаллизации за счет гравитационного осаждения при мантийных условиях. Этот процесс непрерывно изменяет общий состав системы и составы остаточных расплавов. Остаточные расплавы системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> обогащаются железистыми компонентами, обеспечивая движение фигуративной точки (с составом кристаллизующегося ультрабазитового расплава) вдоль моновариантной котектики L + (Per·Wus)<sub>ss</sub> + Fbrd к квази-инвариантной перитектике, где после реакционного исчезновения бриджменита продолжает свое движение вдоль моновариантной котектики базитовых расплавов до граничного состава системы. Все это обеспечивает физико-химические условия для формирования ассоциации стишовита с фазами твердых растворов (Per·Wus)<sub>ss</sub>.

4.2. Экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) – Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) при 26 ГПа

Фазовые отношения при плавлении MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub> системы изучались при 26 ГПа. В данном случае Ca,Si-перовскит выступает как один из главных минералов как ультрабазитовой, так и базитовой ассоциаций HM. Таким образом, исследуемая система становится наиболее представительной для исходного вещества HM. Схематическая фазовая диаграмма плавления нижнемантийной системы Per-Sti-Wus-CaPrv, основанная на экспериментальных и теоретических данных, представлена на рис. 12. Граничной основой служит трехкомпонентная система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> с инвариантной перитектикой (р) Fbrd+L = Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>.





Рис. 12. Схематическая фазовая диаграмма плавления нижнемантийной системы Per-Sti-Wus-CaPrv при 26 ГПа.

Рис. 13. Диаграмма фазовых отношений при плавлении политермического сечения (FeO)<sub>21</sub>(MgO)<sub>49</sub>(CaPrv)<sub>30</sub>-(FeO)<sub>21</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>49</sub>(CaPrv)<sub>30</sub> (FMCp-FSCp) системы Per-Sti-Wus- CaPrv при 26 ГПа.

Другими тройными граничными системами являются: 1) Per-Brd-CaPrv с инвариантной эвтектикой (e<sub>1</sub>) Per+Brd+CaPrv = L; 2) Brd-Sti-CaPrv с (e<sub>2</sub>) Brd+Sti+CaPrv = L и 3) Sti-Wus-CaPrv с  $(e_3)$  Sti+Wus+CaPrv = L. Четверная система Per-Sti-Wus-CaPrv имеет квази-инвариантную перитектику (P) Fbrd+L+CaPrv = Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+CaPrv. Для изучения фазовых отношений при плавлении системы выбрано политермическое сечение (FeO)<sub>21</sub>(MgO)<sub>49</sub>(CaPrv)<sub>30</sub>- $(FeO)_{21}(SiO_2)_{49}(CaPrv)_{30}$  (FMCp-FSCp на рис. 12). На основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма фазовых отношений при плавлении данного сечения при 26 ГПа (рис. 15). Подобно сечению MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO,  $(FeO)_{30}(MgO)_{70}-(FeO)_{30}(SiO_2)_{70}$ тройной системы фазовые субсолидуса отношения определены тремя ассоциациями  $(Per \cdot Wus)_{ss}$ +Fbrd+CaPrv,  $(Per \cdot Wus)_{ss}$ +Fbrd+Sti+CaPrv и  $(Wus \cdot Per)_{ss}$ +Sti+CaPrv. Ликвидусные фазы при определяющих их формирование условиях показаны в рамках фазовых полей L + (Per·Wus)<sub>ss</sub> и L + Sti (рис. 13). Фазовые отношения при солидусных условиях (1800-1900 °C) определены моновариантной многокомпонентной реакцией Fbrd +  $L + CaPrv = (Wus \cdot Per)_{ss} + Sti + CaPrv$ , что обеспечивает физико-химический механизм образования «стишовитового парадокса». Са, Si-перовскит появляется в близсолидусных фазовых полях

L+Fbrd+(Per·Wus)<sub>ss</sub>+CaPrv, L+(Per·Wus)<sub>ss</sub>+Fbrd+Sti+CaPrv и L+(Per·Mws)<sub>ss</sub>+Sti+CaPrv. Таким образом, нижнемантийная система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub> сохраняет возможность реализации физико-химического механизма формирования ассоциации стишовит, магнезиовюстит совместно с Ca,Si-перовскитом.

4.3. Экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) – карбонат (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) при 26 ГПа

Фазовые отношения при плавлении системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-Carb\* экспериментально изучены при 26 ГПа. При этом ее многокомпонентная карбонатная составляющая MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Carb\*) включает значимые компоненты, т.е. учитывает составы практически все всех карбонатных минералов, включенных в глубинные алмазы. Поэтому она рассматривается как представительная карбонатная составляющая материнских сред нижнемантийных алмазов. Схематическая диаграмма фазовых отношений при плавлении системы Per-Wus-Sti-Carb\* представлена на рис. 14. Основой тетраэдра составов в данном случае служит трехкомпонентная система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> с инвариантной перитектикой (p) Fbrd+L = Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>. Другими тройными граничными системами являются: 1) Per-Brd-Carb\* с инвариантной эвтектикой (e<sub>1</sub>) Per+Brd+Carb\* = L; 2) Brd-Sti-Carb\* c (e<sub>2</sub>) Brd+Sti+Carb\* = L и 3) Sti-Wus-Carb\* с (e<sub>3</sub>) Sti+Wus+Carb\* = L. Четверная система Per- Sti-Wus-(P) Carb\* имеет псевдо-инвариантную перитектику Fbrd+Carb\*+L Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+Carb\*. Фазовые отношения субсолидуса политермического сечения (Per)<sub>50</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>-(Wus)<sub>50</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>-(Sti)<sub>50</sub>(Carb\*)<sub>50</sub> (CP-CW-CS на рис. 14) определяются существованием фазовых полей Fbrd+(±Per·Wus)<sub>ss</sub>+(±Sti)+Carb\* и (Wus·Per)<sub>ss</sub>+Sti+Carb\*. Основываясь на полученных экспериментальных фазовых данных, построена диаграмма отношений при плавлении сечения  $(FeO)_{15}(MgO)_{35}(Carb^*)_{50}-(FeO)_{15}(SiO_2)_{35}(Carb^*)_{50}$ политермического (FMC1-FSC1 на рис. 14) при 26 ГПа (рис.15). Подобно сечению (FeO)<sub>30</sub>(MgO)<sub>70</sub>-MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>,  $(FeO)_{30}(SiO_2)_{70}$ тройной системы фазовые отношения субсолидуса определены тремя ассоциациями, включающими карбонатные (Per·Wus)<sub>ss</sub>+Fbrd+Carb\*, (Per·Wus)<sub>ss</sub>+Fbrd+Sti+Carb\* минералы И (Wus·Per)<sub>ss</sub>+Sti+Carb\*. Ликвидусные фазы при условиях их формирования, как и в бескарбонатной системе, определяются полями  $L + (Per \cdot Wus)_{ss}$  и L + Sti(рис.18). Фазовые отношения при солидусных условиях (1400-1500°С) определяются моновариантной многокомпонентной peakцией Fbrd + L + Carb\* = (Wus·Per)<sub>ss</sub> + Sti + Carb\*, характеризующей физико-химический механизм формирования «стишовитового парадокса» В карбонат-содержащих алмазообразующих систем НМ. Твердые растворы магнезита и сидерита

первыми карбонатными фазами, которые формируются являются В  $L+Fbrd+(Per\cdot Wus)_{ss}+Carb^*$ , близсолидусных полях L+(Per·Wus)<sub>ss</sub>+Fbrd+Sti+Carb\* И  $L+(Per \cdot Mws)_{ss}+Sti+Carb^*$ . B условиях субсолидуса карбонаты представлены твердыми растворами (Mg,Fe)CO<sub>3</sub>,  $(Ca, Na_2, Fe, Mg)CO_3$  и Na<sub>2</sub>(Ca, Fe, Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Присутствие многокомпонентного карбоната в системе MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> сохраняет способность нижнемантийной системы к реализации физико-химического механизма формирования ассоциации стишовита, магнезиовюстита совместно co всем набором карбонатных минералов.





Рис.14. Схематическая фазовая Рис. диаграмма плавления при нижнемантийной системы Per-Sti- сече Wus-Carb\* при 26 ГПа. (Fee

фазовая Рис.15. Диаграмма фазовых отношений павления при плавлении политермического Per-Sti- сечения (FeO)<sub>15</sub>(MgO)<sub>35</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>-(FeO)<sub>15</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>35</sub>(Carb\*)<sub>50</sub> (FMC-FSC) системы Per-Sti-Wus-Carb\* при 26 ГПа

4.4. Экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы периклаз (MgO) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO<sub>2</sub>) – Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) – карбонат (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) при 26 ГПа

В состав многокомпонентной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaPrv-Carb\* входят практически все главные компоненты материнских сред нижнемантийных алмазообразующих очагов. Фазовые отношения данной системы экспериментально изучены при 26 ГПа. При плавлении карбонаты являются

30

растворителями оксидных силикатных компонентов. Схематическая И диаграмма фазовых отношений при плавлении нижнемантийной системы Per-Wus-Sti-CaPrv-Carb\* представлена на рис. 16. Основанием тетраэдра составов служит политермическое тройное сечение CpP-CpW-CpS четвертной системы Per-Wus-Sti-CaPrv с квази-инвариантной перитектикой (р) Fbrd+L+CaPrv = Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+CaPrv. Граничными системами выступают: 1) Per-Brd-CaPrv-Carb\* с инвариантной эвтектикой ( $e_1$ ) Per+Brd+CaPrv+Carb\*=L; 2) Brd-Sti-CaPrv-Carb\* c ( $e_2$ ) Brd+Sti+CaPrv+Carb\*=L; 3) Sti-Wus-CaPrv-Carb\* c ( $e_3$ ) Sti+Wus+CaPrv+Carb\*=L. Четверная система Per-Sti-Wus-CaPrv-Carb\* имеет перитектику **(P)** Fbrd+CaPrv+Carb\*+L квази-инвариантную = Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+CaPrv+Carb\*. СРСр-СWСр-СSСр на рис. 16 – позиция политермического сечения (Per)<sub>35</sub>(CaPrv)<sub>15</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>-(Wus)<sub>35</sub>(CaPrv)<sub>15</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>-(Sti)<sub>35</sub>(CaPrv)<sub>15</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>. Для изучения фазовых отношений при плавлении было выбрано политермическое  $(FeO)_{10}(MgO)_{25}(CaPrv)_{15}(Carb^*)_{50}$ сечение  $(FeO)_{10}(SiO_2)_{25}(CaPrv)_{15}(Carb^*)_{50}$  обозначенное как FMCpC-FSCpC (рис. 16). фазовые отношения Солидусные определяются инвариантной многокомпонентной реакцией Fbrd + L + CaPrv + Carb\* =  $(Wus \cdot Per)_{ss} + Sti +$ CaPrv + Carb\*. Система MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaPrv-Carb\* сохраняет способность к реализации физико-химического механизма формирования ассоциации стишовит, магнезиовюстит совместно с Ca,Si-перовскитом и всем набором карбонатных минералов (рис. 17).

Таким образом, фазовые отношения при плавлении представительной нижнемантийной оксид-силикат-карбонатной системы ферропериклаз (Mg,Fe)O – бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> – стишовит SiO<sub>2</sub> – Ca,Si-перовскит (CaSiO<sub>3</sub>) – карбонат (Carb\*) при 24 - 26 ГПа и 1350 - 2600 °С определяются перитектической реакцией (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>+L=(Mg,Fe)O+SiO<sub>2</sub> в равновесии с «инертными» фазами CaPrv и Carb\*. Этим создается квази-инвариантная перитектическая точка Fbrd+CaPrv+Carb\*+L=Sti+(Wus·Per)<sub>ss</sub>+CaPrv+Carb\*. В результате возникают физико-химические условия для реализации эффекта «стишовитового парадокса», т.е. к возникновению ассоциации (Mg,Fe)O+SiO<sub>2</sub>. образование стишовита исходном веществе При ЭТОМ В HM И В алмазообразующих результате фракционной средах возможно В ультрабазит-базитовых кристаллизации магматических расплавов. Это позволяет отнести стишовит к нижнемантийным *in situ* базитовым минералам, фазы непрерывных периклаз-вюститовых твердых как растворов тогда «сквозными» минералами для ультрабазитовой являются И базитовой ассоциаций исходного оксид-силикатного вещества нижней мантии и оксидсиликат-карбонатных алмазообразующих расплавов.

31



Рис. 16. Схематическая диаграмма Рис. фазовых отношений при плавлении отно нижнемантийной системы Per-Sti- поли Wus-CaPrv-Carb\* при 26 ГПа. (FeC



# Глава V. Экспериментальное изучение алмазообразующей эффективности простых и многокомпонентных карбонат-углеродных расплавов и расплавов гетерогенных оксид-силикат-карбонат-углеродных систем при *PT*-условиях ПЗ и НМ

5.1. Простые и многокомпонентные карбонат-углеродные системы Эксперименты по кристаллизации алмаза в системах CaCO<sub>3</sub>-C, MgCO<sub>3</sub>-C и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-C, а также изотопно чистого алмаза на основе изотопа углерода <sup>13</sup>C выполнены на установке высокого давления типа многопуансонный аппарат при давлениях 18 - 25 ГПа и температурах до 2200 °C. В результате установлена высокая алмазообразующая эффективность простых карбонатных систем при данных *PT*-условиях. В опытах при 18 ГПа были получены бесцветные, прозрачные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса размерами 5 - 30 мкм (рис. 18). В случае использования в качестве растворителя углерода MgCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в экспериментах при 20 - 25 ГПа был получен мелкозернистый алмазный материал размером до 1 - 2 мкм, который идентифицирован методом Раман-спектроскопии. Раман-спектры полученных образцов содержат интенсивный узкий алмазный пик 1332 см<sup>-1</sup>. Кроме того, осуществлена кристаллизация алмаза с составом изотопа <sup>13</sup>С в Са-карбонатном (Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>) расплаве-растворе углерода <sup>13</sup>С. Представительный Раман-спектр полученных кристаллов алмаза содержит интенсивный узкий алмазный пик 1280 см<sup>-1</sup>, что соответствует алмазу с содержанием <sup>13</sup>С 100% (Chrenko, 1988).



Рис. 18. Спонтанные кристаллы алмаза (черные) в закаленных расплавах: а) карбоната кальция (при 18 ГПа, 1600°С) и б) карбоната магния (при 22 ГПа, 1800°С).

Кристаллизация «сверхглубинного» алмаза НМ осуществлена в Mg-Fe-Са-Nа-карбонатных расплавах-растворах углерода систем MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-С и MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-С при 24 -26 ГПа. когда многокомпонентная системы находились в состоянии полного плавления. В этих условиях происходила интенсивная спонтанная нуклеация алмаза. Были получены образцы в виде плотных светло-серых агрегатов, состоящих из кристаллов алмаза (до 35 - 40 об.%) в закалочной карбонатной основной массе (рис. 19 а). Следует отметить, что вместе с алмазами кристаллизовался метастабильный графит в виде пластинчатых монокристаллов (по данным сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии). Кристаллы алмаза представляют собой светлые полупрозрачные индивиды октаэдрического габитуса с плоскими гранями и имеют размеры до 10 мкм. Наблюдаются скопления кристаллов алмаза по 5 - 8 индивидов. В некоторых случаях встречены шпинелевые двойники и их сростки.

#### 5.2. Оксид-силикат-карбонат-углеродные системы

Экспериментальное изучение образования нижнемантийных алмазов и сингенетических минералов ультрабазитового и базитового парагенезисов было с использованием многокомпонентной системы (Mg,Fe)Oвыполнено (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)-С с переменным составом при 26 ГПа и 1600 - 1700°С. Высокая алмазообразующая эффективность оксидсиликат-карбонат-углеродной системы показана путем определения концентрационного барьера нуклеации нижнемантийных алмазов (КБНА), возникновение которого связано с ингибиторным влиянием на кинетику кристаллизации алмаза оксид-силикатной составляющей в оксид-силикатисследуемой материнской карбонатных расплавах системы. В случае стартового ультрабазитового состава {[(MgO)<sub>49</sub>(FeO)<sub>30</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>21</sub>]<sub>50</sub>(Mg-Fe-Ca-Naкарбонатит)<sub>50</sub> $_{60}C_{40}$  реализовано одновременное формирование алмаза, (Mg,Fe)бриджменита и фаз твердого раствора периклаз-вюстит (рис. 29, б). Октаэдрические кристаллы алмаза размером 5 - 10 мкм, а также двойники и сростки нескольких индивидов образовались в условиях полностью смесимых карбонат-оксид-силикатных расплавов, пересыщенных раствором углерода.  $\{[(MgO)_{35}(FeO)_{30}(SiO_2)_{35}]_{50}(Mg-Fe-Ca-Na-$ Для стартового состава  $(x_{40}, x_{40}, x_$ растворов периклаз-вюстит и (Mg,Fe)-бриджменитом (рис. 29, в). В случае базитового состава стартовой системы {[(MgO)<sub>21</sub>(FeO)<sub>30</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>49</sub>]<sub>50</sub>(Mg-Fe-Ca-Na-карбонат)<sub>50</sub>}<sub>60</sub>С<sub>40</sub> алмаз кристаллизовался парагенетически со стишовитом и фазами твердых растворов периклаз-вюстит (рис. 19, г). Таким образом, было выполнено экспериментальное моделирование кристаллизации сверхглубинного алмаза сопряжено с эффектом «стишовитового парадокса».

(Mg,Fe)-бриджмениты в парагенной Полученные ультрабазитовой ассоциации с алмазом характеризуются содержанием FeO до 13 вес. % магнезиальность (mg) варьируется в диапазоне 0,72 - 0,79. Магнезиальность природных образцов (Mg,Fe)-бриджменитов из сростков с ферропериклазом во включениях в сверхглубинных алмазах соответствует 0,88 - 0,95 (Kasson, 1991; Полученные данные согласуются более Harte. 1999). с ранней экспериментальной оценкой магнезиальности в (Mg,Fe)-бриджменитах. Так, например, магнезиальность (Mg,Fe)-бриджменитов составляла 0,80-0,88 по данным (Fei et al., 1996; Lee et al., 2004). Магнезиовюстит образовался совместно с алмазом в ультрабазитовой ассоциации с (Mg,Fe)-бриджменитом. Его магнезиальность составляет 0,44. Согласно опытам с ультрабазитовыми системами при давлениях 25 - 60 ГПа, магнезиальность ферропериклаза в веществе нижней мантии с магнезиальностью 0.80 - 0.95 должна составлять 0,73 - 0,88 (Wood, 2000; Lee et al., 2004).





- а) система  $Carb_{60}^*C_{40}$ ; б) система {[(MgO)\_{49}(FeO)\_{30}(SiO\_2)\_{21}]\_{60}Carb\_{40}^\*}
- в) система {[(MgO)<sub>49</sub>(FeO)<sub>30</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>21</sub>]<sub>50</sub>Carb\*<sub>50</sub>}<sub>60</sub>C<sub>40</sub>;
- *г) система {[(MgO)<sub>35</sub>(FeO)<sub>30</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>35</sub>]<sub>65</sub>Carb\*<sub>35</sub>}<sub>60</sub>C<sub>40</sub>;*
- $\partial$ ) система {[(FeO)<sub>20</sub>(MgO)<sub>25</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>25</sub>(CaSiO<sub>3</sub>)<sub>30</sub>]<sub>50</sub>(Carb\*)<sub>50</sub>}<sub>60</sub>C<sub>40</sub>;
- е) система { $[(MgO)_{15}(FeO)_{70}(SiO_2)_{15}]_{70}(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)_{30}$ }<sub>60</sub>C<sub>40</sub>.

При этом для наиболее вероятного состава мантии с mg = 0.89 - 0.92 она должна быть в еще более узких пределах около 0,90 (Kesson and Fitz Gerald, 1991). Однако во включениях сверхглубинных алмазах имеется значительное количество более железистых зёрен, образующих широкие вариации состава вплоть до магнезиовюстита с mg = 0.36 (Kaminsky, 2012), что сопоставимо с полученными экспериментальными значениями. В то же время как магнезиальность магнезиовюстита в базитовой ассоциации со стишовитом и алмазом составляет 0,13 - 0,15. Необходимо отметить, что периклаз и вюстит образуют непрерывный ряд твердых растворов, что согласуется со столь широким диапазоном составов (Mg,Fe)O.

Совместная кристаллизация индикаторных минералов ультрабазитовой с нижнемантийными и базитовой ассоциаций алмазами находится В соответствии перитектическим физико-химическим С механизмом образования «стишовитового парадокса». Парагенезис ферропериклаза и бриджменита осуществлен в ультрабазитовых алмазообразующих расплавах. Во время реализации перитектической реакции бриджменита и расплава фазы твердого раствора периклаз-вюстит совместно с бриджменитом и стишовитом формируются парагенетически (рис. 19, в). В результате завершения перитектической реакции бриджменит исчезает с образованием базитового парагенезиса фаз твердых растворов вюстита-периклаза и стишовита (рис. 19, г, е). Это дополнительно подтверждает, что «стишовитовый парадокс» реализуется в результате перитектической реакции бриджменит+расплав = стишовит+магнезиовюстит И кристаллизации базитовых расплавов В материнских алмазообразующих расплавах оксид-силикат-карбонатитуглеродных систем.



20. Схема поверхности Puc. ликвидуса и алмазообразующей эффективности нижнекарбонат-оксидмантийной силикат-углеродной (MgO) $(FeO)(SiO_2)$ -Carb-C системы при 26 ГПа. КБНА – позиция границы концентрационного барьера нуклеации алмаза; е<sub>1</sub>, е<sub>2</sub>, Е – эвтектические точки; *t*<sub>пл</sub> – температура плавления граничного состава (MgO)(FeO)(SiO<sub>2</sub>). Черные кружки экспериментальные точки

5.3. Концентрационный барьер нуклеации нижнемантийных алмазов Во всех экспериментах по сингенезису нуклеация и рост кристаллов алмаза происходит по раствор-расплавному механизму из пересыщенных к алмазу растворов углерода в карбонатных и оксид-силикат-карбонатных расплавах. В расплавах-растворах силикатные компоненты ингибируют такого рода (замедляют) процессы нуклеации алмаза, что было установлено в предыдущих работах. Определенное содержание силикатных компонентов в расплаве может привести к прекращению нуклеации алмаза. Например, нуклеация алмаза прекращается при 30 - 35 масс.% силикатной составляющей в перидотиткарбонатной и эклогит-карбонатной системах ВМ (Литвин, 2008; Bobrov, Litvin, 2009). Этот эффект получил название концентрационного барьера (КБНА) И алмаза является важной характеристикой нуклеации алмазообразующей эффективности карбонат-силикатных материнских сред алмаза. По результатам проведенных экспериментов дана оценка КБНА алмазообразующих сред нижней мантии. На рис. 20 представлена схема системы  $(MgO)_x(FeO)_v(SiO_2)_z$ -Carb\*-D, ликвидуса иллюстрирующая алмазообразующую эффективность нижнемантийной карбонат-оксид-силикатуглеродной системы. Поверхность ликвидуса характеризуется тройной инвариантной эвтектической точкой Е, в которой соединяются моновариантные котектики e<sub>1</sub>E (со стороны двойной граничной эвтектической системы Carb\*-D),  $e_2E$ (co стороны псевдобинарной эвтектической системы  $(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z$ -Carb\*) и  $t_{\pi\pi}E$  (со стороны псевдобинарной системы  $(MgO)_x(FeO)_v(SiO_2)_z$ -D, ликвидус которой начинается в точке плавления  $t_{nn}$ оксидного граничного состава и восходит к температуре плавления алмаза; это обусловлено практическим отсутствием растворимости алмаза в расплавах граничного оксид-силикатного состава). Кривая насыщенных к алмазу оксидсиликат-карбонатных расплавов, т.е растворимости алмаза, совпадает с составами котектических расплавов по линии  $t_{nn}$  Ee<sub>1</sub>. Ею ограничивается важное в данном случае ликвидусное поле L+D, в пределах которого располагается линия КБНА. В отличие от термодинамической кривой растворимости, линия является кинетической и является границей между КБНА областью метастабильно пересыщенных к алмазу растворов (нуклеация алмазной фазы не происходит, возможен рост алмаза на затравке) и областью лабильно (нуклеация алмазной фазы происходит). пересыщенных растворов Экспериментальные точки на линии  $[(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z]_{60}D_{40}$ -Carb\*<sub>60</sub>D<sub>40</sub> показывают, что при достижении в расплавах нижнемантийной системы концентрации силикатных компонентов около 65 масс.% концентрация пересыщения растворенного углерода в расплаве переходит из лабильного в метастабильное состояние. Это означает потерю системой способности к спонтанной нуклеации алмаза с уменьшением степени пересыщения. В области метастабильно пересыщенных растворов может происходить формирование метастабильного графита. По полученным экспериментальным данным оценена величина концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА) в оксидсиликат-карбонат-углеродных системах для *РТ*-условий нижней мантии. Нуклеация алмазной фазы осуществлена для содержаний силикатной 65 % составляющей В материнских расплавах ДО масс. В системе (MgO)(FeO)(SiO<sub>2</sub>)-Carb-C 26 1700°C. при ГПа И Таким образом. экспериментально показано увеличение КБНА при значениях до 70 масс.% силикатной составляющей системы при условиях нижней мантии по сравнению с верхней мантией.

# Глава VI. Генетическая классификация первичных гетерогенных включений в глубинных алмазах, модель алмозообразования в условиях ПЗ и НМ

Четкое представление о генетической связи сверхглубинных алмазов и первичных включений может быть достигнуто в результате сопоставления по физико-химическому экспериментальному данных изучению алмазообразующих нижнемантийных систем и минералогических данных в отношении первичных включений в алмазах ПЗ и НМ. Многокомпонентная материнская среда может быть определена как изменчивый полностью смесимый оксид-силикат-карбонатный расплав с растворенным углеродом. Образование гетерогенных сингенетических минералов включений и рост вмещающих их алмазов могло происходить одновременно при кристаллизации материнских расплавов в режиме понижения температуры алмазообразующего очага НМ. Как и в случае образования алмаза в условиях верхней мантии (Litvin et al., 2012), все минеральные фазы, включенные в нижнемантийные алмазы, могут быть генетически классифицированы как основные и примесные (растворимые и нерастворимые в алмазообразующих расплавах). Химический и фазовый состав алмазообразующей среды, определяющий ее способность к образованию алмазов и представительных ультрабазитовых и базитовых минералов, задается главными компонентами. Экспериментальные исследования (Spivak et al., 2012) позволяют считать, что Ca-, Mg-, Fe- и Naкарбонаты, твердые растворы периклаза и вюстита (Mg,Fe)O, (Mg,Fe,Al)бриджменит И Са, Si-перовскит, стишовит, углерод являются ЭТИМИ компонентами. Главные компоненты обеспечивают реализацию генезиса нижнемантийных алмазов и их парагенетических включений.

Влияние примесных минеральных фаз и компонентов на образование алмаза и его включений не является критическим и лимитирующим. Их можно разделить на: (1) парагенные к алмазу, которые растворимы в материнских

карбонат-оксид-силикатных расплавах (акцессорные оксиды, силикаты, включая ТАРР-джефбенит и «Эгг» фазы, хлориды и другие соли, фазы с летучими компонентами и др.); (2) ксеногенные к алмазу, нерастворимые и несмесимые по отношению к главным и примесным растворимым фазам (чистые металлы, сульфиды и, возможно, карбиды и титанаты). Примесные растворимые компоненты, если они вовлечены в алмазообразующие процессы, могут привести к формированию дополнительных парагенных фаз. Примесные нераствормые компоненты и несмесимые расплавы, если они вовлечены в материнский очаг как ксеногенные фазы, то могут лишь «механически» проникнуть в алмазообразующие расплавы. Генетическая классификация составляющих материнской алмазообразующей среды и, соответственно, первичных главных и примесных включений в сверхглубинных алмазах возможность разработки обобщенной обеспечивает диаграммы состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях нижней мантии Земли (рис. 21). Прототипом данной диаграммы диаграмма состава является многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях верхней мантии (Litvin, 2010; Litvin et al., 2012). На диаграмме главный тетраэдр состава нижнемантийной материнской алмазообразующей среды опирается на граничные системы основных компонентов. Граничный состав общей системы материнской среды определяется составами главных систем (карбонатитовая, ультрабазитовая и базитовая) и примесной с растворимыми компонентами. Главный тетраэдр представляет собой диаграмму состава для всех парагенетических фаз и компонентов. Углерод, обозначенный символом «+С», является главным общим компонентом системы, но вынесен за пределы диаграммы для упрощения общего вида. Тетраэдр примесных нерастворимых ксеногенных компонентов отделен от основной части диаграммы условной границей полной жидкостной несмесимости (г.п.ж.н.). Таким образом, данная классификация показывает, что все первичные включения в сверхглубинных алмазах могут быть учтены в обобщенной диаграмме многокомпонентного гетерогенного и химически изменчивого алмазообразующих Составы состава сред. материнского алмазообразующего очага спроецированы на граничную тройную карбонатит-ультрабазит-базитовую систему (заштрихованная область) И ограничены линией (пунктир с точкой) в соответствии с положением концентрационного барьера нуклеации нижнемантийных алмазов (КБНА). Для карбонат-оксид-силикатной алмазообразующей системы граница КБНА показывает верхний предел содержания оксид-силикатной составляющей системы, при котором происходит прекращение нуклеации алмаза.



Рис. 21. Обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений при РТ-условиях верхней части нижней мантии Земли. Условные обозначения: КБНА – концентрационный барьер нуклеации алмаза, ф.к. – фракционная кристаллизация, г.п.ж.н. – условная граница полной жидкостной несмесимости.

Физико-химические условия образования стишовита как *in situ* минерала коренного нижнемантийного вещества в процессе ультрабазит-базитовой магматической эволюции выявлены В результате экспериментальных исследований нижнемантийной системы MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub>. Стишовит найден как in situ минерал среди первичных включений в сверхглубинных алмазах, в том числе в ассоциации «стишовитового парадокса». При фазовых экспериментальном изучении отношений при плавлении MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub> нижнематийной системы определено что перитектическая реакция с участием (Mg,Fe)-бриджменита и обогащенным FeO расплавом отвечает за парагенезис магнезиовюстита и стишовита, т.е. за «стишовитовый парадокс».



Puc. 22. Схематическая диаграмма сингенезиса сверхглубинного алмаза U первичных парагенных включений в режиме фракционной кристаллизации (символизируется стрелкой между стартовыми u завершающими составами); РА - кривая растворимости алмаза.

В условиях фракционной кристаллизации фигуративная точка с составом ультрабазитового кристаллизующегося расплава перемещается вдоль моновариантной кривой fPer + Fbrd + CaPrv + L по направлению к инвариантной перитектике Mws + Fbrd + CaPrv + Sti + L, где «стишовитовый парадокс» впервые реализуется. После исчезновения бриджменита в результате перитектичекой реакции дальнейшее изменение остаточной базитовой магмы и стабильное существование парадокса» «стишовитового регулируется моновариантной кривой Mws + CaPrv + Sti + L. Этим раскрывается также роль магнезиовюстита как «сквозного минерала» нижнемантийного ультрабазитового базитового вещества нижнемантийной И И алмазообразующей среды. Это учтено при построении обобщенной диаграммы состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях нижней мантии Земли (рис. 21).

Обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для нижнемантийных алмазов является схематической характеристикой физико-химических условий сингенезиса сверхглубинных алмазов и первичных включений в рамках материнских оксид-силикат-карбонатных магм с переменным содержанием ультрабазитовых и базитовых компонентов. Эти процессы реалистичны для нижнемантийных глубин, по крайне мере 660-800 км, с которых была транспортирована основная часть сверхглубинных алмазов.

Полученные в равновесном приближении результаты исследования фазовых отношений алмазообразующей нижнемантийной системы (Mg,Fe)O-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-Carb\* (рис. 16) дают возможноть построить

41

схематическую диаграмму сингенезиса сверхглубинного алмаза и первичных парагенных включений в режиме фракционной кристаллизации (рис. 22). Она позволяет в обобщенном виде раскрыть роль кривой растворимости алмаза (*PA*) в генезисе сверхглубинного алмаза (лабильно и метастабильно пересыщенные к алмазу расплавы-растворы возникают в процессе естественного охлаждения очага). Также раскрывается роль фазовых отношений при плавлении в парагенезисе алмаза и минеральных фаз, включаемых фрагментарно в растущие алмазы. При этом последовательность кристаллизации оксидных, силикатных и карбонатных минералов контролируется также физикохимическим механизмом «стишовитового парадокса».

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы фазовые отношения при плавлении и построены фазовые диаграммы систем CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при давлениях до 80 ГПа и температурах до 3700 °С. Получены доказательства конгрузнтного плавления Ca-, Mg- карбонатов при температурах выше 1700 °C и давлениях 11 - 80 ГПа и Na-карбоната при температурах выше 900 °С и давлениях до 46 ГПа. Определено, что карбонатные расплавы указанных соединений устойчивы в достаточно широких пределах давлений и температур, при этом впервые в статическом эксперименте определено положение высокотемпературных границ фазовых полей расплавов. Впервые показано, что при достижении высокотемпературных границ Са-, Мд- и Na-карбонаты испытывают разложение с образованием соответствующих оксидов и, вероятно, флюида CO<sub>2</sub>. Выделяющийся свободный CO<sub>2</sub> в свою очередь испытывает разложение с образованием твердых форм углерода – алмаза или графита в зависимости от термодинамических и кинетических условий их нуклеации. При этом использование в эксперименте изотопно индивидуальных Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>, Mg<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>,  $Na_2{}^{13}CO_3$  однозначно свидетельствует об образования алмаза  ${}^{13}C$  за счет углерода карбоната в двухступенчатых реакциях разложения карбонатных расплавов на высокотемпературных границах их фазовых полей:

 $CaCO_3 = CaO + CO_2; CO_2 = C + O_2 (1),$ 

 $MgCO_3 = MgO + CO_2; CO_2 = C + O_2 (2),$ 

 $Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2; CO_2 = C + O_2 (3).$ 

Экспериментально определены *PT*-фазовые отношения при плавлении многокомпонентной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (как представительной карбонатитовой составляющей материнских магм сверхглубинных алмазов H3 и HM) исследованы в физико-химическом эксперименте, при этом определены границы ее эвтектического солидуса,

ликвидуса при 12-23ГПа/900-1100°С и фазовых областей частичного плавления; для граничной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> соответствующие границы плавления определены при 12-18ГПа/1100-1200 °С. В результате показано, что температуры первичного плавления многокомпонентных систем карбонатных минералов ниже геотермы для ПЗ и НМ, что свидетельствует о возможности генерации материнских сред сверхглубинных алмазов в данных условиях.

В физико-химическом эксперименте при 24 - 26 ГПа и 1350 - 2800 °С исследованы фазовые отношения при плавлении системы НМ ферропериклаз (Mg,Fe)O – бриджменит  $(Mg,Fe)SiO_3$  – стишовит  $SiO_2$  – Ca,Si-перовскит  $(CaSiO_3)$  $(MgCO_3$ -FeCO\_3-CaCO\_3-Na<sub>2</sub>CO\_3). карбонат Установлено существование нонвариантной перитектики «ферропериклаз + бриджменит + перитектической +И. соответственно. стишовит расплав» реакции расплав = ферропериклаз + стишовит). Показано, (бриджменит+ что образование стишовита в веществе НМ возможно в результате фракционной кристаллизации ультрабазит-базитовых магм НМ. Это позволяет отнести стишовит к нижнемантийным in situ базитовым минералам, тогда как ферропериклаз является «сквозным» минералом для ультрабазитовой и базитовой ассоциаций НМ.

Вместе с тем получены экспериментальные данные, в соответствии с которыми расплавы простых карбонатных систем на их основе CaCO<sub>3</sub>-C, MgCO<sub>3</sub>-С и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-С при 18 - 25 ГПа и 1500 - 2000 °С эффективны как растворрасплавные алмазообразующие среды у низкотемпературных границ фазовых полей карбонатных расплавов. При 11 - 40 ГПа и 1500 - 2200 °С, что соответствует РТ-параметрам ПЗ и НМ, установлена алмазообразующая эффективность многокомпонентных карбонат-углеродных расплавов, а также гетерогенных оксид-силикат-карбонат-углеродных расплавов систем. По полученным экспериментальным данным оценена величина концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА) в оксид-силикаткарбонат-углеродных системах для РТ-условий нижней мантии. Нуклеация алмазной фазы осуществлена для содержаний силикатной составляющей в материнских расплавах до 65 - 70 мас. % в системе (FeO)(MgO)(SiO<sub>2</sub>)-Carb-C при 26 ГПа и 1700°С. Таким образом, экспериментально показано увеличение значения КБНА до 70 мас.% силикатной составляющей системы при условиях нижней мантии по сравнению со значением 35 мас.% для верхней мантии.

Эти результаты перспективны в плане их приложения к модели многокомпонентных составов карбонатно-оксидно-силикатных материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных минеральных включений в них на основе критерия сингенезиса алмаза и включений, а также генетической классификации первичных включений сверхглубинных алмазов. Генетическая

43

классификация составляющих материнской алмазообразующей среды И, соответственно, примесных первичных основных И включений В сверхглубинных алмазах обеспечивает возможность разработки обобщенной диаграммы состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях нижней мантии Земли. Обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для нижнемантийных алмазов является схематической характеристикой физико-химических условий сингенесиза сверхглубинных алмазов и первичных включений в рамках материнских карбонат-оксидсиликатных магм с переменным содержанием ультрабазитовых-базитовых компонентов. На основании данных о фазовых отношениях в равновесном алмазообразующей приближении нижнемантийной системы ферропериклаз/магнезиовюстит (Mg,Fe)O \_ бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>стишовит SiO<sub>2</sub> – Ca,Si-перовскит CaSiO<sub>3</sub> – многокомпонентный карбонат Carb\* впервые построена на ее основе схематическая диаграмма сингенезиса сверхглубинного алмаза и первичных включений в режиме фракционной кристаллизации. Она раскрывает физико-химические механизмы генезиса алмаза и парагенных минералов, а также «стишовитового парадокса» в осуществлении непрерывной ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих материнских расплавов.

# СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ (статьи в реферируемых журналах)

1. Литвин Ю.А., **Спивак А.В.** (2003) Алмазиты: быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7,5-8,5 ГПа). Доклады Академии Наук. 391 (5). 673-677.

2. Литвин Ю.А., **Спивак А.В.**, Матвеев Ю.А. (2003) Экспериментальное изучение алмазообразования в расплавах карбонатно-силикатных пород кокчетавского метаморфического комплекса при 5.5-7.5 ГПа. Геохимия. 11. 1191-1200.

3. **Spivak A.V.,** Litvin Yu.A. (2004) Diamond syntheses in multicomponent carbonatecarbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties. Diamond and related materials. 13. 482-487

4. Литвин Ю.А., Спивак А.В. (2004) Рост кристаллов алмаза при 5,5-8,5 ГПа в карбонат-углеродных расплавах-растворах, химических аналогах природных алмазообразующих сред. Материаловедение. 3 (84). 27-34.

5. Шилобреева С.Н., Спивак А.В., Казанцев А.М. Литвин Ю.А., Гальен Ж.П. (2004) Применение метода ядерных реакция для определения азота в алмазах, синтезированных в карбонатно-углеродных расплавах. Краткие сообщения по физике. 12. 23-28

6. Ширяев А.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.А. (2005) Формирование А-дефектов азота в алмазе в процессе роста в карбонат-углеродных растворахрасплавах: эксперименты при 5.5-8.5 ГПа. Доклады Академии Наук. 403 (4). 526-529. 7. Спивак А.В., Шилобреева С.Н., Картини Пю., Литвин Ю.А., Урусов В.С. (2006) Формирование алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных средах: граничные условия, кинетика, примесный азот. Поверхность. 8. 26-30.

8. **Spivak A.V.,** Litvin Yu.A., Shushkanova A.V., Litvin V.Yu., Shiryaev A.A. (2008) Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman- and IR-microspectroscopy. European Journal of Mineralogy. 20. 341-347.

9. **А.В. Спивак**, Л.С. Дубровинский, Ю.А. Литвин (2011) Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10 – 22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов. Доклады Академии Наук. 439 (6). 803-806.

10. **Anna V. Spivak**, Yuriy A. Litvin, Sergey V. Ovsyannikov, Natalia A. Dubrovinskaia, Leonid S., Dubrovinsky (2012) Stability and breakdown of  $Ca^{13}CO_3$  melt associated with formation of  $^{13}C$  - diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K. Jur. Sol. St. Chem. 191. 102-106.

11. А.В. Спивак, Ю.А. Литвин (2012) Парагенетические отношения алмаза с силикатными и карбонатными минералами в системе карбонатит-алмаз (эксперимент при 8.5 ГПа). Геохимия. 3. 240-250.

12. Солопова Н.А., Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С., Урусов В.С. (2013) Фазовая диаграмма Na-карбоната, компонента ростовых сред сверхглубинного алмаза. Доклады Академии Наук. 2013. 453 (1). 88-91.

13. Н.А. Солопова, **А.В. Спивак**, Ю.А. Литвин, А.А. Ширяев, В.А. Цельмович, А.Н. Некрасов (2013) Кинетические особенности кристаллизации алмаза в К–Na–Mg–Ca–карбонат-углеродном расплаве-растворе. Физика твердого тела. 55 (2). 332-335.

14. Спивак А.В., Солопова Н.А., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2013) Карбонатные расплавы в условиях нижней мантии: к генезису сверхглубинных алмазов. Минералогический журнал (Украина). 35 (2). 73-80.

15. Kuzyura A., Setkova T., Chareev D., **Spivak A.,** Kozlyakova E., Osadchii V., Voronin M., Osadchii E. (2013) Experimental methods of synthesis of nano-/macro mineral materials. Advanced Materials Research. 650. 308-313.

16. **A. Spivak,** N. Solopova, V. Cerantola, E. Bykova, E. Zakharchenko, L. Dubrovinsky and Yu. Litvin (2014) Raman study of MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> carbonate solid solution at high pressures up to 55 GPa. Phys. Chem. Mineral. 41. 633–638.

17. Yu. Litvin, **A. Spivak**, N. Solopova, L. Dubrovinsky (2014) On origin of lowermantle diamonds and their primary inclusions. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 228. 176–185.

18. N.A. Solopova, **A.V. Spivak**, YU.A. Litvin, L. S. Dubrovinsky (2014) Melting and breakdown of MgCO<sub>3</sub> at high pressures. Phys. Chem. Mineral. 42. 73-81.

19. Спивак А.В., Солопова Н.А., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А. (2015) Система MgCO<sub>3</sub> - FeCO<sub>3</sub> - CaCO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 12-23 ГПа: фазовые отношения и значение в генезисе сверхглубинных алмазов. Доклады Академии Наук. 464. 2. 209-213.

20. **SpivakA.V.**, Solopova N.A., Litvin Yu.A., Dubrovinsky L.S. (2015) Melting relations of multicomponent carbonate  $MgCO_3 - FeCO_3 - CaCO_3 - Na_2CO_3$  system at 11-25 GPa: application to deeper mantle diamonds formation. Phys. Chem. Mineral. DOI 10.1007/s00269-015-0765-6

(избранные статьи в сборниках и тезисы докладов, представленных на конференциях) 21. **Spivak A.V.,** Litvin Yu.A. (2004) Diamond spontaneous and seeded growth in natural-like carbonate-carbon system: boundary conditions, kinetics, nano- aspects (experiment at 5.5.-8.5. GPa) Lithos. 73 (1-2). S106.

22. Litvin, YA, Bobrov, AV, Kuzyura, AV, **Spivak, AV**, Litvin, VY, Butvina, VG (2009) Mantle carbonatite magma in diamond genesis. Geochimica et Cosmochimica Acta. 73. 13. A774-A774

23. Спивак А.В. (2010) Алмазные наковальни для *in situ* спектроскопических и рентгеновских исследований, лазерного нагрева сильно сжатого глубинного вещества. І Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», Черноголовка, 36-40.

24. Спивак А.В. (2011) Система лазерного нагрева на основе UniHead (Precitec KG, Германия) для аппаратов с алмазными наковальнями. II Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», Черноголовка, 90-96.

25. Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А. (2011) Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10-21 ГПа. Вестник ОНЗ РАН, 3, NZ6090, doi:10.2205/2011NZ000220.

26. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Солопова Н.А., Кузюра А.В. (2011) Природная и синтетическая химия алмазообразования. Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб.науч. тр. (Сер. «Материаловедение»), Отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых матер. им. В. Н. Бакуля. 61–71.

27. **А.В. Спивак**, Н.А. Солопова, Л.С. Дубровинский, Ю.А. Литвин (2013) Экспериментальное изучение поведения карбонатов в условиях нижней мантии: приложение к генезису сверхглубинных алмазов. Экспериментальная геохимия. Т. 1. http://www.exp-geochem.ru/JPdf/02\_2013/RUS/22\_02\_2013\_Rus.pdf

28. Спивак А.В., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2014). О происхождении «сверхглубинных» алмазов и первичных включений в них в условиях нижней мантии Земли. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2014). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 15-16 апреля 2014 г., с. 72-73.

29. Симонова Д.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2014) Сингенезис сверхглубинного алмаза и минералов нижней мантии Земли. Экспериментальная геохимия. 2 (2). 176-180.

30. Litvin Yu.A., **Spivak A.V.**, Dubrovinsky L.S. (2014) Melting phase relations and "stishovite paradox" in lower-mantle system MgO – FeO –  $SiO_2$  at 24 GPa. European Geosciences Union General Assembly 2014 (EGU-2014), Vienna, Austria, 27 April 02 May 2014.

31. **Spivak A.V.**, Litvin Yu.A., Dubrovinsky L.S., Zakharchehko E.S. (2014) Melting relations of multicomponent carbonate system  $MgCO_3 - FeCO_3 - CaCO_3 - Na_2CO_3$  at 12 – 23 GPa. European Geosciences Union General Assembly 2014 (EGU-2014), Vienna, Austria, 27 April 02 May 2014.

32. Спивак А.В., Литвин Ю.А., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2015) Образование и эволюция нижнемантийных алмазообразующих систем: экспериментальное изучение при 24 и 26 ГПа. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 90-91.