

*На правах рукописи*



**БАТАЛЕВА Юлия Владиславна**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОБРАЗУЮЩИХ  
ПРОЦЕССОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТОСФЕРНОЙ  
МАНТИИ**

25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени  
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск

**Научный консультант:** **Пальянов Юрий Николаевич**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН;

**Официальные оппоненты:** **Луканин Олег Александрович**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геохимии мантии Земли, главный научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва;

**Перчук Алексей Леонидович**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой петрологии и вулканологии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва;

**Ширяев Андрей Альбертович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка.

Защита состоится **«16» февраля 2022 г. в 14<sup>00</sup>** часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3;  
факс: 8 (383) 333-21-30; e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН. Адрес сайта: <http://www.igm.nsc.ru>, раздел «Образование».

Автореферат разослан «8» декабря 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.г.-м.н.

О.Л. Гаськова

## Введение

### Актуальность исследований

По современным представлениям, базирующимся на результатах изучения глубинных пород, включений в алмазах, а также данных термодинамического и экспериментального моделирования, мантийный метасоматоз, наряду с магматизмом, является одним из определяющих процессов в мантийном минералообразовании в целом и генезисе алмаза в частности (Sobolev et al., 2009; Stachel, Harris, 2008; Taylor, Anand, 2004; Шацкий и др., 2005; Shatsky et al., 2008; Pokhilenko, 2009; O'Reilly, Griffin, 2013; Похиленко и др., 2015; Sobolev et al., 2019). Процессы метасоматоза в условиях гетерогенной углеродсодержащей литосферной мантии включают в себя чрезвычайно широкий спектр химических и физических преобразований мантийных минералов и пород. Наиболее распространенными метасоматическими агентами в мантии являются флюиды состава C-O-H-N-S, силикатные, карбонатитовые, карбонатные и сульфидные расплавы, а также высокоплотные (HDF) флюиды-рассолы (Luth, 1999; Рябчиков, 2009; Wallace, Green, 1988; Когарко, 2006; Haggerty, 1995; Hirschmann, 2009; O'Reilly, Griffin, 2013). Учитывая специфику (неравновесность) метасоматических процессов, для их экспериментального моделирования требуются специальные методики и адекватный подбор систем, применение которых позволит ответить на ряд дискуссионных вопросов об условиях генерации агентов метасоматоза, эволюции их состава и свойств, а также рассмотреть ключевые проблемы генезиса алмаза, включающие механизмы его образования, состав среды кристаллизации и источники углерода. Особенный интерес в настоящее время представляют экспериментальные исследования, направленные на изучение процессов мантийного метасоматоза, включая алмазообразование, в системах, моделирующих природные среды с использованием неграфитовых источников углерода (карбонаты, карбид и C-O-H-N-S флюид). Таким образом, значимость проблемы мантийного метасоматоза для минералообразующих процессов в литосферной мантии, в том числе кристаллизации алмаза, определяет актуальность комплексного изучения явления и диктует необходимость систематических экспериментальных исследований.

**Цель работы** заключалась в экспериментальном выявлении закономерностей минералообразующих процессов при мантийном метасоматозе в углеродсодержащей литосферной мантии, сопряженных с образованием алмаза и графита из углерода карбонатов и карбидов в результате окислительно-восстановительных реакций. Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Провести экспериментальное моделирование алмазообразующих процессов, сопряженных с редокс (окислительно-восстановительными) взаимодействиями окислительных метасоматических агентов (CO<sub>2</sub>-флюида и/или карбонат-содержащего расплава) с мантийными минералами-концентраторами железа (пирротин, пентландит, Fe<sup>0</sup>, когенинит).

2. Экспериментально определить возможные условия генерации высокожелезистых ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ -содержащих) карбонатно-силикатных расплавов - потенциальных окислительных метасоматических агентов.

3. Провести экспериментальные исследования, направленные на выявление закономерностей при взаимодействиях когенита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) с мантийными минералами и агентами метасоматоза (восстановительными и окислительными) в литосферной мантии. Оценить значимость карбида железа как источника углерода в процессах образования алмаза и графита.

4. Выполнить экспериментальное моделирование процессов метасоматоза с участием восстановительных серосодержащих агентов, на примерах сульфидизации силикатов, карбонатов и карбидов. Выявить основные закономерности метасоматических преобразований  $\text{FeO}$ -содержащих минеральных фаз обогащенными серой флюидами и реконструировать условия формирования части мантийных сульфидов в этих процессах. Оценить условия нуклеации/роста алмаза и графита из углерода карбоната и карбида в процессах метасоматоза с участием серосодержащих агентов.

5. Провести экспериментальное моделирование условий формирования ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащей магнезиовюстит + графит/алмаз в процессах метасоматоза. Оценить возможность применения этой ассоциации в качестве индикатора метасоматических процессов в литосферной мантии.

6. Реконструировать минералообразующие процессы с участием окислительных и восстановительных метасоматических агентов в литосферной мантии, выявить их связь с алмазообразованием и сопоставить полученные экспериментальные данные с современными представлениями о мантийном метасоматозе. Предложить потенциальные сценарии мантийного метасоматоза в условиях углеродсодержащей литосферной мантии.

### **Практическая значимость работы**

Экспериментально установленные закономерности и совокупность результатов, полученных в карбонат-, карбид-, силикат-, оксид-, и сульфидсодержащих системах являются основой для построения экспериментально обоснованных моделей мантийного метасоматоза и природного алмазообразования, и представляют интерес для развития представлений об условиях формирования алмазсодержащих пород.

Впервые экспериментально изучены редокс механизмы образования алмаза при взаимодействиях карбонат – металл и  $\text{CO}_2$ -флюид – сульфид, которые могут являться основой для обоснования сценариев природного алмазообразования, а также для разработки новых методов синтеза алмаза с неграфитовыми источниками углерода. Впервые установлены индикаторные характеристики верхнемантийных ассоциаций  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиовюстит + алмаз / графит, и определена конкретная связь этих характеристик с процессами метасоматоза в мантии. Полученные данные могут представлять интерес для реконструкций процессов генезиса алмаза с включениями магнезиовюстита.

### **Научная новизна:**

Впервые определен редокс механизм образования алмаза при



взаимодействии Mg,Ca-карбонат-железо, и установлены контрастные неоднородности алмазов по составу включений, изотопному составу углерода и содержанию примесного азота.

Впервые экспериментально воспроизведены сценарии поведения серосодержащих метасоматических агентов в мантии Земли. Проведена комплексная реконструкция сульфидизации силикатов, карбонатов и карбидов, представляющая интерес в рамках изучения глобальных циклов серы и углерода. Впервые реализован рост кристаллов алмаза из углерода карбонатов и/или карбида в процессах метасоматоза с участием серосодержащих агентов.

Экспериментально определены закономерности взаимодействия  $Fe_3C$  с восстановительными и окислительными агентами метасоматоза, а также мантийными минералами. Обосновано, что экстракция углерода из карбида при взаимодействии с метасоматическими агентами может рассматриваться графит- и алмаз-продуцирующим процессом.

Проведены экспериментальные исследования по кристаллизации мантийных минералов (Ol, Орх, Срх, Grt, Ms, Dol, Dm) с включениями и определены индикаторные спектроскопические характеристики данных включений. Осуществлен синтез монокристаллов алмаза с включениями, по составу соответствующими природным.

#### **Фактический материал**

В основу работы положены результаты экспериментальных исследований при высоких температурах и давлениях на многопуансонном аппарате «разрезная сфера» (БАРС). Проведено 290 экспериментов при высоких P, T-параметрах, выполнено около 4 тыс. микронзондовых и 60 рентгенофазовых анализов, записано более 25 тыс. энергодисперсионных спектров, а также 85 карт распределения элементов. Изучение фазовых взаимоотношений проведено методами оптической и электронной микроскопии (более 6000 микрофотографий). Исследование включений выполнено методами оптической микроскопии (370 микрофотографий), КР-спектроскопии (350 спектров) и инфракрасной спектроскопии (> 60 спектров). Методически сложные задачи исследования закономерностей распределения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в полученных фазовых ассоциациях, а также расчета соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в отдельных фазах были решены методом Мёссбауэровской спектроскопии (> 150 спектров).

**Личный вклад автора.** Работа представляет собой итог и обобщение результатов многолетних исследований, проведенных автором в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН. Автор непосредственно участвовала в разработке методик, планировании и подготовке высокобарических экспериментов. Лично проводила отбор, аналитику и подготовку исходных реагентов для проведения экспериментов, выполняла комплекс работ по пробоподготовке и специфической обработке полученных образцов. Проводила аналитические исследования методами рентгенофазового и микронзондового анализов, оптической и электронной

микроскопии, энергодисперсионной и Рамановской спектроскопии, а также выполняла интерпретацию данных Мёссбауэровской спектроскопии. Автором проведена реконструкция процессов фазообразования, подготовлен иллюстративный графический материал и составлены таблицы результатов исследований. Из 25 научных статей по теме диссертации 22 опубликованы за её первым авторством.

### **Апробация работы**

С участием автора опубликованы 32 статьи в рецензируемых отечественных и международных научных журналах и тезисы 23 докладов. Основные положения диссертации опубликованы в 25 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science - Earth and Planetary Science Letters (1), Lithos (5), PNAS (1), Geology (1), Minerals (6), Доклады РАН (7), Петрология (1) и Геология и геофизика (3), со средним импакт-фактором 2,43. 8 статей опубликованы в журналах первого квартала (Q1) по данным Web of Science на дату публикации.

Результаты работы представлены на российских и международных конференциях, симпозиумах и совещаниях: Годичных собраниях РМО (*Санкт-Петербург, 2012, 2014, 2017*), XVII Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (*Новосибирск, 2015*), 8-й Международной Сибирской молодежной геологической конференции (*Новосибирск, 2016*), Совещании «Геология и минерагения Северной Евразии» (*Новосибирск, 2017*), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии (*Москва, 2018, 2021*), международной конференции, посвященной 110-летию академика В.С. Соболева «Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов» (*Новосибирск, 2018*), XXII Совещании Международной Минералогической Ассоциации (IMA2018) (*Мельбурн, Австралия, 2018*), и XIX Международном совещании по кристаллохимии, рентгеновской дифракции и спектроскопии минералов (*Апатиты, 2019*).

Исследования проведены в соответствии с планами базовых НИР лаб. 453 ИГМ СО РАН с 2006 года (проекты 26.3.1, 5.2.2.3, П.7.5.8, 67.3.1 и 0330-2019-0007). Отдельные этапы работы были поддержаны грантами РФФИ (№ 14-05-31061 и 16-35-60024 – руководитель, № 08-05-00336 и 08-05-00336 – исполнитель) и РФФИ (грант № 14-17-00054 - исполнитель), а также интеграционным проектом СО РАН № 31.

### **Основные защищаемые положения**

1. Взаимодействие Mg,Ca-карбонат–металлическое железо, моделирующее процессы на границе субдуцированного слэба с породами мантии, содержащими металлическую фазу (Fe, Ni), осуществляется за счет градиента  $fO_2$  и формирования редокс фронта. В данном процессе алмазы образуются как в восстановительных (расплав Fe), так и в окислительных (расплав карбоната) условиях за счет углерода карбоната. Кристаллы резко контрастны по составу включений, содержанию азота и изотопному составу углерода, что позволяет объяснить одну из возможных причин

гетерогенности природных алмазов.

2. В карбонатно-окисидных системах с участием вюститита и ильменита, моделирующих условия генерации окислительных агентов мантийного метасоматоза, происходит образование высокожелезистых карбонатно-силикатных расплавов, обогащенных молекулярным  $\text{CO}_2$ . Данные расплавы формируются при значениях  $f\text{O}_2$  от соответствующих буферу FMQ до FMQ+2 лог. ед. и характеризуются высокими значениями  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (0,20-0,43). Индикаторами переработки мантийных пород подобными расплавами могут являться обогащенные  $\text{Fe}^{3+}$  минералы – фаялит-магнетитовая шпинель, магнетит и гранат.

3. Взаимодействия карбида железа с восстановительными агентами мантийного метасоматоза - серосодержащими флюидами и сульфидными расплавами, являются потенциальными углерод-продуцирующими процессами. В данных процессах реализуется экстракция углерода из карбида, сопровождающаяся образованием графита и ростом алмаза в металл-сульфидном расплаве. Взаимодействие карбида железа с окислительными агентами – карбонат-содержащими расплавами, включает реакции декарбонатизации, экстракцию углерода из  $\text{Fe}_3\text{C}$  и восстановление  $\text{CO}_2$  или карбонатного компонента расплава до графита или алмаза.

4. Взаимодействие мантийных ультраосновных пород с серосодержащими восстановительными агентами метасоматоза приводит к их сульфидизации, сопровождающейся перекристаллизацией оливина, экстракцией железа и никеля из оливина и формированием сульфидов и силикатов. Обогащенный серой флюид является эффективным метасоматическим агентом, способным модифицировать состав ультраосновных пород, инициировать образование мантийных сульфидов и их включений в мантийных силикатах.

5. Ассоциация  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиовюстит+графит/алмаз является индикатором метасоматических преобразований с участием  $\text{CO}_2$ -флюида или карбонатного расплава. Концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в магнезиовюстите зависят от  $f\text{O}_2$  и изменяются от 0-0,05 форм. ед. в восстановительных условиях ( $f\text{O}_2 \sim \text{FMQ}-5$  лог.ед), до 0,19 форм. ед. в окислительных ( $f\text{O}_2 \sim \text{FMQ}-1$  лог.ед.). Процессы образования ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиовюстит + графит / алмаз связаны с редокс реакциями, включая диспропорционирование железа.

**Благодарности.** Работа выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН при научном консультировании заведующего лабораторией д.г.-м.н. Юрия Николаевича Пальянова, которому автор выражает свою искреннюю признательность и огромную благодарность за восемнадцать лет научного (и простого человеческого) наставничества. Автор от всей души благодарит академиков Н.В. Соболева и В.С. Шацкого, к.г.-м.н. Ю.М. Борздова, д.г.-м.н. А.Г. Сокола, д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякова, д.г.-м.н. Г.А. Пальянову, с.н.с. И.Н. Куприянова и Т.В. Молявину за постоянную и всестороннюю помощь при выполнении работы. За содействие в проведении аналитических работ автор благодарит д.ф.-м.н. О.А. Баюкова, к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулину, д.г.-м.н. В.Н. Реутского,

С.Н. Федорову, к.г.-м.н. А.Т. Титова и М.В. Хлестова, а д.г.-м.н. Е.Ф. Снякову, д.г.-м.н. С.З. Смирнова и к.г.-м.н. Л.М. Житову - за любезное предоставление образцов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения, она изложена на 350 страницах и сопровождается 73 таблицами и 131 иллюстрациями. Список литературы включает 493 наименования.

**Обозначения, принятые в работе:**  $fO_2$  – фугитивность кислорода, буферные равновесия: FMQ – фаялит-магнетит-кварц, WM – вюстит-магнетит, IW – железо-вюстит, IRM – ильменит-рутил-магнетит, EMOD – энстатит-магнезит-оливин-алмаз, DCDD – доломит-коэзит-диопсид-алмаз, CCO –  $C+O_2=CO_2$ ; Coh – когенит, Grt – гранат, Alm – альмандин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр, Opx – ортопироксен, Cpx – клинопироксен, Mws – магнезивиюстит, Ws – вюстит, Gr – графит, Dm – алмаз, Ms – магнезит, Fms – ферромагнезит, L – расплав, Carb-Sil<sub>L</sub> – карбонатно-силикатный расплав, Sulf<sub>L</sub> – сульфидный расплав, Fe-C<sub>L</sub> – расплав железо-углерод.

## Глава 1. ОБЗОР ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Понятие мантийного метасоматоза включает в себя процесс изменения химического состава мантийной породы при ее взаимодействии с мантийными флюидами или расплавами – метасоматическими агентами (Lloyd, Bailey, 1973). Окислительные агенты мантийного метасоматоза – это мобильные фазы, содержащие элементы переменной валентности в высокой степени окисления и способные при мантийных P, T-параметрах участвовать в реакциях с переходом в более низкие степени окисления. К ним относят флюиды и расплавы, обогащенные  $CO_2$ , карбонатным или сульфатным компонентом, а также характеризующиеся высокими значениями  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (Кадик, Луканин, 1986; Wallace, Green, 1988; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Kamenetsky et al., 2004; Когарко, 2006; Foley, 2010; O'Reilly, Griffin, 2013). В качестве восстановительных агентов метасоматоза (которые, напротив, содержат элементы переменной валентности в низкой степени окисления и вступают в реакции с повышением степени окисления) рассматривают флюиды, обогащенные  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $S^0$ , сульфидные расплавы, а также силикатные расплавы со значениями  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , близкими к нулю (Добрецов и др., 2001; Luth, 2014; Alt et al., 1993; Evans, 2012). Многочисленные находки ксенолитов метасоматизированных мантийных пород (Woodland, Koch, 2003; Shatsky et al., 2008; Creighton et al., 2009; Alard et al., 2011) подтверждают представления о том, что во многих мантийных доменах происходили метасоматические события, для реконструкции которых необходимо определение потенциальных составов и свойств эфемерных агентов методом экспериментального моделирования.

Согласно классическим моделям, процессы мантийного метасоматоза с участием углеродсодержащих агентов играют ключевую роль в образовании алмаза в литосферной мантии (Haggerty, 1986; Sobolev, Shatsky, 1990; Galimov, 1991; Deines, Harris, 1995; Navon, 1999; Luth, 1999; Stachel, Harris,

2008; Рябчиков, 2009; Stachel et al., 2005; Shirey et al., 2013). В качестве механизмов алмазообразования в данных моделях рассматриваются окислительно-восстановительные реакции, приводящие к окислению углеводородов или восстановлению  $\text{CO}_2$  до элементарного углерода. Важно подчеркнуть, что данные по составу включений-индикаторов редокс условий (Meyer, Svisero, 1975; Соболев и др., 1981; Navon et al., 1988; Chinn et al. 1995) и результаты термодинамического моделирования (Кадик, Луканин, 1986; Ogasawara et al., 1997; Кадик и др., 2006) свидетельствуют о возможном широком диапазоне значений  $f\text{O}_2$  в алмазообразующих средах - от восстановленных на уровне буфера железо-вюстит до умеренно окисленных на уровне буфера EMOD (для перидотитового парагенезиса) или DCDD (для эклогитового парагенезиса).

В настоящее время нет сомнений в полигенном происхождении алмаза в природе (см. обзоры Stachel, Harris, 2008; Shirey et al., 2013, 2019), которое включает различные (1) источники углерода и среды кристаллизации: C-O-N ( $\pm\text{N}\pm\text{S}$ ) флюиды, карбонатные расплавы/флюиды, карбонаты, карбиды или металл-углеродные расплавы; (2) P-T- $f\text{O}_2$ -pH условия образования; (3) процессы, механизмы и движущие силы кристаллизации: окислительно-восстановительные реакции, эволюция состава расплава/флюида и др. В результате экспериментальных исследований установлены закономерности процессов кристаллизации алмаза в различных системах, моделирующих природные среды (Akaishi et al., 1990, 2000; Arima et al., 1993, 2002; Чепуров и др., 1997; Литвин и др., 1997, 1999, 2001; Palyanov et al., 1999, 2000, 2006; Sokol et al., 2000, 2001; Бобров и др., 2011). В большинстве экспериментальных работ в качестве источника углерода используют графит, в связи с чем, ряд ключевых вопросов генезиса алмаза, касающихся механизмов алмазообразования, а также проблемы источника углерода, остаются дискуссионными. До 2006 г. принципиальная возможность образования алмаза за счет взаимодействия карбонатов или  $\text{CO}_2$  с восстановителями (Si, SiC и  $\text{H}_2$ ) продемонстрирована лишь в единичных экспериментальных работах (Arima et al., 2002; Pal'yanov et al., 2002, 2005), несмотря на то, что образование алмаза в результате редокс реакций предполагается во многих современных моделях (Haggerty, 1986; Sobolev, Shatsky, 1990; Galimov, 1991; Deines, Harris, 1995; Navon, 1999; Luth, 1999; Рябчиков, 2009; Stachel, Harris, 2008).

Таким образом, анализ состояния проблемы и имеющихся литературных данных свидетельствует о том, что процессы мантийного метасоматоза и сопряженные с ними минералообразующие (в том числе алмазообразующие) процессы могут быть широко распространены в литосферной мантии. Исследования таких процессов весьма актуальны для разработки возможных сценариев мантийного метасоматоза и генезиса алмаза, однако, работы по экспериментальному моделированию метасоматического взаимодействия пока являются единичными, по причине методических сложностей.

## Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

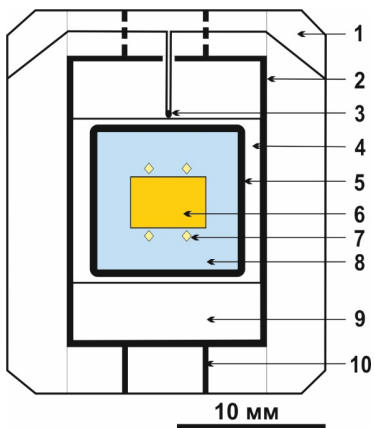
Эксперименты проведены на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) (Malinovsky et al., 1989; Пальянов и др., 1990, 1997) в интервале температур 900-1800 °С, при давлениях 6,3, 6,5 и 7,5 ГПа и длительностях от 2 до 60 часов. Платиновые или графитовые ампулы ( $\varnothing = 6$  или 10 мм) с исследуемым веществом устанавливали в малоградиентной зоне графитового нагревателя и размещали в ячейках высокого давления размером 21,1×21,1×25,4 или 19×19×22 мм (для 6,3-6,5 и 7,5 ГПа, соответственно). Измерение и контроль температуры проводили в каждом эксперименте с помощью термопары PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub>, спай которой размещали внутри нагревателя. Давление определяли по изменению сопротивления реперных веществ Bi (2,55 ГПа) и PbSe (4,0 и 6,8 ГПа) при комнатной температуре с последующим построением калибровочных кривых и привязкой при высокой температуре к линии равновесия графит-алмаз (Kennedy, Kennedy, 1976). Калибровки, выполненные ранее (Pal'yanov et al., 2002), позволили оценить погрешность определения P, T-параметров на уровне  $\pm 0,1$  ГПа,  $\pm 20$  °С в интервале 1150-1400 °С, и  $\pm 0,2$  ГПа,  $\pm 40$  °С в интервале 1500-1800 °С.

Экспериментальные исследования, направленные на моделирование алмазообразующих процессов, сопряженных с редокс взаимодействиями окислительных метасоматических агентов (CO<sub>2</sub>-флюида, Fe<sup>3+</sup>-содержащих карбонатно-силикатного или карбонатного расплавов) с мантийными минералами-концентраторами железа проведены в системах карбонат-металл, карбонат-карбид, карбонат-оксид-металл, карбонат-оксид-сульфид и карбонат-оксид (6,3-7,5 ГПа, интервал 1000-1650 °С, 8-60 ч.). При разработке методики представлялось важным минимизировать взаимодействие железосодержащих соединений с платиной, обеспечить герметичность и создать оптимальные условия для изучения процессов метасоматического взаимодействия в значительном объеме. Для этого из смеси оксидов и карбонатов (или только карбонатов) изготавливали капсулы, внутри которых соответственно размещали цилиндры из мантийных высокожелезистых минералов (самородного железа, когенита, пирротина, пентландита, вюстита, ильменита, хромита) и затравочные кристаллы алмаза размером 0,5 мм, как показано на рис. 1. Применение данного подхода позволило создать условия для изучения при мантийных P, T-параметрах реакций декарбонатизации и взаимодействия образовавшихся силикатов и CO<sub>2</sub>-флюида с высокожелезистыми фазами, а также генерации железистых карбонат-содержащих расплавов при мантийных P, T-параметрах. В системах с сульфидами, Fe<sup>0</sup> и Fe<sub>3</sub>S используется данная методика обеспечивает создание градиента  $fO_2$  между окисленной внешней и восстановленной центральной частью, а также реализацию алмаз- и графит-продуцирующих редокс реакций.

Экспериментальные исследования, направленные на моделирование поведения когенита при взаимодействии с окислительными и

восстановительными метасоматическими агентами проведены в системах карбид-сера, карбид-сульфид, карбид-сера-оксид, карбид-оксид, карбид-оксид-карбонат (6,3 ГПа, интервал 900-1500 °С, 18-20 ч.). При сборке в ампулы помещали измельченные (до 20-40 мкм) и тщательно гомогенизированные исходные реагенты, однако, для реконструкции характера взаимодействия карбида с серой, сульфидом, оксидами и карбонатами, часть исходного карбида не измельчали, а добавляли в шихту в виде фрагментов кристаллов размером 300-400 мкм. В ампулы были установлены затравочные кристаллы алмаза размером 0,5 мм, для получения дополнительной информации о возможности кристаллизации алмаза. Учитывая предшествующий опыт работы с карбидами, сульфидами и серой при мантийных P и T, в качестве материала ампул в основном использовали графит. Экспериментальные исследования, направленные на моделирование взаимодействий Fe,Ni-оливина с S-содержащими метасоматическими агентами, проведены в системах оливин-сера, оливин-пирит, оливин-ангидрит-S и оливин-Mg-сульфат-S (6,3 ГПа, 1050-1550 °С, 40-60 ч). В системах оливин-сульфат-S<sup>0</sup> материал Gg капсул обеспечивал углерод-насыщенные условия ( $fO_2$  на уровне CCO), которые инициировали разложение сульфата (десульфатизацию) и образование S-содержащего флюида в экспериментах.

Аналитические исследования проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований, ИГМ СО РАН и ИФ СО РАН. Применение ампул значительного объема (~0,57 см<sup>3</sup>) позволило исследовать полученные образцы комплексом современных аналитических методов. Учитывая необходимость детального изучения состава расплавов, после окончания экспериментов проводилась быстрая закалка образцов (150-200 °/сек). Валовый состав полученных закалочных агрегатов позволял реконструировать состав расплавов при P,T-параметрах экспериментов. Изучение морфологии кристаллов алмаза, а также включений в алмазе, карбонатах и силикатах проведено на оптических микроскопах Steini 508 и



Axio Imager 2 (Carl Zeiss Microscopy). Исследование фазовых взаимоотношений, изучение микроморфологии кристаллов алмаза, определение состава полученных фаз, а также запись карт распределения элементов выполнены с применением

**Рис. 1.** Схема ячейки высокого давления:

1 - контейнер из  $ZrO_2+CsCl$ ; 2 - цилиндрический графитовый нагреватель; 3 -  $PtRh_6/PtRh_{30}$  термопара; 4 - втулка из  $MgO+CsCl$ ; 5 - Pt или графитовая ампула; 6 - минерал-концентратор железа; 7 - затравочные кристаллы алмаза; 8 - карбонатная или карбонатно-оксидная капсула; 9 -  $ZrO_2+CsCl$ ; 10 - Mo тоководы.

методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (Tescan MIRA3 LMU с энергодисперсионной приставкой INCAEnergy-350 (детектор XMAX-80)). Химический состав образцов определяли при помощи микрозондового анализатора Jeol JXA-8100, а также приставки Cameca Camebax-Micro. Фазовый состав образцов определяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3. Методически сложные задачи исследования закономерностей распределения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в полученных фазовых ассоциациях, относительной распространенности железосодержащих фаз в образцах, а также особенности кристаллической структуры и расчета соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в конкретных фазах были решены методом Мёссбауэровской спектроскопии (спектрометр MC-1104Em с источником  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ ). Спектроскопические характеристики алмаза, графита, силикатов, карбонатов, оксидов и сульфидов, полученных в экспериментах при мантийных P,T-параметрах, а также флюидные и расплавные включения в алмазе, силикатах и карбонатах, изучены методами Рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр Horiba J.Y. LabRAM HR800). Дефектно-примесные особенности кристаллов алмаза, а также фазовый состав включений изучены методом инфракрасной спектроскопии (спектрометр Bruker Vertex 70 FTIR). Изотопный состав углерода алмаза, графита, карбоната и карбида определен на масс-спектрометрах Finnigan Delta и Finnigan MAT 253.

### **ГЛАВА 3. АЛМАЗООБРАЗУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА**

Проведены экспериментальные исследования, направленные на моделирование алмазообразующих процессов с участием окислительных метасоматических агентов и механизмов редокс взаимодействия углеродсодержащих окисленных фаз и восстановленных мантийных минералов-концентраторов железа - сульфидов, металлического железа и карбида железа. В системах карбонат-металл/карбид градиент  $f\text{O}_2$  в образцах обеспечивал создание и продвижение редокс фронта в процессе экспериментов, а в системах карбонат-оксид-сульфид применение данной методики позволило реализовать реакции декарбонатизации с образованием  $\text{CO}_2$ -флюида и создать условия для взаимодействия  $\text{CO}_2$  с сульфидами.

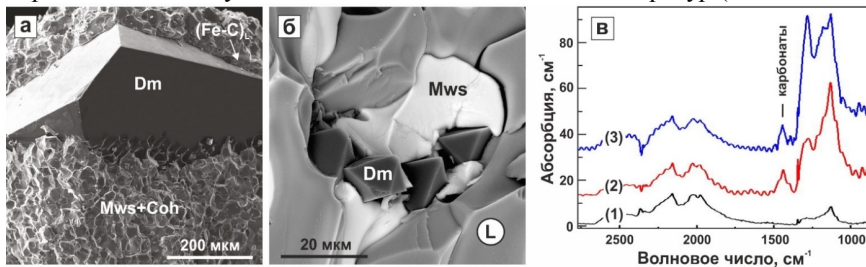
Экспериментальные исследования в системах Mg,Ca-карбонат-железо/карбид, моделирующие процессы на границе субдуцированного слэба с  $\text{Fe}^0$ -содержащими породами мантии, проведены при 6,5 и 7,5 ГПа, в интервале 1000-1650 °C (8-60 ч). Установлено, что при температурах субсолидуса ( $T \leq 1100$  °C) взаимодействие осуществляется по схематической реакции  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3 + \text{Fe}^0 \rightarrow (\text{Fe,Mg})\text{O} + \text{Fe}_3\text{C} + (\text{Ca,Mg,Fe})\text{CO}_3 + \text{C}^0$ . Взаимодействие карбида, образующегося в восстановительных условиях, с карбонатом приводит к формированию ассоциации магнезиевюстита, метастабильного графита и высококальциевого карбоната (в окислительных условиях). Элементарный углерод при этом кристаллизуется исключительно



в виде графита. Выше солидуса ( $T \geq 1200$  °C) в системе карбонат- $\text{Fe}^0$  происходит генерация высококальциевого карбонатного расплава, при этом когнит восстанавливает часть углерода в расплаве по схеме:  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3_{\text{р-в}} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} + [\text{CaCO}_3 + (\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}]_{\text{р-в}} + \text{C}^0$ . Градиент  $f\text{O}_2$  в ампуле в начале взаимодействия составляет около 4 лог. ед., и является причиной возникновения редокс фронта на границе железо-карбонат. Взаимодействие между восстановленным центром и окисленной периферией осуществляется благодаря миграции флюида и карбонатного расплава, способного растворять и транспортировать 15-22 масс. % магнезиовюстита.

Спонтанная кристаллизация алмаза в восстановительных условиях (впереди редокс фронта, рис.2а, 3) связана с образованием расплава Fe-C, появление которого обусловлено существованием метастабильной эвтектики Fe-графит (Lord et al., 2009; Strong, Chrenko, 1971). На начальных стадиях взаимодействия карбонат-железо происходит образование расплава Fe-C и карбида железа. В результате реакции карбида с карбонатом образуется магнезиовюстит и метастабильный графит, при этом в случае контакта графита с металлическим расплавом происходит нуклеация алмаза, а дальнейший рост осуществляется за счет постепенного окисления  $\text{Fe}^0$  (расходования растворителя) и увеличения пересыщения углеродом остаточного расплава. В конечном итоге металлический расплав расходуется полностью, а на его месте остается магнезиовюстит и кристаллы алмаза размером до 1 мм (скорость роста до 40 мкм/ч), содержащие примесь азота на уровне 100-200 ppm, и включения  $\text{Fe}^0$ .

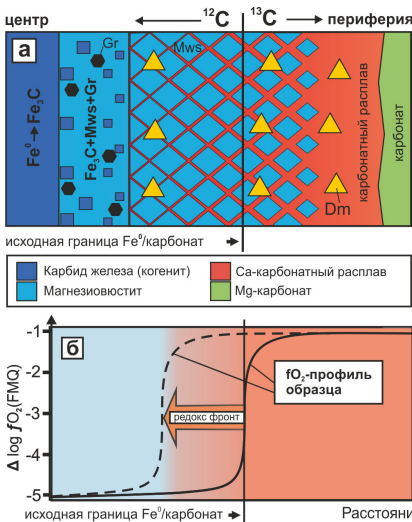
В окислительных условиях (позади редокс фронта) кристаллизация алмаза происходит в карбонатном расплаве - при 1200 °C установлен рост алмаза на затравках, при 1300 °C - гетерогенная нуклеация, а при  $\geq 1400$  °C - гомогенная нуклеация алмаза. Установлено, что образование алмаза осуществляется за счет восстановления углерода карбонатного расплава до тех пор, пока в ампуле сохраняется  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Алмазы, образованные в данном расплаве, являются высокоазотными (1000-1500 ppm азота) и содержат включения карбоната. Экспериментально доказано, что при взаимодействии карбонат-железо в условиях относительно низких температур (1200-1400 °C)



**Рис. 2.** РЭМ микрофотографии кристаллов алмаза (а) в расплаве металл-углерод (6,5 ГПа, 1550 °C) и (б) в карбонатном расплаве (7,5 ГПа, 1650 °C); (в) ИК-спектры кристаллов алмаза из (1) расплава Fe-C и (2, 3) карбонатного расплава.

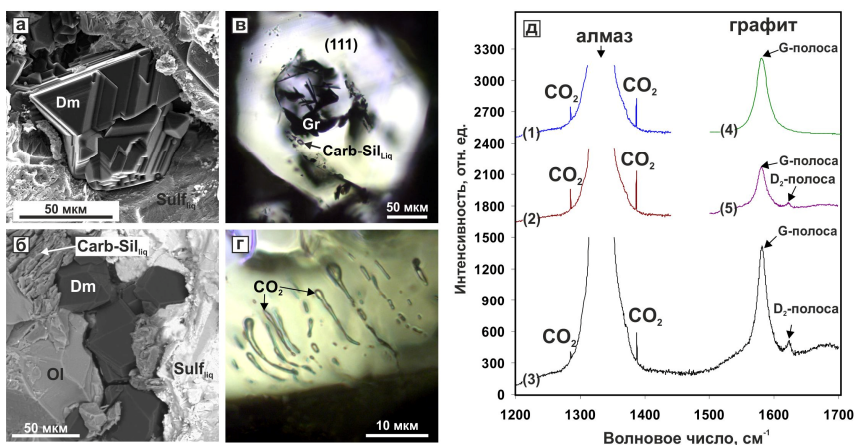
в образовании алмаза ключевую роль играет карбонатный расплав, являясь одновременно и средой кристаллизации, и источником углерода алмаза. Нуклеация и рост алмаза из расплава Fe-C в восстановленной части ампулы реализуются при более высокой температуре (1550 °С). Взаимодействие карбонат-Fe<sup>0</sup> сопровождается значительным изотопным фракционированием углерода (6,5 ‰) между изотопно-легким карбидом и карбонатным расплавом, обогащённым тяжёлым изотопом углерода. Таким образом, полученные алмазы, единым источником углерода которых является карбонат, значительно отличаются по составу включений, соотношению изотопов углерода и содержанию азота, что позволяет объяснить одну из причин гетерогенности природных алмазов.

Эксперименты, направленные на моделирование процессов алмазообразования в результате редокс взаимодействий CO<sub>2</sub>- флюида или карбонатно-силикатного расплава с пирротином или сульфидным расплавом, проведены в системах карбонат-оксид-сульфид (MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeS и (Mg,Ca)CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Fe,Ni)S, 6,3 ГПа, интервал 1250-1800 °С, 8-42,5 ч). Установлено, что при температурах 1250-1450 °С происходит частичная декарбонатизация системы, с образованием CO<sub>2</sub> флюида и пироп-альмандина (22-26 масс. % FeO), а также редокс взаимодействие пирротина с CO<sub>2</sub>, сопровождающееся кристаллизацией метастабильного графита, незначительным ростом алмаза, а также снижением атомного отношения Fe:S в пирротине с 1 до 0,85. При более высоких температурах реакция декарбонатизации проходила полностью, с образованием агрегата граната (9-13 масс. % FeO) и ортопироксена, в котором находились капли закаленного сульфидного расплава, спонтанно образовавшиеся кристаллы алмаза и метастабильного графита, а также полости, сформированные CO<sub>2</sub>-флюидом. Спонтанная кристаллизация алмаза установлена преимущественно во



флюидных полостях, в которых также обнаружены ограненные кристаллы граната, коэсита, графита, и микросферы пирита. Свободный рост этих фаз является прямым свидетельством того, что при P,T-параметрах экспериментов CO<sub>2</sub>-флюид способен растворять оксиды, силикаты, сульфиды и углерод.

**Рис. 3.** Схема взаимодействия карбонат-железо, иллюстрирующая механизм образования редокс фронта в реакционном объеме: **а** – расположение фаз; **б** - fO<sub>2</sub>-профиль и движение редокс фронта (за время Δt);



**Рис. 4.** РЭМ (а,б) и оптические (в,г) микрофотографии кристаллов алмаза, с включениями графита, карбонатно-силикатного расплава и  $\text{CO}_2$ -флюида; (д) – КР-спектры включений  $\text{CO}_2$ -флюида (1-3) и графита (3-5) в синтезированных алмазах.

Таким образом, установлено, что кристаллизация алмаза и метастабильного графита в ходе карбонат-оксид-сульфидного взаимодействия осуществлялась из пересыщенного углеродом  $\text{CO}_2$  флюида, содержащего растворенные компоненты. Движущей силой процесса кристаллизации алмаза за счет углерода карбоната являлись окислительно-восстановительные реакции, в которых сульфиды играли роль восстанавливающих агентов для  $\text{CO}_2$ . В ходе данного взаимодействия реализован синтез монокристаллов алмаза с включениями и дефектами, связанными с примесью никеля (S3-центры), характерными для многих природных алмазов. Число центров нуклеации алмаза в образцах достигало  $10^2 \text{ см}^{-2}$ , а скорость роста - 100 мкм/ч. Установлено, что синтезированные алмазы содержат моно- и полифазные включения Fe,Mg-силикатов, алмаза, графита,  $\text{CO}_2$ -флюида, а также карбонатно-силикатного и сульфидного расплавов, валовый состав которых адекватно отражает среду кристаллизации алмаза в экспериментах. Наиболее вероятно, что высокая скорость роста синтезированных алмазов является причиной большого количества включений карбонатно-силикатного расплава и  $\text{CO}_2$ -флюида, представляющих собой алмазообразующие среды.

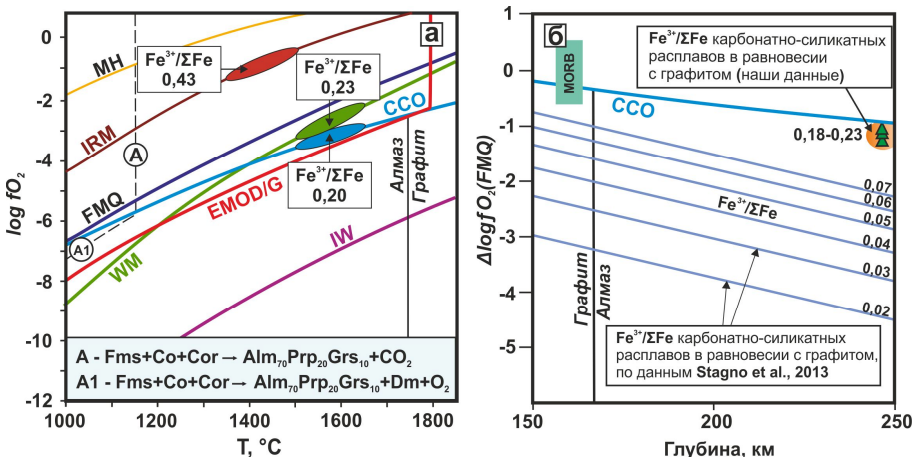
#### **Глава 4. ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА В КАРБОНАТНО-ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ С ВЮСТИТОМ, ИЛЬМЕНИТОМ И ХРОМИТОМ**

Экспериментальное моделирование редокс взаимодействия вюстита с  $\text{CO}_2$ -флюидом и карбонатно-силикатным расплавом, направленное на определение условий образования алмаза и графита, генерации

окислительных агентов мантийного метасоматоза и оценку устойчивости вюститита в присутствии данных агентов, проведено в системе  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  (6,3 ГПа, интервал 1150-1650 °С, 20 ч.). Установлено, что в интервале 1150-1350 °С в центральной части образцов формируется магнезиевюстит  $\text{Fe}_{0,87-0,99}\text{Mg}_{0,01-0,13}\text{O}$  ( $\pm$  магнетит), а на его контакте с карбонатно-оксидной ампулой образуется реакционная зона из железистого граната  $\text{Alm}_{46-75}\text{Prp}_{17-39}\text{Grs}_{8-15}$ , метастабильного графита, магнетита и ферромагнетита  $\text{Fe}_{0,58-0,66}\text{Mg}_{0,31-0,40}\text{Ca}_{0,02-0,03}\text{CO}_3$ . На затравочных кристаллах в интервале 1150-1250 °С установлена начальная стадия роста алмаза. Экспериментально продемонстрировано, что в реакционной зоне происходит образование  $\text{Fe,Mg,Ca}$ -карбоната, декарбонатизация с формированием железистого граната и  $\text{CO}_2$ , и дальнейшее редокс взаимодействие  $\text{CO}_2$  с вюститом по реакции  $6\text{FeO} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}^0_{\text{графит, алмаз}}$ . Последнее приводит к восстановлению  $\text{CO}_2$ -флюида вюститом до графита и алмаза, и соответствующему окислению вюститита до магнетита. В этом интервале температур значения  $f\text{O}_2$  в реакционной зоне соответствуют буферу вюстит-магнетит (WM) и попадают в поле устойчивости элементарного углерода, в связи с чем происходит кристаллизация графита и начальная стадия роста алмаза на затравочных кристаллах. Необходимо подчеркнуть, что реализация этой реакции возможна только при относительно низких температурах, в условиях, когда  $\text{FeO}$  находится в абсолютном избытке относительно  $\text{CO}_2$ . При 1450 °С магнезиевюстит полностью расходуется при карбонатно-оксидном взаимодействии, а в центральной части образца образуется фаялит-магнетитовая шпинель состава  $\text{Fa}_{80}\text{Mgt}_{20}$ . При данной температуре установлено образование первых выплавов карбонатно-силикатного расплава, характеризующихся экстремально высокими концентрациями  $\text{FeO}$  - 56 масс. % ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0,2$ ). В периферической части образца формируется поликристаллический агрегат граната  $\text{Alm}_{24}\text{Prp}_{64}\text{Grs}_{12}$  и ферромагнетита, в котором находятся полости, сформированные  $\text{CO}_2$ -флюидом. При наиболее высоких температурах (1550 и 1650 °С) установлено образование граната  $\text{Alm}_{47}\text{Prp}_{50}\text{Grs}_3$  ( $\pm$  ферромагнетита  $\text{Fe}_{0,43}\text{Mg}_{0,55}\text{Ca}_{0,02}\text{CO}_3$ ),  $\text{CO}_2$ -флюида и карбонатно-силикатного расплава (36-38 масс. %  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  0,03-0,06, до 26 масс. % растворенного  $\text{CO}_2$ ) (Рис. 5). При  $\geq 1450$  °С, в присутствии карбонатно-силикатного расплава, графит в образцах отсутствует, на затравочных кристаллах алмаза отмечены следы сильного растворения, с признаками, характерными для воздействия на алмаз окисленных расплавов щелочноземельных карбонатов, насыщенных  $\text{CO}_2$ -флюидом (Khokhryakov, Pal'yanov, 2007). При 1350 и 1450 °С степень декарбонатизации системы возрастает, при этом, часть  $\text{FeO}$  расходуется на кристаллизацию железистого граната и фаялит-магнетитовой шпинели, а часть окисляется до магнетита при взаимодействии с  $\text{CO}_2$ -флюидом. В условиях образования первой выплавки высокожелезистого карбонатно-силикатного расплава, степень декарбонатизации системы очень высока, избыточный  $\text{CO}_2$  растворяется в расплаве, а также обособляется, формируя флюидные «пузыри».

Установлено, что при 1550-1650 °С основными процессами в системе являются декарбонатизация, окисление вюстита, частичное плавление, растворение алмаза, а также обогащение карбонатно-силикатного расплава FeO и CO<sub>2</sub>. Результаты проведенных исследований показывают, что в условиях литосферной мантии магнезиовюстит устойчив в присутствии CO<sub>2</sub>-флюида только при относительно низких температурах (≤ 1250 °С) в случае, если FeO находится в избытке относительно CO<sub>2</sub>. Установлено, что в этих условиях происходит образование графита и незначительный рост алмаза в результате редокс взаимодействия вюстит+CO<sub>2</sub>, сопровождаемого окислением вюстита до (Fe<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>)O и магнетита. При более высоких температурах и повышенных концентрациях CO<sub>2</sub>-флюида, а также в присутствии карбонатно-силикатного расплава графит и алмаз окисляются. Вюстит также окисляется до фаялит-магнетитовой шпинели (1450 °С) и растворяется в расплаве (1450-1650 °С), что приводит к образованию насыщенных CO<sub>2</sub> карбонатно-силикатных расплавов, обогащенных Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> - потенциальных окислительных метасоматических агентов в мантии.

Экспериментальное моделирование условий образования окисленных Fe<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>-содержащих карбонатно-силикатных расплавов в различных редокс обстановках, а также оценка алмазообразующей способности данных расплавов проведены в системе карбонат-оксид с участием ильменита (Mg,Ca)CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub>, при 6,3 ГПа в интервале 1350-1650 °С и t=20 ч. Реакция разложения ильменита  $Ilm+O_2 \rightarrow Ru+Mgt$  обеспечивала значения  $f_{O_2}$  в образцах на уровне буфера IRM (FMQ+2 лог. ед., Геншафт и др., 1999;



**Рис. 5.** T- $\log f_{O_2}$  параметры образования окисленных высокожелезистых карбонатно-силикатных расплавов (а) и литературные данные, отражающие зависимость  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в природных карбонат-содержащих расплавах в равновесии с графитом от P- $f_{O_2}$  параметров их образования (б). На рисунке (б) отмечены параметры полученных нами расплавов с  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,18-0,23$ . А - расчетное положение реакции карбонатизации пироп-альмандин.

Dasgupta et al., 2004). При 1350 и 1450 °C и  $f_{O_2}$  на уровне буфера IRM, происходит образование граната ( $Prp_{49-60}Alm_{27-43}Grs_{50-15}$ ,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  0,02-0,09), ортопироксена, ферромагнетита, рутила и  $CO_2$ -флюида, а в качестве первой выплавки образуется обогащенный  $Fe^{3+}$  карбонатно-силикатный расплав (11-13 масс. %  $Fe_2O_3$ , до 17 масс. %  $TiO_2$ , 26-32 масс. % карбонатного компонента, рис. 5). Процессы образования этих фаз могут быть проиллюстрированы комплексом реакций, включающих в себя декарбонатизацию с формированием силикатов и  $CO_2$ -флюида, частичное плавление, разложение пикроильменита и/или его карбонатизацию при взаимодействии с  $CO_2$  флюидом по реакции  $MgTiO_3 + CO_2 = MgCO_3 + TiO_2$  (Ferry et al., 2002). Появление обособленных пузырей, заполненных  $CO_2$  флюидом, свидетельствует об ограниченной растворимости  $CO_2$  в карбонатно-силикатном расплаве, а также о том, что при 6,3 ГПа исследуемая система не достигает второй критической точки. Обладая высокой мобильностью, в условиях субкратонной литосферы такой расплав может являться активным агентом метасоматоза, способным существенно окислять породы за счет привноса в них  $Fe^{3+}$  и приводить к их карбонатизации за счет растворенного в них молекулярного  $CO_2$ .

В экспериментах при температурах 1350 и 1450 °C и значениях  $f_{O_2}$  на уровне буфера CCO (графитовые ампулы), установлено формирование ассоциации граната, рутила и ферромагнетита, сосуществующих с  $Fe^{2+}$  содержащим карбонатно-силикатным расплавом. Образование в образцах около 20 масс. % граната ( $Fe^{3+}/\Sigma Fe=0$ ) свидетельствует о том, что декарбонатизация уже при 1350 °C была значительной. Характерными особенностями образующегося карбонатно-силикатного расплава, насыщенного  $CO_2$ , являются высокие содержания  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и  $FeO$ , а также способность обеспечивать рост алмаза со скоростями 4-5 мкм/час в интервале 1350-1450 °C. Следует подчеркнуть, что такой расплав является безводным и характеризуется низкой температурой плавления, а проявление алмазообразующей способности расплава реализуется при его содержании в твёрдофазном матрикесе менее 10 масс. %. Эти обстоятельства позволяют рассматривать железосодержащие карбонатно-силикатные расплавы, насыщенные молекулярным  $CO_2$ , как новые алмазообразующие среды.

Экспериментальное моделирование процессов карбонатно-оксидного взаимодействия с участием хромита проведено в системе  $(Mg,Ca)CO_3-SiO_2-Al_2O_3-FeCr_2O_4$  при 6,3 ГПа, в интервале 1350-1650 °C и длительности 20 ч. Установлено, что при 1350 и 1450 °C образуется ассоциация Cr-пироп, эсколаита, ферромагнетита и пикрохромита. В данных условиях происходила частичная декарбонатизация системы, с образованием граната и  $CO_2$ , а взаимодействие пикрохромита с  $CO_2$ -флюидом приводило к его разложению и образованию Fe,Al-содержащего эсколаита. Полученный Cr-пироп по отношению  $CaO/Cr_2O_3$  соответствует гарцбургитовому и верлитовому парагенезисам, при этом содержания  $MgO$  и  $Cr_2O_3$  в нем существенно увеличиваются с повышением температуры, а концентрации  $FeO$  и  $CaO$ ,

напротив, снижаются. При температурах выше 1550 °С происходит обособление CO<sub>2</sub>-флюида, в результате чего формируются флюидные полости. При 1650 °С установлено образование карбонатно-силикатного расплава, сосуществующего с ортопироксеном, Cr-пиропом и эсколаитом. Степень плавления составляет около 25 масс. %. Экспериментально продемонстрировано, что CO<sub>2</sub>-флюид и/или карбонатно-силикатный расплав способны обеспечивать транспорт растворённых компонентов (SiO<sub>2</sub>, FeO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) в процессах кристаллизации Ca,Cr-пиропа и эсколаита. Установлено, что образование Cr-граната в ассоциации с эсколаитом может происходить при метасоматическом взаимодействии мантийных перидотитов, содержащих хромит и пироп, с CO<sub>2</sub> флюидом, либо карбонатно-силикатным расплавом. Присутствие этих метасоматических агентов приводит к карбонатизации хромита и образованию ассоциации эсколаит+Fe-магнезит+Cr-пироп.

## **Глава 5. ПОВЕДЕНИЕ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ МЕТАСОМАТОЗА В ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ**

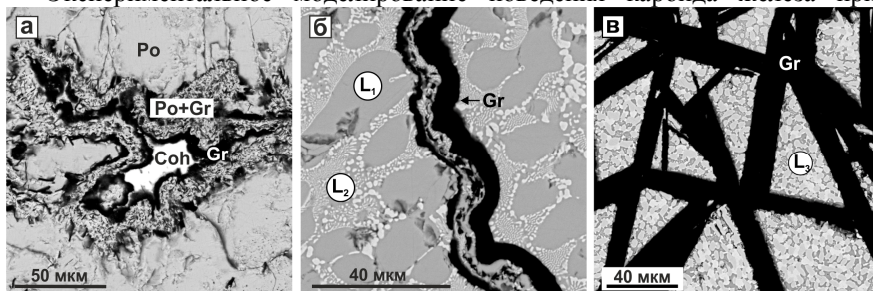
Экспериментальное моделирование поведения карбида железа при взаимодействии с восстановительными серосодержащими агентами метасоматоза проведено в системах когенит-сера и когенит-сульфид (Fe<sub>3</sub>C-FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C-(Fe,Ni)S) (6,3 ГПа, интервал 900-1600 °С, 18-40 ч). При P,T-параметрах экспериментов сера находится в виде расплава (Brazhkin et al., 1999). Установлено, что взаимодействие когенита с расплавом серы в интервале 900-1100 °С является графит-продуцирующим процессом, сопровождающимся образованием пирротина (Fe<sub>0,97</sub>S) с низкой степенью упорядоченности структуры. Графит преимущественно образуется на контакте кристаллов когенита и пирротина в виде реакционных кайм (Рис. 6а), при экстракции углерода из карбида по реакции  $Fe_3C_{ТВ} + 3S_{P-В} \rightarrow 3FeS_{ТВ} + C_{ТВ}^0$ . При более высоких температурах происходит плавление новообразованного сульфида, а обильная кристаллизация графита и незначительный рост алмаза на затравках осуществляются при взаимодействии когенита с первыми порциями сульфидного расплава, при этом когенит полностью расходуется по схематическим реакциям  $Fe_3C_{ТВ} + S_{P-В} \rightarrow Fe-S_{P-В} + Fe-S-C_{P-В} + C_{(графит, \text{ рост алмаза})}^0$ ,  $Fe_3C_{ТВ} + S_{P-В} \rightarrow Fe-S_{P-В} + C_{(графит, \text{ рост алмаза})}^0$ . В результате формируются два несмешивающихся расплава: сульфидный (Fe-S, состав Fe<sub>0,98-0,99</sub>S) и металл-сульфидный с растворенным углеродом (Fe-S-C, состав от Fe<sub>64</sub>S<sub>27</sub>C<sub>9</sub> (1200 °С) до Fe<sub>54</sub>S<sub>40</sub>C<sub>6</sub> (1500 °С)). В расплаве Fe-S-C преимущественно кристаллизуется графит и происходит незначительный рост алмаза на затравочных кристаллах, источником углерода для которых является исходный карбид. Результаты экспериментов в системе когенит-пирит аналогичны вышеописанным для системы когенит-сера, однако в них установлены более низкие температуры начала частичного плавления с образованием двух несмешивающихся расплавов (1100 °С).



Установлено, что экстракция углерода из карбида при P,T-параметрах литосферной мантии может проходить при взаимодействии карбида и с пиритом, и с расплавом серы, полученном при инконгруэнтном плавлении пирита ( $\text{FeS}_{2\text{TB}} \rightarrow \text{FeS}_{\text{TB}} + \text{S}_{\text{P-в}}$  (Sharp et al., 1969; Boehler, 1992)).

Установлено, что взаимодействие когенита с Ni-пирротинном при 1100 и 1200 °C приводит к образованию графита и Ni-карбида ( $\text{Fe}_{2,95}\text{Ni}_{0,05}\text{C}$ ), сосуществующих с двумя несмешивающимися расплавами – сульфидным ( $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{2}\text{S}_{51}$ , ат. %) и металл-сульфидным с растворенным углеродом ( $\text{Fe}_{58-60}\text{Ni}_{5-6}\text{S}_{26-31}\text{C}_{4-11}$ , ат. %). При  $T \geq 1300$  °C формируется крупнокристаллический графит и единый расплав Fe-Ni-S-C (состав от  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_6\text{S}_{13}\text{C}_5$  (1300 °C) до  $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_5\text{S}_{14}\text{C}_{15}$  (1500 °C) (ат. %)). В данном расплаве, содержащем 6 масс. % Ni и 10 масс. % S, происходит интенсивный рост алмаза на гранях {111} и {100} затравочных кристаллов при 1500 °C. Установлено, что при взаимодействии карбид-Fe,Ni-сульфид при относительно низких температурах ( $\leq 1200$  °C), кристаллизация графита осуществляется по реакции  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{TB}} + \text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{S}_{\text{TB}} \rightarrow (\text{Fe,Ni})_3\text{C}_{\text{TB}} + \text{Fe-Ni-S}_{\text{P-в}} + \text{Fe-Ni-S-C}_{\text{P-в}} + \text{C}^0_{(\text{графит})}$ . Взаимодействие карбида железа с Fe,Ni-сульфидным расплавом приводит к перекристаллизации  $\text{Fe}_3\text{C}$ , экстракции железа в сульфидный расплав, обогащению перекристаллизованного когенита Ni, кристаллизации графита и росту алмаза. Средой образования этих углеродных фаз является расплав состава  $\text{Fe}_{59-66}\text{Ni}_5\text{S}_{14-18}\text{C}_{15-18}$  (ат. %), а в качестве основной схематической реакции взаимодействия можно рассматривать  $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{S} \rightarrow (\text{Fe-Ni-S-C})_{\text{P-в}} + \text{C}^0_{(\text{графит, алмаз})}$ . Установленные особенности кристаллизации графита из преимущественно металлического расплава, содержащего растворенные углерод и серу, хорошо согласуются с результатами исследований в системах с концентрациями серы 7-13 масс. % (Tsunno, Dasgupta, 2015) и подтверждают имеющиеся представления о том, что сера является ингибитором в процессах образования алмаза из расплавов  $\text{Fe} \pm \text{Ni-C}$  (Wentorf, Bovenkerk, 1961; Чепуров и др., 1997; Palyanov et al., 2020).

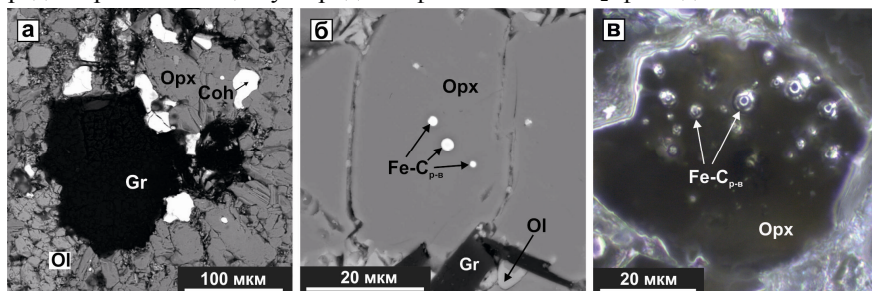
Экспериментальное моделирование поведения карбида железа при



**Рис. 6.** РЭМ микрофотографии: (а) – реакционные каймы из графита вокруг когенита (900 °C, система когенит-сера); (б) – реликтовая реакционная кайма из графита в закалочных расплавах Fe-S-C и Fe-S (1100 °C, система когенит-пирит); (в) – кристаллы графита в расплаве Fe-Ni-S-C (1500 °C, система когенит-Ni-пирротин);



взаимодействии с окислительными агентами мантийного метасоматоза проведено в системе карбид-силикат- $\text{CO}_2$  ( $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{CO}_3$  при 6,3 ГПа, в интервале 900-1600 °С и длительностях 18-40 ч. В экспериментах были созданы условия для образования Fe,Mg,Ca-силикатов и  $\text{CO}_2$ -флюида (окислительного агента), и дальнейшего редокс взаимодействия карбида с окисленным флюидом. Установлено, что при наиболее низких температурах (1100-1200 °С, 30-40 ч.) происходит формирование крупнокристаллического графита в ассоциации с железистыми ортопироксеном ( $\text{Fe}_{1,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ca}_{0,04}\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \sim 0,08$ ) и оливином ( $\text{Fe}_{1,76}\text{Mg}_{0,31}\text{Ca}_{0,01}\text{SiO}_4$ ), а также сохраняются единичные кристаллы когенита. При 1300 и 1400 °С формируется расплав железо-углерод, единичные капли которого располагаются в интерстициях агрегата ортопироксена ( $\text{Fe}_{1,2}\text{Mg}_{0,7}\text{Ca}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_6$ ). К этим каплям пространственно приурочены крупные кристаллы графита и оливина ( $\text{Fe}_{1,4-1,5}\text{Mg}_{0,5-0,6}\text{SiO}_4$ ). В кристаллах ортопироксена отмечены включения закаленного расплава Fe-C (5 масс. % C) и графита. При 1500 °С также происходит образование ортопироксена ( $\text{Fe}_{1,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) с включениями, при этом в интерстициях расплав Fe-C отсутствует. Экспериментально установлено, что при 1100 и 1200 °С происходит полная декарбонатизация системы, в результате чего образуются ортопироксен, оливин и выделяется  $\text{CO}_2$ -флюид, который, в свою очередь, вступает в графит-производящее редокс взаимодействие с когенитом:  $2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 6\text{FeO}_{\text{в силикатах}} + 5\text{C}^0$ . При более высоких температурах образуется расплав Fe-C, однако большая его часть окисляется  $\text{CO}_2$ -флюидом, что сопровождается образованием графита, а также незначительным ростом алмаза на затравочных кристаллах (1500 °С), без проявления нуклеации. Таким образом, установлено, что наиболее вероятными процессами кристаллизации графита ( $\pm$  роста алмаза) в системе карбид-силикат- $\text{CO}_2$  являются окисление когенита  $\text{CO}_2$ -флюидом, сопровождающееся входением  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в силикаты. Свободный углерод образуется как при окислении  $\text{Fe}_3\text{C}$ , так и при восстановлении  $\text{CO}_2$  или карбонатного компонента расплава до  $\text{C}^0$ . Наиболее вероятной средой кристаллизации углеродных фаз является  $\text{CO}_2$ -флюид.



**Рис. 7.** Микрофотографии фрагментов образцов, полученных в системе карбид-оксид-карбонат: (а) - графит и когенит в поликристаллическом агрегате ортопироксена и оливина (1200 °С); (б,в) – включения расплава Fe-C в ортопироксене (1400 °С);

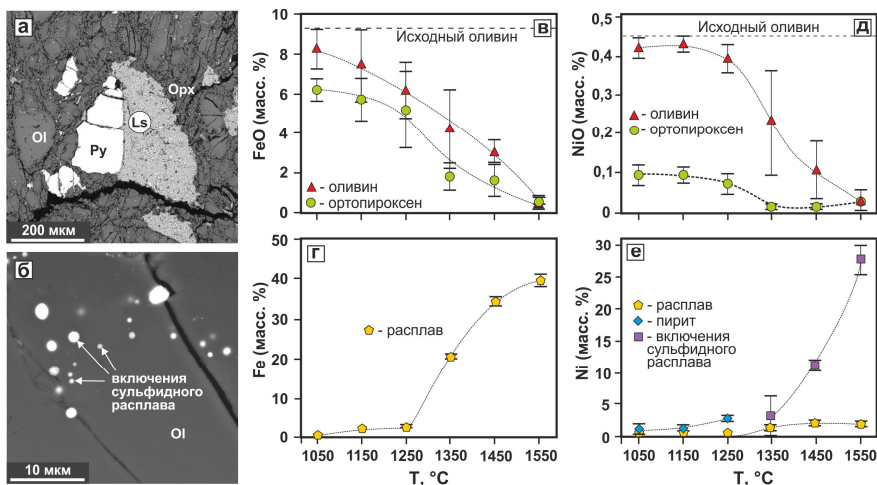
В результате экспериментального моделирования процессов взаимодействия карбид-силикат- $\text{CO}_2$  определены условия образования включений расплава Fe-C и графита в мантийных силикатах. Установлено, что при быстрой кристаллизации железистого ортопироксена может быть реализован захват включений расплава Fe-C и графита. Экспериментально доказано, что захват подобных включений силикатами может временно обеспечивать условия сохранения металлической фазы и элементарного углерода в мантийных доменах, подвергающихся переработке окислительными метасоматическими агентами. Несмотря на относительную простоту исследуемой системы, экспериментально выявленные закономерности взаимодействия карбида с силикатами и  $\text{CO}_2$ -флюидом и реконструированные реакции образования графита ( $\pm$ роста алмаза) применимы и для моделирования конкретных процессов в более сложных природных средах, например при контакте субдущируемого окисленного корового материала и Fe<sup>0</sup>-содержащих мантийных пород.

## ГЛАВА 6. ПРОЦЕССЫ МЕТАСОМАТОЗА С УЧАСТИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АГЕНТОВ: СУЛЬФИДИЗАЦИЯ СИЛИКАТОВ, КАРБОНАТОВ И КАРБИДОВ

Экспериментальные исследования, моделирующие процессы метасоматоза в силикатной мантии с участием восстановительных S-содержащих расплавов, проведены в системах оливин-сера и оливин-пирит (6,3 ГПа, интервал 1050-1550 °C, 40-60 ч). В качестве исходных реагентов использовали природные оливин (состава  $\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,01}\text{SiO}_4$  из ксенолита зернистого шпинелевого лерцолита из кимберлита тр. Удачная) и пирит (Астафьевское м-ние), а также серу (ОСЧ). При относительно низких температурах ( $\leq 1250$  °C, 60 ч.), в системе оливин-сера установлена перекристаллизация оливина и образование ортопироксена, формирование расплава серы с растворенными компонентами (Fe, Ni,  $\pm\text{O}$ ,  $\pm\text{Mg}$ ,  $\pm\text{Si}$ ), а также кристаллизация Ni-содержащего пирита (Рис. 8а). В составе оливина зафиксировано снижение концентрации FeO относительно исходного с 9,3 до 4-5,5 масс. % и отсутствие примеси никеля (исходно – 0,45 масс. % NiO). В данных условиях в системе оливин-пирит происходит формирование поликристаллического агрегата оливина, ортопироксена, пирита (сохраняется при 1050 и 1150 °C) и пирротина. В оливине при данных температурах установлено снижение содержаний FeO до 3 масс. %, а NiO – 0,15 масс. % (1250 °C), а в пирротине отмечено от 1,3 до 4,7 масс. % Ni. Установлено, что основными процессами взаимодействия при  $T \leq 1250$  °C являются перекристаллизация Fe, Ni-содержащего оливина в расплаве серы и образование сульфидов в результате экстракции Fe и Ni из оливина, то есть реализуется сульфидизация оливина:  $(\text{Mg, Fe, Ni})_2\text{SiO}_4 + 3\text{S}_{\text{p-в}} \rightarrow \text{MgSiO}_3 + (\text{Fe, Ni})\text{S}_2 + [\text{S-Fe-Ni-O}]_{\text{p-в}}$ . В интервале 1350-1550 °C в системе оливин-сера установлено образование ассоциации практически безжелезистых, безникелевых форстерита и энстатита, а также генерация расплава Fe-Ni-S-

(±O) с атомным соотношением Fe:Ni:S = 0,25:0,04:1. При этом, в оливине формируются включения сульфидов (Рис. 8б), содержащие до 9 масс. % Ni. В ходе взаимодействия оливин-пирит при данных температурах образуются почти безжелезистые оливин и ортопироксен, а также сульфидный расплав, с атомным соотношением (Fe+Ni)/S ~ 1, и концентрацией Ni от 4 масс. % до 30 масс. % (Рис. 8е). В кристаллах оливина установлены крупные округлые включения сульфидной фазы. Установлено, что в данных условиях, параллельно с перекристаллизацией оливина и его сульфидизацией, происходит плавление новообразованного сульфида. В процессе перекристаллизации в оливине образуются включения обогащенного Ni сульфидного расплава. Таким образом, экспериментально установлено, что расплав серы при мантийных P,T-параметрах способен осуществлять экстракцию Fe и Ni из оливина с образованием сульфидов и являться средой для перекристаллизации как сульфидов, так и силикатов. В большинстве экспериментов при T ≥ 1450 °C расплав серы в образцах не фиксируется, что свидетельствует о его эфемерной природе. Проведенные экспериментальные исследования могут рассматриваться в качестве основы для моделирования метасоматических процессов в силикатной мантии с участием восстановительных S-содержащих агентов.

Экспериментальные исследования, направленные на моделирование взаимодействия сульфат-содержащих пород слэба с силикатной мантией, проведены в системах Fe,Ni-оливин-ангидрит-C и Fe,Ni-оливин-Mg-сульфат-C, с концентрациями серы (X<sub>S</sub>) 2, 5 и 10 мол. % (6,3 ГПа, 1050 и 1450 °C, 23-60 ч). Материал графитовых ампул обеспечивал углерод-насыщенные



**Рис. 8.** РЭМ микрофотографии: (а) – новообразованный пирит в закаленном расплаве S-Fe-Ni±O (1250 °C); (б) – включения сульфидного расплава в оливине (1450 °C); (в-е) – зависимости концентраций Fe и Ni в полученных фазах от температуры.

условия, которые инициировали разложение сульфата (десульфатизацию) и образование серосодержащего флюида в процессе экспериментов. Установлено, что при относительно низкой температуре (1050 °C) взаимодействие в системе Fe,Ni-оливин - ангидрит - C приводит к образованию ассоциации пирротина  $Fe_{0,74-0,87}Ni_{0,09-0,16}S$ , диоксида  $Mg_{1,13}Ca_{0,75-0,85}Fe_{0,06-0,09}Si_2O_6$  и оливина с низкими содержаниями Fe и Ni. Повышение  $X_{SO_2}$  в системе от 2 до 5 масс. % приводит к увеличению количества новообразованных клинопироксена и пирротина, а также сопровождается снижением содержаний FeO и NiO в силикатах и повышением концентраций Ni в сульфиде. Экспериментально продемонстрировано, что в результате взаимодействия оливин-ангидрит-графит реализуются процессы десульфатизации с образованием серного флюида по схеме оливин + ангидрит +  $C^0 \rightarrow$  диоксид +  $S^0$  +  $CO_2\uparrow$ . Образующийся серосодержащий флюид представляет собой среду для сульфидизации оливина, включающей перекристаллизацию Fe, Ni-содержащего оливина, экстракцию Fe, Ni и других элементов во флюид и последующую кристаллизацию Fe,Ni-сульфида в ассоциации с пироксеном. Более высокотемпературное взаимодействие (1450 °C) приводит к перекристаллизации оливина с образованием несмешивающихся силикатно-оксидного (12,8-14,6 масс. % FeO и 13,6-26,4 масс. % CaO) и сульфидного ( $Fe_{0,66-0,89}Ni_{0,12-0,34}S$ ) расплавов. Установлено, что в процессе перекристаллизации оливина происходит селективный захват включений сульфидного расплава, при этом средой перекристаллизации оливина являются как восстановленный преимущественно серный флюид, так и силикатно-оксидный расплав с растворенной серой. Повышение  $X_{SO_2}$  с 2 до 5 мол. % сопровождается резким изменением размерности кристаллов оливина от ~100 мкм до 400-700 мкм, увеличением степени частичного плавления системы с 10 до 33 масс. %, а также изменением состава полученных фаз - снижением концентраций FeO и увеличением содержаний CaO в силикатно-оксидном расплаве и понижением концентраций FeO и NiO в перекристаллизованном оливине.

Установлено, что при 1450 °C в системе Fe,Ni-оливин - Mg-сульфат - C происходит образование карбонатно-силикатного (15-24 масс. % FeO и 6-8,5 масс. %  $CO_2$ ) и сульфидного ( $Fe_{0,70-0,87}Ni_{0,07-0,28}S$ ) расплавов, перекристаллизация оливина, сопровождающаяся захватом данных расплавов в виде включений, а также перекристаллизация графита в карбонатно-силикатном расплаве. Образование карбонатной составляющей расплава происходит в результате реакции десульфатизации по схеме Mg-сульфат +  $C^0$  (графит ампулы)  $\rightarrow$  магнезит +  $S^0$ . Таким образом, экспериментально доказано, что в результате десульфатизации ангидрит- и Mg-сульфат-содержащих пород слэба происходит их сульфидная минерализация, кристаллизация оливина и диоксида, а также образование потенциальных агентов мантийного метасоматоза – флюидов, содержащих  $SO_2$ ,  $S^0$ ,  $CO_2$ , силикатно-оксидного, карбонатно-силикатного и сульфидного расплавов.

Экспериментальное моделирование влияния восстановленных

обогащенных серой флюидов на процессы алмазообразования в условиях субдукции проведено в системах железо-карбонат-сера ( $\text{Fe}^0\text{-(Mg,Ca)CO}_3\text{-S}$ ) и карбид-карбонат-сера ( $\text{Fe}_3\text{C-(Mg,Ca)CO}_3\text{-S}$ ) (6,3 ГПа, интервал 900-1600 °С, 18-60 ч). В условиях субсолидуса (900 и 1000 °С) установлено формирование ассоциации пирротин + графит + арагонит + магнезит + магнезиовюстит ( $\text{Mg}\# 0,25\text{-}0,30$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe} \sim 0,07$ ). Экспериментально продемонстрировано, что кристаллизация графита происходит в результате экстракции углерода из когенита при взаимодействии с обогащенным серой восстановленным флюидом, а также окислительно-восстановительных реакций карбоната с карбидом или металлическим железом. При более высоких температурах установлено образование  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего магнезиовюстита, графита  $\pm$  алмаза, а также двух расплавов – металл-сульфидного с растворенным углеродом (Fe-S-C) и сульфидного с растворенным кислородом (Fe-S-O). Расплав Fe-S-O содержит от 6 (1100 °С) до 28 масс. % (1600 °С) FeO, а расплав Fe-S-C характеризуется составом  $\text{Fe}_{78}\text{S}_{19}\text{C}_3\text{-Fe}_{75}\text{S}_{22}\text{C}_2$  (масс. %). Состав магнезиовюстита соответствует  $\sim\text{Fe}_{0,64}\text{Mg}_{0,30}\text{Ca}_{0,06}\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe} \sim 0,06\text{-}0,08$ . Установлено, что во всем интервале температур графит является преобладающей углеродной фазой, а спонтанное образование алмаза, и рост алмаза на затравочных кристаллах происходят только в интервале 1400-1600 °С. Полученные единичные спонтанные кристаллы алмаза представляют собой октаэдры (10-80 мкм), а также их сростки (до 120 мкм), при этом скорость их роста оценивается на уровне 4-5 мкм/час. Установлено, что основные процессы взаимодействия, приводящие к образованию графита, описываются реакциями  $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{S}_{\text{расплав}} \rightarrow 3\text{FeS} + \text{C}_{\text{графит}}^0$ ,  $3(\text{Mg,Ca)CO}_3 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3(\text{Fe,Mg)O} + 2\text{C}_{\text{графит}}^0 + 2\text{CaCO}_3$ , а также  $\text{Fe-S-C}_{\text{р-в}} + \text{Fe-S-O}_{\text{р-в}} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_{\text{тв}} + \text{C}_{\text{алмаз}}^0 + \text{Fe-S}_{\text{р-в}}$ . На основании полученных экспериментальных данных определен потенциальный механизм синтеза и роста алмаза в системах железо-карбонат-сера и карбид-карбонат-сера. Наиболее вероятно, нуклеация алмаза происходит на ранних стадиях экспериментов, в результате редокс взаимодействия железа/карбида и карбонатного расплава, при этом средней образования алмаза является обогащенный кальцием карбонатный расплав, а источниками углерода – исходные карбонат и карбид. В результате детального изучения реакционных и закалочных структур, а также включений в алмазе, установлено, что на поздних стадиях экспериментов кристаллизация графита и рост алмаза происходят при окислительно-восстановительном взаимодействии контрастных по  $f\text{O}_2$  расплавов Fe-S-C и Fe-S-O, средой образования углеродных фаз при этом является металл-сульфидный расплав с растворенным углеродом. Установлено, что присутствие восстановленных обогащенных серой эфемерных флюидов оказывает ингибирующий эффект на алмазообразование в системах железо/карбид-карбонат, заключающийся в повышении минимальных температур спонтанного образования алмаза не менее чем на 200 °С, а также в снижении числа центров нуклеации и скорости роста алмаза.

## Глава 7. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ $\text{Fe}^{3+}$ -СОДЕРЖАЩЕГО МАГНЕЗИОВЮСТИТА В АССОЦИИ С ГРАФИТОМ ИЛИ АЛМАЗОМ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА

При P,T-параметрах литосферной мантии проведены экспериментальные исследования, направленные на реконструкцию процессов формирования ассоциации магнезиовюстита + графита/алмаза в различных системах, а также выявление зависимости концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в магнезиовюстите от редокс условий при взаимодействии с восстановительными и окислительными метасоматическими агентами. Экспериментальное моделирование проведено в системах карбонат-металл, карбонат-оксид-металл, карбонат-оксид, карбид-оксид и карбонат-металл-сера. С применением Мёссбауэровской спектроскопии выполнено определение особенностей структуры магнезиовюстита и других железосодержащих фаз, валентного состояния железа в них, а также распределения железа по фазам и неэквивалентным позициям.

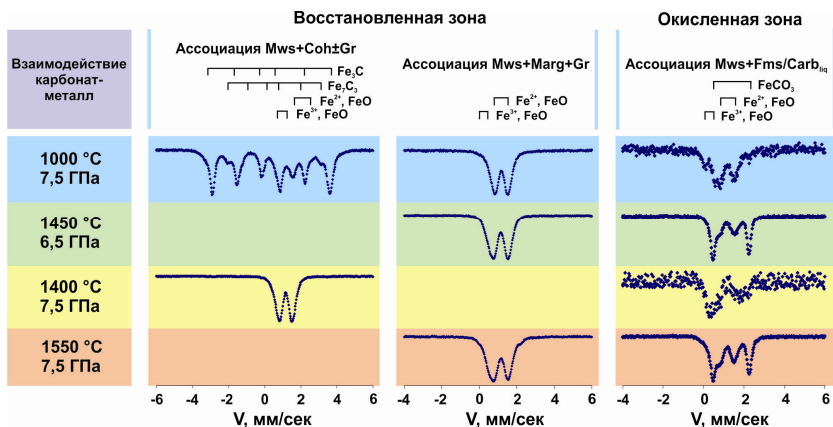
В экспериментах по взаимодействию карбонат-металл (система Mg,Ca-карбонат+ $\text{Fe}^0$ ), моделирующему процессы на контакте окисленного субдуцированного материала и восстановленных пород мантии, за счет градиента  $f\text{O}_2$  в образцах ( $\Delta \log f\text{O}_2(\text{FMQ}) \approx 4$  ед.), были созданы условия для формирования редокс фронта. Установлено, что кристаллизация магнезиовюстита происходит как впереди фронта (в восстановительных условиях, в ассоциации с карбидом железа, графитом или алмазом), так и позади него (в окислительных условиях, в ассоциации с карбонатами или преимущественно карбонатными расплавами, графитом или алмазом). Продемонстрировано, что концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в магнезиовюстите закономерно изменяются от 0-0,05 форм. ед. в наиболее восстановленных участках образцов (буфер IW ( $\sim \text{FMQ}-5$  лог. ед.)), до 0,19 форм. ед. в наиболее окисленных ( $\sim \text{FMQ}-1$  лог. ед.) (Рис. 10). В структуре Mws с относительно невысокими значениями  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$  до 0,05,  $\text{Fe}^{3+}$  занимает тетраэдрические позиции, а при максимальных значениях  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe} \sim 30-34$  - октаэдрические. Экспериментально установлено, что  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащий магнезиовюстит в процессах взаимодействия Mg,Ca-карбонат+ $\text{Fe}^0$  в условиях редокс фронта формируется в результате (а) окислительно-восстановительных реакций, в которых он является продуктом окисления железа или карбида железа при их взаимодействии с карбонатом, (б) окислительно-восстановительных реакций с участием магнезиовюстита в качестве реагента – восстановителя для карбоната, (в) в процессах кристаллизации магнезиовюстита из высококальциевого карбонатного расплава (магнезиовюстит является концентратом  $\text{Fe}^{3+}$ ).

В системе карбонат-оксид-металл, моделирующей взаимодействие  $\text{Fe}^0$ -содержащих пород с карбонатизированными породами, в условиях градиента  $f\text{O}_2$  в интервале 1050-1450 °C (6,3 ГПа) магнезиовюстит получен в ассоциации с когенимом, альмандином и графитом (в восстановленной зоне,  $f\text{O}_2$  на уровне буфера IW), а также с пироп-альмандином, оливином,

карбонатом и графитом (в окисленной зоне,  $fO_2 \sim FMQ-1$  лог. ед.). Магнезиовюстит является основной железосодержащей фазой в данном интервале температур, концентрирующей 84 % FeO в системе. Как в окисленной, так и в восстановленной частях образцов ~5-7 ат. % железа в магнезиовюстите находится в трехвалентном состоянии, в IV координации. Для  $Fe^{2+}$  отмечены от 1 до 3 различных позиций, свидетельствующих о непостоянном числе вакансий, их высокой концентрации и неравномерном распределении в структуре магнезиовюстита. Выше солидуса, в присутствии карбонатно-силикатного расплава равновесие устанавливается быстро и разделение образцов на восстановленную и окисленную зоны не проявляется. В данных условиях магнезиовюстит не содержит  $Fe^{3+}$ , а фазами-концентраторами трехвалентного железа являются магнетит, феррошпинель и гранат. Экспериментально установлено, что  $Fe^{2+}$ -содержащий магнезиовюстит образуется в восстановительных условиях за счет редокс взаимодействия щелочноземельных карбонатов с металлическим железом, а также окисления карбида карбонатом или  $CO_2$ -флюидом. Дальнейшее взаимодействие магнезиовюстит+ $CO_2$ -флюид приводит к восстановлению  $CO_2$  до  $C^0$ , и формированию ассоциации  $Fe^{3+}$ -магнезиовюстит + графит ( $T=1150-1350$  °C).

В системе карбонат-оксид, моделирующей взаимодействие магнезиовюстита с окислительными агентами –  $CO_2$  флюидом и карбонатно-силикатным расплавом, образование магнезиовюстита установлено в интервале 1150-1350 °C. При 1150 и 1250 °C он кристаллизуется только в центральной части образцов, а при 1350 °C магнезиовюстит образуется в ассоциации с магнетитом по всему объему образца, при этом, на месте карбонатно-оксидной ампулы он находится в сростаниях с графитом. В составе полученного Mws проявляется закономерное увеличение Mg# при увеличении температуры, от 0,01 (1150 °C) до 0,13 (1350 °C), а также содержания  $Fe^{3+}$  от 5 (1150 °C) до 12 ат. % (1350 °C). Трехвалентное железо при этом находится в тетраэдрической координации. Установлено, что  $Fe^{3+}$ -содержащий магнезиовюстит в системе карбонат-оксид образуется в результате редокс взаимодействия карбоната или  $CO_2$ , полученного при декарбонатизации, с исходным вюститом. Концентрации  $Fe^{3+}$  в синтезированном магнезиовюстите, а также количество новообразованного магнетита возрастают при увеличении степени декарбонатизации системы.

В ходе экспериментальных исследований в системе  $Fe_3C-Fe_2O_3$ , моделирующих поведение когенита при взаимодействии с окислительными агентами, образование ассоциации  $Fe^{3+}$ -вюстита с графитом установлено в интервале 900-1600 °C. Реакция карбида с  $Fe_2O_3$  происходит полностью уже при 900 °C, в связи с чем концентрация  $Fe^{3+}$  в вюстите не зависит от температуры и не превышает 4 ат.% ( $Fe^{3+}$  находится в октаэдрической координации). Установлено, что образование ассоциации  $Fe^{3+}$ -вюстит+графит происходит в результате реакций диспропорционирования железа при взаимодействиях когенит+вюстит, металл-углеродный расплав+вюстит.



**Рис. 10.** Мёссбауэровские спектры образцов из восстановленных и окисленных зон, полученных в экспериментах в системе карбонат-железо.

В экспериментальных исследованиях, проведенных в системе карбонат-железо-сера и направленных на оценку влияния серосодержащих флюидов на процессы фазообразования при взаимодействии восстановленных мантийных пород с окисленным материалом субдуцированной плиты, образование  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего магнезиевюстита в ассоциации с графитом  $\pm$  алмазом происходит в интервале 900-1600 °C (6,3 ГПа). Установлено, что при взаимодействии железо-карбонат-сера при  $T \leq 1200$  °C  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиевюстит ( $5-8$  ат. %  $\text{Fe}^{3+}$ ) кристаллизуется в ассоциации с графитом и пирротинном ( $\pm\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}$ -карбонатом). В данных условиях основным процессом кристаллизации  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиевюстита является окисление железа и карбида железа в редокс взаимодействиях с карбонатом, а также редокс взаимодействие когенита и  $\text{Fe}^{2+}$ -магнезиевюстита. При  $T \geq 1300$  °C ассоциация  $\text{Fe}^{3+}$ -магнезиевюстита (9-13 ат. %  $\text{Fe}^{3+}$ ) и графита  $\pm$  спонтанно образовавшегося алмаза (1500-1600 °C) сосуществует с двумя расплавами –  $\text{Fe-S-C}$  и  $\text{Fe-S-O}$ . Экспериментально продемонстрировано, что основными процессами образования данной ассоциации являются взаимодействия расплава  $\text{Fe-S-C}$  с расплавом  $\text{Fe-S-O}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ -магнезиевюститом, включающие в себя редокс реакции, в том числе диспропорционирование железа. В данных процессах  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащий магнезиевюстит является и продуктом окисления твердых металлических или карбидных фаз, и концентратом  $\text{Fe}^{3+}$  в редокс реакциях контрастных по  $f\text{O}_2$  расплавов.

## ГЛАВА 8. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МЕТАСОМАТОЗА В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ И ИХ СВЯЗЬ С АЛМАЗООБРАЗОВАНИЕМ

В результате проведенного экспериментального моделирования определены условия генерации и ряд ключевых характеристик  $\text{CO}_2$ -флюида,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащих карбонатно-силикатных и карбонатных расплавов.



Подобные расплавы и флюиды рассматриваются в качестве потенциальных окислительных агентов мантийного метасоматоза и алмазообразующих сред в углеродсодержащей литосферной мантии (Wallace, Green, 1988; Sobolev et al., 1997; Когарко, 2006; Shatsky et al., 2008; Hirschmann, 2009; Luth, 1999; Рябчиков, 2009; Stachel, Harris, 2008; Shirey et al., 2019). По современным представлениям, реакции декарбонатизации, приводящие к образованию Mg,Fe,Ca-силикатов и CO<sub>2</sub>-флюида, являются важнейшими флюид-генерирующими процессами в мантийных условиях (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Knoche et al., 1999; Шацкий и др., 2015), а CO<sub>2</sub> распространен в составе флюидных включений в минералах мантийных ксенолитов, в том числе в алмазе (Schrauder, Navon, 1993; Томиленко и др., 2001; Scambelluri, Philippot, 2001; Smith et al., 2015). Условия существования чистого CO<sub>2</sub> флюида в перидотитовых доменах мантии не совсем ясны, поскольку в его присутствии оливин легко карбонатируется (Newton, Sharp, 1975), однако поле устойчивости CO<sub>2</sub> в эклогитах более значительно (Knoche et al., 1999; Berman, 1991). Полученные результаты экспериментального моделирования реакций декарбонатизации в системах карбонат-оксид, карбонат-оксид-сульфид и карбонат-оксид-металл, показали, что участие в процессах декарбонатизации минералов-концентраторов железа (пирротин, вюстит, ильменит, хромит и Fe<sup>0</sup>) приводит к существенному расширению температурного поля стабильности CO<sub>2</sub> флюида (на ~ 300 °С в область низких T), снижению устойчивости карбонатов и инициированию процессов частичного плавления. Полученные экспериментальные данные о высокой растворимости силикатных, карбонатных, сульфидных и углеродных фаз в CO<sub>2</sub>-флюиде при P,T-параметрах литосферной мантии позволяют рассматривать CO<sub>2</sub>-флюид в качестве окислительного метасоматического агента в эклогитовых доменах мантии, обеспечивающего транспорт растворенных в нем компонентов. Установлено, что CO<sub>2</sub>-флюид может являться и средой кристаллизации, и источником углерода алмаза при его редокс реакциях с сульфидами. Учитывая широкую распространенность сульфидов в алмазоносных мантийных ксенолитах, а также в алмазах из кимберлитов (Sharp, 1966; Соболев, 1974; Гаранин, Кудрявцева, 1991; Буланова и др., 1993; Stachel, Harris, 2008), исследованный процесс кристаллизации алмаза за счет углерода, восстановленного сульфидом из CO<sub>2</sub>, может быть одним из сценариев образования алмаза в природе.

Обнаружение мантийных ксенолитов, подвергшихся интенсивной метасоматической переработке при  $fO_2 \sim FMQ+1$  лог. ед. (Creighton et al., 2009; Woodland, Koch, 2003), подтверждает предположение о том, что некоторые области литосферной мантии были переработаны подвижными окислительными метасоматическими агентами, такими как Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-содержащие карбонатно-силикатные расплавы (Hirschmann, 2009; Kelley, Cottrell, 2009). В результате проведенных нами экспериментальных исследований в карбонатно-оксидных системах с высокожелезистыми

минералами (вюстит, ильменит, металлическое железо) определены  $P, T, fO_2, x$ -условия генерации подобных расплавов, а также продемонстрирована высокая растворимость в них молекулярного  $CO_2$ . Установлено, что формирование окисленных карбонатно-силикатных расплавов сопровождается кристаллизацией  $Fe^{3+}$ -содержащих минералов – граната, фаялит-магнетитовой шпинели или магнетита и потенциально может осуществляться в окисленных доменах литосферы или в зонах субдукции при  $fO_2$  от FMQ до  $\sim FMQ+2$  лог. ед. (Рис. 2а) и температурах несколько превышающих солидус материнских карбонатизированных пород. При этом, значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для окисленных карбонатно-силикатных расплавов могут достигать 0,20-0,43, а концентрация растворенного в них молекулярного  $CO_2$  – 26 масс. %. Можно предположить, что просачивание таких окисленных карбонатно-силикатных расплавов в корневые части литосферы могло приводить к существенному окислению перидотитов за счет привноса в них  $Fe^{3+}$ , их карбонатизации и частичному плавлению.

В результате экспериментального моделирования взаимодействия окисленного карбонат-содержащего слэба и пород восстановленной мантии (на примере системы  $(Mg, Ca)CO_3-Fe^0$ ), определены условия генерации высококальциевого карбонатного расплава, являющегося одновременно источником углерода и средой кристаллизации алмаза. Значительная растворимость  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ -магнезиовюстита (до 22 масс. %) в карбонатном расплаве обеспечивает его относительно низкую температуру плавления, высокую подвижность и способность действовать в качестве эффективного окислительного метасоматического агента. Данный расплав является алмазообразующей средой при более низких температурах, чем безводные щелочные карбонатные расплавы (Palyanov et al., 1999). Результаты изучения кристаллов алмаза, полученных в экспериментах с редокс фронтом, позволяют объяснить одну из причин формирования в природных алмазах включений, контрастных по  $fO_2$ , традиционно рассматриваемых как индикаторы окислительно-восстановительных условий (Shirey et al., 2013). Обнаружение центральных включений в алмазе, представленных ассоциацией  $Fe^0, Fe_3C$  и  $FeO$  (Bulanova, 1995), и сингенетичных включений карбонатов щелочноземельных металлов (например,  $CaCO_3$ ) (Brenker et al., 2007), а также находки металлических/карбидных и карбонатных минералов во включениях в одном и том же кристалле алмаза (Kaminsky et al., 2013) свидетельствуют о возможной реализации изученного процесса в мантии Земли. При этом, в природных условиях возможен сценарий, когда нуклеация алмаза происходит в металлическом расплаве, а последующий рост – в карбонатном. Учитывая особенности поведения азота (увеличение содержания азота в алмазах при эволюции условий от восстановленных к окисленным, с масштабом вариаций в  $\geq 1000$  ppm), а также величину изотопного фракционирования углерода, сопровождающую образование карбида из углерода карбоната  $\sim 6,5\%$ , процесс редокс взаимодействия можно рассматривать как один из механизмов формирования зональной

неоднородности в кристаллах природного алмаза.

В результате экспериментального моделирования сценариев взаимодействия потенциальных восстановительных агентов мантийного метасоматоза – серосодержащих флюидов и сульфидных расплавов с мантийными силикатами, карбонатами и карбидом, детально исследованы особенности реакций сульфидизации силикатов, определены механизмы образования некоторых мантийных сульфидов, а также проведена оценка устойчивости мантийных минералов в присутствии этих агентов. Предложен сценарий сульфидизации ультраосновных пород при их взаимодействии с эфемерными обогащенными серой метасоматическими агентами (Рис. 11), образующимися в условиях субдукции (Alt et al., 1993; Evans, 2012; Tomkins, Evans, 2015). Предполагается, что на относительно низкотемпературном этапе метасоматоза, реализующемся на границе холодного слэба и мантийного клина, происходит переработка силикатных пород мобильными серосодержащими флюидами, приводящая к перекристаллизации силикатов, частичной экстракции металлов из твердофазной силикатной матрицы, и, в конечном итоге, сульфидной минерализации ультраосновных пород. Дальнейшее, более высокотемпературное взаимодействие этих пород с обогащенными серой метасоматическими агентами, содержащими в растворенном виде сульфидные и оксидные компоненты, приводит к образованию ультраосновной ассоциации форстерит+энстатит (с Ni-пирротинном во включениях) сосуществующей с сульфидным расплавом, иными словами - к полной сульфидизации исходной породы. Таким образом, полученные результаты показали, что обогащенный серой флюид является эфемерным метасоматическим агентом, который, проникая в ультраосновные

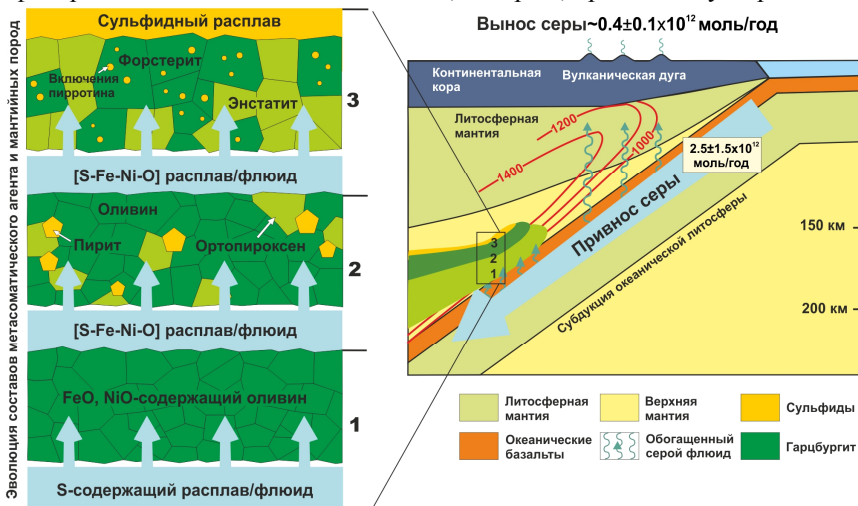


Рис. 11. Принципиальные схемы сульфидизации оливинсодержащих пород в условиях субдукции

мантийные породы, способен практически полностью их перерабатывать, модифицируя минеральный и химический составы.

По современным представлениям, когенит может образовываться в условиях субдукции, в результате транспорта карбонатного вещества на большие глубины и его дальнейших редокс взаимодействий с металлосодержащей мантией (Rohrbach, Schmidt, 2011). Генетическая связь карбида железа с графитом и алмазом подтверждается обнаружением когенита в сростаниях с графитом в базальтах (например, Ramdohr, 1953), а также во включениях в алмазе (Jacob et al., 2004; Kaminsky, Wirth, 2011; Sharp, 1966; Smith, Kopylova, 2014; Torsvik et al., 2010; Shatsky et al., 2020). Экспериментально установлено, что в условиях субдукции устойчивость карбида железа напрямую зависит от окислительно-восстановительных условий, состава взаимодействующих с ним минералов, а также от температуры. Взаимодействия карбида железа с мантийными флюидами, силикатами, оксидами и сульфидами являются углерод-продуцирующими процессами, в ходе которых реализуется экстракция углерода, сопровождаемая кристаллизацией графита и алмаза, и могут рассматриваться как возможные процессы глобального углеродного цикла. Экспериментально обоснованный механизм кристаллизации графита и алмаза в ассоциации с мантийными сульфидами за счет экстракции углерода из карбида при взаимодействии с восстановительными серосодержащими агентами, может являться одной из причин образования полиминеральных центральных включений в алмазах (Bulanova, 1995), состоящих из ассоциаций карбид + графит и сульфид + графит.

### Заключение

Экспериментально смоделированы процессы взаимодействия на границе карбонатсодержащего слэба с железосодержащими ( $Fe^0$ ) породами мантии, в которых за счет градиента  $fO_2$  (~ 4 лог.ед.) формируется редокс фронт. Установлено, что в данных процессах алмазы могут формироваться за счет углерода карбоната как в восстановительных (металлический расплав), так и в окислительных (обогащенный Са карбонатный расплав) условиях. Алмазы демонстрируют резкий контраст по составу включений, содержанию азота и изотопному составу углерода, что позволяет объяснить одну из возможных причин гетерогенности природных алмазов.

Экспериментально установлено, что в условиях литосферной мантии сульфиды являются восстановительными агентами для  $CO_2$ , образующегося при декарбонатизации, восстанавливая его до  $C^0$  – алмаза или графита. Кристаллизация алмаза при этом осуществлялась из пересыщенного углеродом  $CO_2$  флюида за счет окислительно-восстановительных реакций, а источником углерода алмаза и графита являлся исходный магнетит.

Результаты экспериментального моделирования показали, что обогащенные  $CO_2$   $Fe^{3+}$ -содержащие карбонатно-силикатные расплавы, характеризующиеся высокими значениями  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на уровне 0,2 и 0,43,

могут формироваться в карбонатно-оксидных средах в присутствии вюститита и ильменита при  $fO_2$  вблизи буферов WM и IRM.

Установлено, что при давлениях верхней мантии в присутствии восстановительных агентов (серосодержащих флюидов и сульфидных расплавов) и окислительных агентов ( $CO_2$  и карбонатный расплав) метасоматоза, когенит неустойчив даже при относительно низких температурах. Взаимодействия когенита с метасоматическими агентами являются потенциальными  $C^0$ -продуцирующими процессами. Экстракция углерода из карбида, приводящая к образованию графита и росту алмаза, а также восстановление  $CO_2$  или карбонатного расплава до графита/алмаза могут рассматриваться в качестве потенциальных процессов глобального углеродного цикла.

Экспериментально продемонстрировано, что сульфидизация пород силикатной мантии эфемерными восстановительными серосодержащими агентами метасоматоза включает в себя перекристаллизацию оливина в серном расплаве, экстракцию Fe и Ni из оливина и формирование новообразованных сульфидов и силикатов. Подобная метасоматическая переработка пород силикатной мантии является одним из вероятных процессов генезиса мантийных сульфидов.

Установлено, что ассоциация  $Fe^{3+}$ -магнезиовюститита с графитом или алмазом является индикатором процессов мантийного метасоматоза с участием окислительных агентов -  $CO_2$ -флюида или карбонат-содержащего расплава. Концентрации трехвалентного железа в магнезиовюститите зависят от фугитивности кислорода и закономерно изменяются от 0-0,05 форм. ед. (FMQ-5 лог.ед) до 0,19 форм. ед. (FMQ-1 лог.ед.).

#### Список опубликованных статей по теме диссертации:

1. Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., **Bataleva Y.V.**, Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N. Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle. **Earth and Planetary Science Letters** 2007, 260, p. 242-256.

2. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Условия образования Cr-пирропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование. **ДАН** 2012, 442, с.96-101.

3. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: implications for mantle metasomatism and diamond formation. **Lithos** 2012, 128-131, p.113-125.

4. Palyanov Y.N., **Bataleva Y.V.**, Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. **PNAS** 2013, 110 (51), p.20408-20413.

5. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А., Соболев Н.В. Взаимодействие карбида железа и серы при P-T параметрах литосферной мантии. **ДАН** 2015, 463 (2), с. 192-196.

6. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Баюков О.А. Роль пород, содержащих самородное железо, в образовании железистых

карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при P-T параметрах литосферной мантии. **Геология и геофизика** 2015, 56 (1-2), с. 188-203.

7. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Bayukov O.A. Wüstite stability in the presence of a CO<sub>2</sub>-fluid and a carbonate-silicate melt: implications for the graphite/diamond formation and generation of Fe-rich mantle metasomatic agents. **Lithos** 2016, 244, p. 20-29.

8. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Sobolev N.V. Sulfidation of silicate mantle by reduced S-bearing metasomatic fluids and melts. **Geology** 2016, 44 (4), p. 271–274.

9. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Образование графита и алмаза при взаимодействии карбида железа и Fe,Ni-сульфида при мантийных P,T-параметрах. **ДАН** 2016, 471 (1), с. 77-81.

10. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., 2016. Synthesis of diamonds with mineral, fluid and melt inclusions. **Lithos** 265, 292-303.

11. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А., Соболев Н.В. Условия образования графита и алмаза из карбида железа при P,T-параметрах литосферной мантии. **Геол. Геофиз.** 2016, 57 (1), с. 225-240.

12. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А., Соболев Н.В. Образование графита при взаимодействии субдуцированных карбонатов и серы с металлсодержащими породами литосферной мантии. **ДАН** 2016, 466 (3), с. 331-334.

13. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Здроков Е.В., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование взаимодействия субдуцированных карбонатов и серы с мантийными силикатами. **ДАН** 2016, 470(2), с.199–203.

14. **Bataleva Yu.V.**, Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bayukov O.A., Zdrokov E.V. Iron carbide as a source of carbon for graphite and diamond formation under lithospheric mantle P-T parameters. **Lithos** 2017, 286, p.151-161.

15. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Novoselov I.D., Bayukov O.A. Graphite and diamond formation in the carbide-oxide-carbonate interactions (experimental modeling under mantle P,T-conditions). **Minerals** 2018, 8, 522.

16. **Bataleva Y.**, Palyanov Y., Borzdov Y. Sulfide formation as a result of sulfate subduction into silicate mantle (experimental modeling under high P,T-parameters). **Minerals** 2018, 8, 373.

17. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Здроков Е.В., Новоселов И.Д., Соболев Н.В. Образование ассоциации Fe, Mg-силикатов, FeO и графита (алмаза) в результате окисления когенита в условиях силикатной мантии. **Доклады РАН** 2018, 479 (1), с. 59–62.

18. **Баталева Ю.В.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование углерод-продуцирующих процессов с участием когенита и CO<sub>2</sub>-флюида в условиях силикатной мантии. **Доклады РАН** 2018, 483 (1), с. 1427–1430.

19. **Баталева Ю. В.**, Пальянов Ю. Н., Борздов Ю. М., Новоселов И. Д.,

Баюков О. А., Соболев Н. В. Условия образования включений железо-углеродного расплава в гранатах и ортопироксенах при P-T параметрах литосферной мантии. **Петрология** 2018, 26 (6), с. 571–582.

20. **Bataleva Y.**, Palyanov Y., Borzdov Y., Bayukov O. Processes and conditions of the origin for Fe<sup>3+</sup>-bearing magnesiowüstite under lithospheric mantle pressures and temperatures. **Minerals** 2019, 9 (8), 474.

21. Zdrokov E., Novoselov I., **Bataleva Y.**, Borzdov Y., Palyanov Y. Experimental modeling of silicate and carbonate sulfidation under lithospheric mantle P,T-parameters. **Minerals** 2019, 9 (7), 425.

22. **Bataleva Y.V.**, Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Novoselov I.D., Bayukov O.A. An effect of reduced S-rich fluids on diamond formation under mantle-slab interaction. **Lithos** 2019, 336-337, 27-39.

23. **Bataleva Y.V.**, Kruk A.N., Novoselov I.D., Palyanov Y.N. Formation of spessartine and CO<sub>2</sub> via rhodochrosite decarbonation along a hot subduction P-T path. **Minerals**, 2020, 10(8), 1-12, 703.

24. **Bataleva Y.V.**, Kruk A.N., Novoselov I.D., Furman O.V., Palyanov Y.N. Decarbonation reactions involving ankerite and dolomite under upper mantle P,T-parameters: Experimental modeling. **Minerals**, 2020, 10(8), 1-17, 715.

25. **Баталева Ю.В.**, Новоселов И.Д., Крук А.Н., Фурман О.В., Реутский В.Н., Пальянов Ю.Н. Экспериментальное моделирование реакций декарбонизации, сопряженных с образованием Mg,Fe-гранатов и CO<sub>2</sub>-флюида при мантийных P,T-параметрах. **Геология и геофизика**, 2020, 61, S5-6, 794-809.