Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

# Новоселов Иван Дмитриевич

# Образование гранатов в реакциях декарбонатизации и их взаимодействие с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oфлюидами при P,T-параметрах литосферной мантии

специальность 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

диссертация

на соискание учёной степени

кандидата геолого-минералогических наук

научный руководитель

чл.-корр. РАН д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянов

Новосибирск, 2024

# оглавление

5.2. Результаты взаимодействия Grt <sub>LZ</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-C
5.3. Особенности полученных фаз
5.3.1. Перекристаллизованные гранаты
5.3.2. Новообразованные карбонаты и карбонатно-силикатные расплавы 142
5.3.3. Хромсодержащий кианит и фаза (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 147
5.4. Реконструкция взаимодействия мантийных гранатов с водно-углекислым флюидом 147
5.5. Результаты исследования материала графитовых капсул после экспериментов 148
5.6. Основные выводы 152
ГЛАВА 6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФАЗ ЭЛЕМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В СИСТЕМАХ ГРАНАТ-СО <sub>2</sub> -С И ГРАНАТ-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -С ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ 154
6.1. Особенности фаз элементарного углерода, полученных при взаимодействии гранат-CO <sub>2</sub> -C и гранат-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C
6.1.1. Взаимодействия Grt <sub>EC</sub> -CO <sub>2</sub> -C и Grt <sub>EC</sub> -CO <sub>2</sub> -C
6.1.2. Взаимодействия Grt <sub>EC</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -С и Grt <sub>EC</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -С
6.3. Основные выводы 167
ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГРАНАТОВ С СО2-H2O-ФЛЮИДАМИ 168
7.1. Особенности реакций декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов, и их значение для мантийной петрологии
7.1.1. Стабильность ассоциации гранат+СО2 при Р,Т-параметрах мантии Земли 169
7.1.2. Формирование богатых марганцем гранатов в мантии Земли 170
7.1.3. Декарбонатизация, сопряжённая с образованием модельных гранатов карбонатизированного эклогита
7.1.4. Образование СО <sub>2</sub> -флюида в реакциях декарбонатизации и его роль в метасоматических процессах в мантии Земли
7.2. Индикаторные признаки гранатов, подвергшихся мантийному метасоматозу с участием CO <sub>2</sub> - и H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -флюидов
7.2.1. Взаимодействие гранат-СО <sub>2</sub> -С 176
7.2.2. Взаимодействие гранат-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C
7.3. Хромсодержащие фазы в системах Grt <sub>LZ</sub> -CO <sub>2</sub> -C и Grt <sub>LZ</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C 188
7.3.1. Гранаты
7.3.2. Хромсодержащий кианит и фаза (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 190
7.4. Формирование алмаза и графита в системах гранат-СО2-С и гранат-Н2О-СО2-С 191
7.4.1. Сравнение полученных результатов с предшествующими исследованиями поведения фаз элементарного углерода в СО <sub>2</sub> -содержащих системах
7.4.1.1. Взаимодействие гранат-СО2-С 191
7.4.1.2. Взаимодействие гранат-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C 193
7.4.2. Сравнительный анализ поведения фаз элементарного углерода в системах гранат-CO <sub>2</sub> -C и гранат-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C

7.4.3. Приложение полученных экспериментальных данных об образовании ал	1маза и графита к
природным объектам	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

#### введение

#### Актуальность исследований

Экспериментальное моделирование процессов фазообразования в зонах субдукции и в субконтинентальной литосфере при высоких Р,Т-параметрах является актуальным направлением в минералогии, петрологии и геохимии мантии Земли. По современным представлениям, реакции декарбонатизации являются важным источником флюида в мантии. При декарбонатизации помимо CO<sub>2</sub>-флюида образуются различные силикаты (Newton, Sharp, 1975; Wyllie, 1979; Eggler, 1978; Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005), среди которых особую роль играют гранаты. Гранаты входят в состав как ультраосновных (лерцолиты, гарцбургиты), так и основных (эклогиты, пироксениты) пород, и при этом они демонстрируют крайне широкие вариации составов (Haggerty, 1995; McDonough, Rudnick, 1999; Похиленко и др., 2001; Шацкий и др., 2010), что представляет генетическую информацию для реконструкции процессов минералообразования в мантии (Wood et al., 2013), включая метасоматические воздействия и реакции алмазообразования. В качестве верхнемантийных метасоматических агентов часто рассматриваются углекислый и водно-углекислый флюиды, что обосновано находками флюидных включений, содержащих CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в природных алмазах (Navon, 1991; Томиленко и др., 2001; Klein-BenDavid et al., 2007; Smith et al., 2015; Sobolev et al., 2019; Tomlinson et al., 2007; Weiss et al., 2022) и мантийных силикатах (Andersen, Neumann, 2001; Frezzotti, Touret, 2014; Буйкин и др., 2014; Elazar et al., 2021).

Несмотря на важную роль процессов карбонатизации-декарбонатизации в эволюции мантийных пород (Luth, 1993), до последнего времени исследование реакций декарбонатизации с образованием граната было проведено только для чистого магнезита (Knoche et al., 1999). При этом, в субдуцируемых осадках – основном транспортёре карбонатов в мантию, преобладают кальцит/арагонит (Plank, Manning, 2019). В значимых количествах в океанической коре могут присутствовать родохрозит (Frezzotti et al., 2011; Nakagawa et al., 2011), доломит (Robinson et al., 1977), сидерит и анкерит (Laverne, 1993). Экспериментальные данные по взаимодействию гранатов и перидотитов литосферной мантии, с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидами практически отсутствуют. Таким образом, актуальными являются экспериментальные исследования, направленные на (1) моделирование процессов декарбонатизации с участием Ca-Mg-Fe-Mn карбонатов, сопряжённых с формированием гранатов переменных парагенезисов с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидами.

## Цель работы:

Экспериментальное определение параметров декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов, а также изучение реакционных взаимодействий гранатов мантийных парагенезисов с углекислым и водно-углекислым флюидами при P,T-параметрах литосферной мантии Земли.

#### Основные задачи:

- Проведение анализа результатов предшествующих исследований, посвящённых вопросам стабильности в мантии минералов групп граната, кальцита и доломита, а также CO<sub>2</sub>- содержащих флюидов.
- Отработка методик экспериментальных исследований с CO<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидами при высоких P,T-параметрах, включающих применение внешнего буферирующего гематитового контейнера и платиновых ампул, футерованных графитом.
- Установление Р,Т-параметров реакций декарбонатизации, сопровождающихся образованием гранатов в интервале температур 850-1550 °С при давлениях 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа.
- •Экспериментальное определение основных закономерностей фазообразующих процессов (включая рост алмаза и графита) при взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с углекислым и водно-углекислым флюидами.
- Выявление индикаторных характеристик гранатов, подвергшихся мантийному метасоматозу с участием СО<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидов, и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным объектам.

Предмет исследования – реакции декарбонатизации, сопровождающиеся формированием гранатов и процессы взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидами. Объект исследования – образцы, полученные в высокобарических высокотемпературных экспериментах.

## Фактический материал

Проведено 50 длительных экспериментов при высоких P,T-параметрах, выполнено более 100 микрозондовых и более 4500 энергодисперсионных анализов, получено более 100 КРспектров. Изучение фазовых взаимоотношений выполнено методами оптической и электронной сканирующей микроскопии на сколах и полированных поверхностях образцов, сделано более 400 фотографий.

## Защищаемые положения

 При давлениях 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа температуры реакций декарбонатизации, сопровождающихся формированием гранатов, возрастают от 875 до 1500 °С в ряду MnCO<sub>3</sub>→FeCO<sub>3</sub>→MgCO<sub>3</sub>→CaCO<sub>3</sub>. Минимальная температура карбонатизации модельных эклогитовых гранатов увеличивается от 1000 °С при давлении 3,0 ГПа, до 1150-1250 °С – при 6,3 ГПа, и до 1400 °С – при 7,5 ГПа.

2. Взаимодействие гранатов мантийных парагенезисов с углекислым флюидом при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 950-1550 °С включает процессы растворения, перекристаллизации и карбонатизации граната. Индикаторными характеристиками гранатов, перекристаллизованных при участии CO<sub>2</sub>-флюида, являются включения карбонатов и CO<sub>2</sub>-флюида, а также появление зональных индивидов с каймами, обогащенными гроссуляровым компонентом при T≤1250 °C и обедненными им – при T≥1350 °C.

3. При взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с водно-углекислым флюидом (CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 3:2 мол.) при давлении 6,3 ГПа в температурном диапазоне 950-1550 °C образуется ассоциация гранат±карбонат±кианит±коэсит и обогащённый Ca карбонатно-силикатный расплав. Для гранатов характерна зональность с повышением содержания гроссулярового компонента в периферических зонах при T = 950 °C и его понижением – при T ≥ 1050 °C, а также включения карбоната, кианита, коэсита, CO<sub>2</sub>-флюида и фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**4.** В системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, моделирующих природные алмазообразующие среды, при 6,3 ГПа рост алмаза на затравку осуществляется при температурах ≥1250 °C и ≥1150 °C, соответственно, а метастабильный графит кристаллизуется в интервале температур 950-1550 °C. Стабильной формой роста кристаллов алмаза для обеих систем является октаэдр, а скорости его роста увеличиваются от 0,013 мкм/час до 0,800 мкм/час при возрастании температуры с 1150 °C до 1550 °C.

#### Научная новизна

**1.** Определены Р,Т-параметры реакций декарбонатизации родохрозита, магнезита, магнезиосидерита, смеси сидерита и магнезита в пропорции 1:1, анкерита, доломита, а также карбонатов ЕСІ и ЕСІІ, моделирующих катионный состав гранатов из эклогитов группы I и II (Yaxley, Brey, 2004);

2. Впервые экспериментально установлены индикаторные характеристики гранатов, подвергшихся модельному метасоматическому воздействию СО<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидов при P,T-параметрах литосферной мантии;

**3.** Определены граничные условия кристаллизации алмаза и метастабильного графита в системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, а также скорости роста алмаза в зависимости от температуры.

## Практическая значимость

Экспериментально установленные закономерности изменения состава гранатов могут быть применены как маркеры метасоматических изменений глубинных пород, а также использованы при построении моделей мантийного метасоматоза.

## Апробация работы

Результаты работы представлены на международной конференции XIX international meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals, Апатиты, 2019, Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва (ВЕСЭМПГ-2021 И 2022), XVIII Российском Совещании по экспериментальной минералогии, Иркутск, 2022 и на Х Международной сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле, Новосибирск, 2022. Основные положения диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science: Геология и геофизика (2), Minerals (3) и Lithos (1).

Исследования выполнены по государственному заданию ИГМ СО РАН (проект № 122041400159-3). Отдельные этапы работы были поддержаны грантами РФФИ (проект № 18-35-20016 мол\_а\_вед, исполнитель) и РНФ (проект № 19-17-0075, исполнитель).

### Соответствие результатов работы научным специальностям.

Результаты работы соответствуют пунктам 1 «Минералогия земной коры и глубинных геосфер Земли, ее поверхности и дна водоемов; минералогия внеземных объектов; минералогия техногенных образований; биоминералогия», 3 «Генетическая минералогия, исследование парагенезисов минералов и эволюции минералогенеза в природных и техногенных системах; экспериментальная минералогия» и 15 «Экспериментальные физико-химические исследования, направленные на выявление законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и их изотопов между различными фазами и минералообразующей средой; физикохимическое и математическое моделирование природных процессов массопереноса и поведения химических элементов и их изотопов» паспорта научной специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

#### Структура и объём работы

Работа состоит из введения, 7 глав и заключения. Диссертация изложена на 214 страницах и сопровождается 116 иллюстрациями и 33 таблицами. Список литературы включает 289 наименований.

Работа выполнена в лаборатории № 453 экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН под руководством зав. лаб. член-корр. РАН д.г-м.н. Юрия Николаевича Пальянова, которому автор выражает свою глубокую признательность.

Автор искренне благодарит д.г.-м.н. Ю.В. Баталеву, д.г.-м.н. А.Г. Сокола, к.г.-м.н. Ю.М. Борздова, к.г.-м.н. А.Н. Крука, д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякова, н.с. Д.В. Нечаева, с.н.с. И.Н. Куприянова, Т.В. Молявину и весь коллектив лаборатории № 453 за всестороннюю помощь на всех этапах выполнения работы. За содействие в проведении аналитических работ автор благодарит к.г.-м.н. Е.Н. Нигматуллину, д.г.-м.н. В.Н. Реутского и М.В. Хлестова. Автор

признателен академику РАН В.С. Шацкому, к.г.-м.н. П.А. Неволько, к.г.-м.н. Л.М. Житовой и Центральному Сибирскому геологическому музею за предоставление образцов.

## ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 1.1. Минеральные ассоциации верхней мантии Земли

Согласно существующим представлениям, мантия Земли преимущественно сложена ультраосновными породами. Несмотря на имеющиеся расхождения в моделях валового химического состава, подавляющая часть исследователей сходятся во мнении, что верхняя мантии представлена гипербазитами - перидотитами (лерцолитами и гарцбургитами) и, в гораздо меньшей степени, породами, отвечающими основному составу - эклогитами и пироксенитами (Nixon, 1987; The mantle...2014).

Перидотиты являются ультраосновными породами, состоящими на 40% и более из оливина (рисунок 1.1а,б). В состав перидотитов могут входить ортопироксен (в гарцбургитах), клинопироксен (в верлитах) либо два пироксена (в лерцолитах), а также глинозёмистые минеральные фазы – плагиоклаз, шпинель или гранат (в зависимости от Р,Т-параметров; гранат при этом является самым высокобарическим). В роли акцессорных минералов в перидотитах выступают амфибол, флогопит, рутил, ильменит, сульфиды, графит и алмаз. Перидотиты составляют более 95 % от объёма верхней мантии (Соболев, 1974; Соболев и др., 1984; Nixon, 1987; The mantle...2014).

Эклогиты представляют собой биминеральные породы, состоящие из граната альмандингроссуляр-пиропового состава и омфацитового клинопироксена (рисунок 1.1в,г); в качестве акцессорных минералов эклогиты могут содержать алмаз, графит, кианит, корунд, санидин и коэсит (как по отдельности, так и в комбинации) (Haggerty, 1995). Как и минералы перидотитового (ультраосновного) парагенезиса, минералы эклогитовой ассоциации часто обнаруживаются как включения в алмазах (Соболев, 1974; Sobolev et al., 1997, 1998; Похиленко и др., 2001; Pokhilenko et al., 2004). Согласно современным данным, эклогиты являются субдуцированным коровым материалом (Шацкий и др., 1993, 2016; Shatsky et al., 1994; Jacob et al., 2004) либо продуктами кристаллизации расплавов основного состава, сформировавшихся на больших глубинах (MacGregor, Carter, 1970; Бобров и др., 2005; Griffin, O'Reilly, 2007). Несмотря на то, что в популяции мантийных ксенолитов из кимберлитов доминируют перидотиты, второй по распространённости породой ксенолитов являются эклогиты, а в ряде алмазоносных кимберлитовых трубок (Робертс Виктор и Боббеджаан, ЮАР; Загадочная, Россия; Орапа, Ботсвана; Койду, Сьерра-Леоне) эклогитовые ксенолиты преобладают (Wood et al., 2013).

**Пироксениты** - это основные породы, состоящие, как следует из их названия, преимущественно из пироксена, которые также могут содержать некоторое количество оливина и граната. Предполагается, что пироксениты формируются в результате фракционирования базальтовых магм, внедряющихся в перидотиты мантии (Downes, 2007).



**Рисунок 1.1.** Типичные породы мантии Земли: гранатовый лерцолит в образце (а) и шлифе, поляризованный свет (б); эклогит в образце (в) и шлифе, поляризованный свет (г) (Рагозин и др., 2014; Frost, 2015; Kueth, 2016). Grt – гранат, Ol – оливин, Omp – омфацит.

Таким образом, верхняя мантия Земли представлена преимущественно гранатсодержащими породами.

#### 1.1.1. Минералы группы граната

Гранаты - это распространённые минералы пород нижней коры и верхней мантии, являющиеся в них главным концентратором алюминия (Haggerty, 1995). Они остаются стабильными до глубин в 670 км, ниже которых происходит их трансформация в фазу перовскитовой структуры. Благодаря кристаллохимическим особенностям гранатов, в первую очередь – высокой координации катионов (Geiger, 2013), их стабильность возрастает с повышением давления (Wood et al., 2013). Структурная «гибкость» с возможностями широких вариаций изоморфных замещений делает химический состав граната одним из самых разнообразных среди минералов мантии (Haggerty, 1995). Гранаты с содержанием майджоритового и Na-майджоритового компонентов являются надёжными индикаторами высокого давления (Ringwood, Major, 1971; Sobolev, Lavrent'ev, 1971; Бобров и др., 2008; Bobrov et al., 2008; Дымшиц и др., 2010).

Достаточно часто кристаллы гранатов обладают зональным строением с неоднородными химическим и изотопными составами, включениями и текстурными особенностями. Строение и характеристика этих зон, а также состав граната в целом могут быть использованы для реконструкции условий эволюции горных пород (в т.ч. и мантийных) на протяжении миллионов и даже десятков миллионов лет (Skora et al. 2009; Baxter et al., 2013a). Даже несмотря на то, что достаточно часто зональность гранатов нарушается из-за хрупких и пластических деформаций, ретроградных изменений, метасоматоза и диффузии, при её изучении, тем не менее, возможно извлечь большое количество данных о различных геологических процессах (Angiboust et al. 2012; Baxter et al., 2013b). Благодаря этим свойствам минералы группы граната являются потенциально ценными источниками информации о составе, условиях формирования и эволюции глубинных пород.

В перидотитах гранат становится стабильным с повышением давления за счёт реакции шпинели с пироксенами:

# $0.4Ca(Mg,Fe^{2+})[Si_2O_6] + 1.6(Mg,Fe^{2+})_2[Si_2O_6] + (Mg,Fe^{2+})Al_2O_4 =$ = (Ca,Mg,Fe^{2+})\_3Al\_2[SiO\_4]\_3 + (Mg,Fe^{2+})\_2[SiO\_4]

В пиролите эта реакция осуществляется при давлениях свыше 2,8 ГПа, что соответствует глубинам более 85 километров (Ringwood, 1962). Переход от шпинелевого лерцолита к гранатовому при температуре 1460 °С (температура солидуса) происходит в интервале глубин порядка 5 километров (Robinson, Wood, 1998). В среднем перидотитовые гранаты имеют состав (Prp+Knr)<sub>75</sub>Alm<sub>15</sub>(Grs+Uv)<sub>10</sub>. Характерной чертой гранатов ультраосновных пород является высокое содержание хрома - до 15 масс. %  $Cr_2O_3$ . Высокохромистый кальциевый пироп, принадлежащий к перидотитовому парагенезису, является основным поисковым минералом-индикатором алмаза (Соболев и др., 1969а, 1969б; Sobolev et al., 1973; Kopylova et al., 2000; Simakov, Stegnitskyi, 2021).

Другие распространённые мантийные породы, содержащие гранат – это эклогиты. Химически эклогиты подобны океаническим базальтам, и, по одной из версий, образуются при их погружении в мантию в областях субдукции. С повышением давления гранат появляется в базальтовой ассоциации (пироксен + плагиоклаз) при давлении порядка 1 ГПа; плагиоклаз окончательно исчезает из набора фаз при давлении около 2,5 ГПа (Green, Ringwood, 1967). Эклогитовые гранаты, в отличие от перидотитовых, имеют низкие содержания хрома, обогащены кальцием и имеют гораздо более широкие вариации составов (Jacob, 2004).

Кроме того, гранаты являются вторыми по распространённости минералами во включениях в алмазе после сульфидов, представляя порядка 30% от всех минеральных включений литосферного происхождения (рисунок 1.2) (Nestola et al., 2019). В алмазах часто обнаруживаются включения гранатов как перидотитового, так и эклогитового парагенезисов



**Рисунок 1.2.** Включения гранатов перидотитового (а,б,г,д), пироксенитового (в) и эклогитового (е) парагенезисов в кристаллах алмаза (Kiseeva et al., 2015; Bardukhinov et al., 2019; De Hoog et al., 2019; Соболев и др., 2020).

(Соболев и др., 1969a, 2013, 2020; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998; Похиленко и др., 2001; Pokhilenko et al., 2004; Stachel, Harris, 2008; Шацкий и др., 2010; Nestola et al., 2019). Несмотря на существующую неоднозначность относительно того, являются ли включения гранатов в алмазах протогенетичными или сингенетичными в каждом отдельном случае (Nestola et al., 2019; Соболев и др., 2020), их присутствие в алмазообразующей среде очевидно.

## 1.2. Фазы углерода в мантии Земли

Углерод в мантии является рассеянным элементом с содержаниями на уровне 80-400 ppm (Trull et al., 1993; Javoy, 1997). При этом описаны мантийные породы с куда более высокими концентрациями углерода: гранатовый дунит с содержаниями С до 10500 ppm (Pokhilenko et al., 1991), пироксениты массива Ронда с содержаниями С порядка 110000 ppm (Davies et al., 1993), ксенолит эклогита из трубки Удачная, в котором алмаз выступает в качестве породообразующего минерала (Шацкий и др., 2005; Shatsky et al., 2008). Данные факты говорят, прежде всего, о неравномерном распределении углерода в мантии Земли и широких вариациях его содержаний.

Углерод в мантии связан преимущественно в акцессорных минералах (Luth, 1999). Стабильными фазами углерода в мантии могут быть графит или алмаз, углеводороды (Sobolev et al., 2019), карбиды (Frost, McCammon, 2008), карбонатсодержащие расплавы (Frezzotti, Touret, 2014; Шарыгин и др., 2016), а также CO<sub>2</sub>-флюид и карбонаты (Luth, 1999; Brenker et al., 2007). Последние могут быть представлены кальцитом/арагонитом (Yaxley, Brey, 2004; Thomsen, Schmidt, 2008), доломит-анкеритовым твёрдым раствором (Wallace, Green, 1988; Dasgupta, Hirschmann, 2006) или магнезитом (Brey et al., 2008).

*Карбонаты.* На сегодняшний день установлено, что карбонаты способны погружаться на глубины более 600 км (Shirey et al., 2013), при этом они являются термодинамически стабильными даже при РТ-параметрах нижней мантии (Oganov et al., 2013). Экспериментальные исследования, направленные на изучение фазовых состояний карбонатов, демонстрируют достаточно широкие поля их стабильности (Weidner, 1972, 1982; Katsura, Ito, 1990; Шацкий и др., 2015); работы прошлых лет показывают, что в изменённой океанической коре твёрдая карбонатная фаза остаётся стабильной как после отделения первых водонасыщенных флюидов (Molina, Poli, 2000), так и после образования водосодержащего силикатного расплава (Yaxley, Green, 1994), т.е. карбонатное вещество способно погружаться на значительные глубины.

Некоторые ультравысокобарические породы содержат большое количество карбонатного вещества, доказывая, таким образом, возможность его погружения в мантию, в т.ч. в поле стабильности алмаза (Dobretsov et al., 1995; Dobrzhinetskaya et al., 2006; Korsakov and Hermann, 2006; Shatsky et al., 2005; Petrík et al., 2016) (рисунок 1.36,г).

Несмотря на то, что находки карбонатов в мантийных породах сравнительно редки (Ionov et al., 1993, 1996, 1998, 2018; Ionov, 1998; Laurora et al., 2001; Frezzotti, Touret, 2014; Elazar et al., 2021) (рисунок 1.3г), нахождение карбонатов в земной мантии однозначно подтверждается включениями в алмазах (Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Bulanova, 1995; Wang et al., 1996; Sobolev et al., 1997). Так, например, доломит описан в алмазах Мвадуи, Танзания (Stachel et al., 1998), магнезит - в трубках Мир и Финч (Буланова, Павлова, 1984; Wang et al., 1996), сидерит - в алмазах Канкан, Гвинея (Stachel et al., 2000), арагонит - в алмазах из кимберлитов плато Колорадо (Meyer, McCallum, 1986), трубки Удачная (Рагозин и др., 2006) и в «сверхглубинных» алмазах провинции Джуина в Бразилии (Brenker et al., 2002, 2007). Кроме того, в «сверхглубинных» алмазах областей Рио Соризо и Мачадо в Бразилии обнаружены доломит и кальцит (Bulanova et al., 2010).

Основными факторами, определяющими стабильность карбонатов в мантии, являются давление, температура, окислительно-восстановительные условия и состав системы. Их вариации могут приводить к фазовым переходам и изменениям в структуре карбонатов (Luth, 1999; Stagno et al., 2019), частичному плавлению (Dasgupta, Hirschmann, 2010; Jones et al., 2013; Шацкий и др., 2015) или различным реакциям с участием карбонатов. Последние включают редокс-взаимодействия между карбонатами и восстановленными фазами (металлическое железо, карбиды, сульфиды, некоторые флюиды и расплавы) (Arima et al., 2002; Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007, 2013; Bataleva et al., 2016), а также реакции декарбонатизации,



**Рисунок 1.3.** Включения CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> флюида в алмазе (а); включения CO<sub>2</sub>, графита, алмаза и карбонатов в гранатах из UHP-пород массива Чепеларе (б,в); включения карбоната и CO<sub>2</sub> в оливине из шпинелевого лерцолита (г) (Frezzotti, Touret, 2014; Smith et al., 2015; Petrík et al., 2016). Dia – алмаз, Cb – карбонат, Gr – графит, Grt – гранат, CO<sub>2</sub> f.i, флюидное включение CO<sub>2</sub>.

происходящие при взаимодействии карбонатов с силикатными и/или оксидными фазами и приводящие к образованию углекислого флюида и кристаллизации силикатов (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005).

Декарбонатизация является одним из флюидогенерирующих процессов, реализующихся при взаимодействии субдуцируемого корового вещества с мантийными породами и определяющих устойчивость карбонатов. В зависимости от состава карбонатов и вмещающих пород, Р,Т-параметры декарбонатизации способны широко варьировать. Так, например, родохрозит и кальцит/арагонит могут быть термодинамически устойчивы до глубин нижней мантии (Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012a,b; Oganov et al., 2013), в то время как примеси железа и присутствие оксидных минералов в ассоциации могут снижать температуру начала реакций декарбонатизации на несколько сотен градусов и 1-2 ГПа (Berman, 1991; Martin, Hammouda, 2011). Помимо генерации СО<sub>2</sub>-флюида, реакции декарбонатизации

ответственны также за формирование различных силикатов – оливина, пироксенов, гранатов – и за перераспределение катионов, прежде всего двухвалентных (Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>).

Графит и алмаз. Алмаз и графит являются полиморфными модификациями элементарного углерода, и обе эти фазы являются стабильными при Р,Т-параметрах мантии Земли. Алмаз при этом – достаточно редкий минерал, не являющийся породообразущим за редкими исключениями (Шацкий и др., 2005; Рагозин и др., 2006; Shatsky et al., 2008; Логвинова и др., 2015; Kjarsgaard et al., 2022; Jacob, Mikhail 2022). Будучи редкой фазой в мантии, алмаз попадает в земную кору в виде ксенокристов или в составе ксенолитов перидотитов и эклогитов благодаря извержениям кимберлитов и, реже, лампроитов (Shirey et al., 2013). Графит в мантийных породах известен как продукт графитизации алмаза (Davies et al., 1993), в составе графитсодержащих ксенолитов (Pearson et al., 1994; Viljoen, 1995) и как включения в алмазе (Glinnemann et al., 2003).

Основными факторами, которые контролируют образование алмаза в природе, помимо наличия источников углерода в системе, являются температура, давление, окислительно-(фугитивность кислорода восстановительные условия  $fO_2$ ) и растворитель (среда кристаллизации). Согласно исследованиям последних десятилетий, алмаз в мантии Земли формируется в поле своей термодинамической стабильности вдоль геотерм 35-45 мВ/м<sup>2</sup> при 4,0-7,5 ГПа и 900-1500 °С (Соболев, 1974, Sobolev, Shatsky, 1990; Nimis, 2022) (рисунок 1.4). Р,Тоценки для алмазсодержащих эклогитов, попадающие в поле стабильности графита являются, вероятнее всего, следствием ненадежности геобарометров для этих пород (Nimis, 2022). Также известны сверхглубинные (сублитосферные) алмазы, формирующиеся в переходной зоне или даже в нижней мантии, на глубинах свыше 250 км (Shirey et al., 2013). Фугитивность кислорода в алмазсодержащей литосферной мантии находится, как считается, в пределах 3-4 логарифмических единиц ниже буфера FMQ (Shirey et al., 2013).

Формирование алмаза в мантии признается большинством авторов метасоматическим процессом, более поздним по отношению к образованию мантийных пород (Haggerty, 1999; Stachel et al., 2005; Шацкий и др., 2005; Рагозин и др., 2006; Shatsky et al., 2008; Shirey et al., 2013; Похиленко и др., 2015). Агентами метасоматоза в этом случае являются надкритические флюиды (в первую очередь – флюиды системы С-О-Н) и карбонатсодержащие расплавы, которые, реагируя с породами мантии, окисляются или восстанавливаются с образованием элементарного углерода. Простейшие примеры таких реакций - окисление метана и восстановление CO<sub>2</sub>:

# $\mathbf{CO}_2 = \mathbf{C} + \mathbf{O}_2$

## $\mathbf{CH}_4 + \mathbf{O}_2 = \mathbf{C} + \mathbf{2H}_2\mathbf{O}$

В перидотитовом парагенезисе окислительно-восстановительной реакцией, определяющей стабильность фаз элементарного углерода, является EMOD (Eggler, Baker, 1982):

 $Mg_2[Si_2O_6] + 2MgCO3 = Mg_2[SiO_4] + 2C + 2O_2$ 



**Рисунок 1.4.** Оценки Р,Т-условий образования алмазсодержащих мантийных пород и включений в алмазах (Nimis, 2022). Линия равновесия графит/алмаз по (Day, 2012). Мантийные геотермы для тепловых потоков 35, 40 и 45 мВ/м<sup>2</sup> по (Pollack, Chapman, 1977).

В эклогитовых или пироксенитовых ассоциациях редокс-параметры будут определяться реакцией DCDD (Luth, 1993):

## $CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaMg[Si_2O_6] + 2C + 2O_2$

*CO*<sub>2</sub>- *и H*<sub>2</sub>*O*-*CO*<sub>2</sub>-*флюиды*. В пионерских работах, посвящённых изучению флюидных включений в алмазах (Giardini, Melton, 1975; Melton, Giardini, 1975) было показано, что преобладающими компонентами флюида в них являются H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и Ar. Современные работы (Томиленко и др., 2001; Бульбак и др., 2018; Weiss et al., 2022) подтверждают эти представления. Таким образом, состав описанных включений отвечает флюидам системы C-O-H. Материалы, полученные при изучении магм, мантийных ксенолитов и включений в алмазах, позволяют утверждать, что флюиды системы C-O-H играют важную роль в процессах эволюции и преобразования пород верхней мантии Земли, а также в процессах алмазообразования (Stachel et al., 1998; Pal'yanov et al., 1999; Sokol et al., 2001; Томиленко и др., 2001; Сокол и др., 2004; Coкол, Пальянов, 2004; Shirey et al., 2013; Frezzotti, Touret, 2014; Sieber et al., 2022). Соотношение

17



**Рисунок 1.5.** Состав С-О-Н-флюида, равновесного с алмазом, как функция фугитивности кислорода при 6,3 ГПа и 1600 °С, рассчитанный с помощью ПО "Selektor" (Sokol et al., 2009). Синяя линия – степень трансформации графита в алмаз (α) для соответствующего флюида в экспериментах (Akaishi et al., 2000; Пальянов и др, 2005).

компонентов флюидов системы С-О-Н, из которых может кристаллизоваться алмаз, сильно зависит от фугитивности кислорода (рисунок 1.5).

Возможные составы флюидов системы С-О-Н можно нанести на тройную диаграмму (рисунок 1.6). Основными компонентами флюидов системы С-О-Н являются СО<sub>2</sub>, вода и метан, что подтверждается результатами экспериментов и термодинамических расчётов (Ballhaus, 1993; Tiraboschi et al., 2022). Соотношение CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и других компонентов флюидов системы С-О-Н зависит от окислительно-восстановительных условий (фугитивности кислорода). Флюиды, сосуществующие с алмазом, могут быть преимущественно метановыми в восстановительных условиях (буфер IW), почти чисто водными (т.н. «водный максимум»), водно-углекислыми, а также чисто углекислым при максимальных значениях log $fO_2$ , при которых стабилен алмаз (буфер CCO) (Stachel, Luth, 2015; рисунок 1.5). При этом условия формирования алмаза (минимальные глубины 70-200 км с соответствующими им значениями  $fO_2$ ) отвечают кристаллизации в равновесии с флюидом, обогащённым H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> (Simakov et al., 2023), в пользу



**Рисунок 1.6.** Тройная диаграмма для фаз системы С-О-Н. Чёрные кружки – основные летучие компоненты глубинных флюидов; жёлтые кружки – источники С-О-Н-флюида, используемые в петрологических экспериментальных исследованиях (Tiraboschi et al., 2022).

чего говорят и современные экспериментальные данные: степень трансформации графита в алмаз и скорости роста алмаза на затравочных кристаллах в системе флюид-углерод существенно выше для CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюида, чем для CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O- и CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-флюидов (Akaishi et al., 2000; Sokol et al., 2001; Пальянов и др., 2005; рисунок 1.5).

Наиболее распространёнными при этом являются  $CO_2$ - и  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-флюиды, о чём свидетельствуют находки включений, содержащих  $CO_2$  и H<sub>2</sub>O, в природных алмазах (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1993; Томиленко и др., 2001; Sobolev et al., 2019; Weiss et al., 2022), мантийных силикатах – оливине, пироксенах, гранатах (Andersen, Neumann, 2001; Буйкин и др., 2014; Frezzotti, Touret, 2014; Elazar et al., 2021), а также в минералах из UHP-комплексов (Klemd et al., 1992; Petrík et al., 2016; Mikhno et al., 2017). Это также хорошо согласуется со значениями  $log fO_2$  в мантии, которые варьируют от FMQ-1 до FMQ-4 (Ballhaus, 1993; Woodland, Koch, 2003;

Shirey et al., 2013); значения  $\log fO_2$  на уровне FMQ-1 при P = 6,3 ГПа близки или равны значениям буфера ССО.

В числе косвенных признаков существования  $CO_2$ -содержащего флюида в мантии можно отметить эмиссию  $CO_2$  глубинного происхождения на поверхности Земли (Marty, Tolstikhin, 1998; Frezzotti et al., 2009; Mason et al., 2017), а также минеральные ассоциации, интерпретируемые как продукты карбонатизации мантийных пород (Ionov et al., 1993, 2018; Wang et al., 1996; Ionov, 1998; Stachel, Harris, 1997a,b; Sobolev et al., 1999).

Исходя из имеющихся данных, в качестве источников СО2 можно рассматривать карбонаты, разрушающиеся при повышении температуры, особенно в присутствии оксидов и силикатов (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Luth, 1995; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005; Виноградова и др., 2021), дегазацию и эволюцию карбонатсодержащих и карбонатитовых расплавов (Frezzotti, Touret, 2014), а также окисление восстановленных фаз углерода (графит, алмаз, СН4, карбиды и т.д.). Образование безводного СО<sub>2</sub>-флюида может быть объяснено его сепарацией и изоляцией из-за несмесимости СО2 с водными рассолами и их различной смачивающей способности. Как предложено в (Frezzotti, Touret, 2014), это может приводить к тому, что CO<sub>2</sub>, имеющий большие углы смачивания (Watson, Brenan, 1987), образует отдельные обособления, тогда как имеющие малые углы смачивания водные рассолы мигрируют и в дальнейшем вступают в реакции с мантийными силикатами. Несмотря на то, что из-за упомянутых высоких углов смачивания миграция углекислого флюида в силикатной мантии достаточно затруднена, она, тем не менее, возможна вследствие гидроразрыва (Watson, Brenan, 1987). Также мобильность углекислоты в условиях земной мантии может быть обеспечена уменьшением углов смачивания при растворении в СО2 минерального вещества и переходе к карбонатитовым расплавам (Hunter, McKenzie, 1989; Hammouda, Laporte, 2000).

При Р,Т-параметрах верхней мантии  $CO_2$  легко вступает в реакции с силикатным веществом, что экспериментально доказано в работах (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005; Виноградова и др., 2021; Vinogradova et al., 2024). Петрологическая и геохимическая роль  $CO_2$  в земной мантии, таким образом, может быть выражена в карбонатизации глубинных пород (Ionov et al., 1993, 1996, 2018; Ionov, 1998; Laurora et al., 2001; Elazar et al., 2021) и образовании карбонатно-силикатных расплавов (Dasgupta, Hirschmann, 2010; Jones et al., 2013; Шацкий и др., 2015).

Водосодержащие флюиды в верхней мантии могут быть сформированы в различных обстановках (Thompson, 1992):

(1) В условиях «горячей» субдукции при дегидратации водосодержащих фаз и миграции воды в литосферную мантию;

(2) В условиях «холодной» субдукции при дегидратации плотных водосодержащих магнезиальных силикатов на больших глубинах;

(3) В участках мантии, подвергнутых метасоматозу водосодержащими расплавами;

(4) При дегидратации водосодержащих фаз из-за воздействия мантийного плюма.

В основном формирование как CO<sub>2</sub>, так и H<sub>2</sub>O в мантии Земли сопряжено с повышением температуры, и, таким образом, водный и углекислый флюиды могут сосуществовать и смешиваться. Существование подобных смешанных CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидов подтверждается их включениями в мантийных минералах (Roedder, 1965; Hidas et al., 2010; Choudhary et al., 2021).

#### 1.3. Мантийный метасоматоз

Концепция мантийного метасоматоза предложена в начале 1970-х годов, когда детальное изучение ксенолитов литосферной мантии получило достаточно широкое распространение. На тот момент было определено два вида мантийного метасоматоза: модальный, или явный, и скрытый. Модальный (modal) метасоматоз определяется появлением в минеральной ассоциации очевидно новых фаз – слюд, амфиболов, карбонатов (Harte, 1983), в то время как скрытый (cryptic) метасоматоз выражен в изменении химического и изотопного состава существующих минералов без привнесения новых (Dawson, 1984). В последние годы предложено выделить также третью разновидность мантийного метасоматоза – т.н. невидимый (stealth). Невидимый метасоматоз подразумевает образование новых минеральных фаз, которые, тем не менее, трудно отличимы от обычных мантийных минералов неметасоматического происхождения – пироксенов, гранатов и т.д. (O'Reilly, Griffin, 2013). Метасоматоз является одним из важных процессов в субкратонной и надсубдукционной мантии, существенно влияющим на минералообразование, эволюцию состава глубинных пород и формирование алмаза о чём свидетельствуют как исследования природного материала (Pearson et al., 1995; Shatsky et al., 2008; Pokhilenko, 2009; Sobolev et al., 2009; O'Reilly, Griffin, 2013; Shirey et al., 2013; Похиленко и др., 2015), так и петрологические эксперименты (Girnis et al., 2013; Перчук и др., 2013, 2019; Сафонов, Бутвина, 2013; Чепуров, Туркин, 2017).

Породы мантии являются уникальной летописью множества метасоматических событий, зафиксировавшей эффекты воздействия флюидов и/или расплавов на глубинное вещество. Масштаб метасоматических изменений мантийных пород варьирует в широких пределах, затрагивая объекты от микронного уровня до целых террейнов. Установление и расшифровка информации о различных метасоматических процессах и эпизодах являются ключевыми для реконструкции процессов эволюции литосферы, флюидного режима мантии и генезиса магм глубинного происхождения (O'Reilly, Griffin, 2013). Так, например, исследования условий устойчивости природных карбонатов и особенностей генерации СО<sub>2</sub>-флюида при мантийно-

21

коровом взаимодействии являются критически важными для реконструкции процессов глобального углеродного цикла, включая мантийный метасоматоз, алмазообразование, а также формирование и эволюцию карбонатизированных эклогитов и перидотитов (Luth, 1999; Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Stagno, 2019). Природа метасоматических агентов, далеко не всегда сохраняющихся в первозданном виде в качестве включений в глубинных минералах, может быть установлена благодаря изучению изменений в химическом составе минералов мантийных пород. Одним из эффективных инструментов для изучения мантийного метасоматоза является экспериментальное моделирование.

#### 1.3.1. Моделирование мантийного метасоматоза в системах с СО2-флюидом

Экспериментальные исследования последних лет существенно расширили современное понимание метасоматических процессов, их зависимости от температуры, давления и состава системы. Из-за потенциальной связи с генезисом алмаза (Luth et al., 2022), а также с эволюцией и формированием карбонатизированных мантийных пород (Luth, 1999; Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Stagno et al., 2019), большое количество работ, в том числе и экспериментальных, посвящено метасоматозу с участием СО<sub>2</sub>-флюида, а также карбонатных и карбонатно-силикатных расплавов.

В ряде исследований экспериментально смоделированы реакции карбонатизации и декарбонатизации в системах силикат-карбонат, оксид-карбонат и силикат-СО<sub>2</sub> и определены соответствующие линии в Р,Т-поле. Проведено моделирование реакций декарбонатизации с образованием форстерита, диопсида, энстатита, ассоциации форстерит+диопсид:

## $Mg_2[Si_2O_6] + 2MgCO_3 \leftrightarrow 2Mg_2[SiO_4] + 2CO_2 \quad [1]$

(Newton, Sharp, 1975; Koziol, Newton, 1998)

#### $2MgCO_3 + 2SiO_2 \leftrightarrow Mg_2[Si_2O_6] + 2CO_2$ [2]

(Wyllie et al., 1983; Pal'yanov et al., 2005)

## $CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 \leftrightarrow CaMg[Si_2O_6] + 2CO_2 \quad [3]$

(Luth, 1995; Knoche et al., 1999; Виноградова и др., 2021)

#### $CaMg(CO_3)_2 + 2Mg[Si_2O_6] \leftrightarrow 2Mg_2[SiO_4] + CaMg[Si_2O_6] + 2CO_2$ [4]

(Wyllie, 1979; Eggler, 1978)

Экспериментально и при помощи термодинамических расчётов изучены реакции декарбонатизации, сопряжённой с формированием гранатов:

$$3MgCO_3 + Al_2O[SiO_4] + 2SiO_2 \leftrightarrow Mg_3Al_2[SiO_4]_3 + 3CO_2$$
[5]

(Knoche et al., 1999; Vinogradova et al., 2024)

## $3MgCO_3 + Al_2O_3 + 3SiO_2 \leftrightarrow Mg_3Al_2[SiO_4]_3 + 3CO_2$ [6]

## (Pal'yanov et al., 2005)

Необходимо отметить, что системы, в которых были смоделированы вышеперечисленные реакции, сильно упрощены относительно природных и практически не учитывают вариаций состава мантийных минералов. При этом, как упоминалось ранее, изменение катионного состава минералов, образующих твёрдые растворы (карбонаты, пироксены, гранаты, оливин) способно существенно изменять параметры тех или иных реакций. Так, например, в работе (Knoche et al., 1999) проведены расчёты положения линий реакций [3] и [5] для диопсида и пиропа чистых составов, а также для составов с активностью пиропа a(Prp) = 0.16 и активностью диопсида a(Di) = 0.27 (рисунок 1.7). Смещение линий соответствующих реакций в P,T-поле составило 100-200 °C и 1-2 ГПа. Несмотря на то, что минералы группы граната являются важной составляющей мантийных пород и представлены многокомпонентными твёрдыми растворами с широкими вариациями составов (Ringwood, 1962; Haggerty, 1995; Wood et al., 2013), экспериментальные данные по взаимодействию природных гранатов с CO<sub>2</sub> практически отсутствуют. Интерес, однако, представляют работы по синтезу высокохромистых магнезиальных и кальциевых гранатов в системах, обогащённых CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Чепуров, Туркин, 2017; Туркин и др., 2021).

Также большая часть экспериментов по моделированию реакций карбонатизациидекарбонатизации была проведена без контроля состава образующегося флюида. В методике петрологического эксперимента известен феномен диффузии водорода при высоких давлениях и температурах, который влечёт за собой снижение фугитивности кислорода и образование воды в реакционном объеме. Применительно к карбонатно-силикатным системам и системам с CO<sub>2</sub>флюидом это явление может приводить к разложению карбонатов, в то время как образующаяся при окислении водорода вода снижает активность углекислого флюида. Как разложение карбонатов при взаимодействии с H<sub>2</sub>, так и снижение X(CO<sub>2</sub>) во флюиде неизбежно приводят к смещению линий реакций карбонатизации-декарбонатизации в области более низких температур (рисунок 1.8).

Таким образом, представляется актуальным экспериментальное определение влияния состава гранатов на положение линий реакций карбонатизации-декарбонатизации в P,T-поле, а также моделирование взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с CO<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>- флюидами в буферированных условиях, обеспечивающих стабильный состав флюида, с целью установления характеристических признаков и тенденций изменений их состава в результате метасоматоза с участием CO<sub>2</sub>.



**Рисунок 1.7.** Рассчитанные положения линий реакций карбонатизации-декарбонатизации в P,Tполе для систем диопсид-CO<sub>2</sub>, пироп-CO<sub>2</sub> и гроссуляр-CO<sub>2</sub>. Сплошные линии отвечают реакциям в системах с активностью силикатов a = 1, штрих-пунктирные – с активностями силикатных компонентов, соответствующими средним составам граната и пироксена из эклогитов группы I (McCandless, Gurney, 1989). Стрелками отмечено смещение линий реакций при снижении активности силикатных компонентов. По (Knoche et al., 1999).

Grs – гроссуляр, Prp – пироп, Di – диопсид, Coe – коэсит, Mgs – магнезит, Ky – кианит, Cal – кальцит, Dol – доломит.



**Рисунок 1.8.** Рассчитанные положения линий реакций карбонатизации-декарбонатизации в P,Tполе для систем пироп-CO<sub>2</sub> и пироп-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (концентрация CO<sub>2</sub> во флюиде  $X(CO_2) = 0,2$ ). По (Knoche et al., 1999).

Ку – кианит, Сое – коэсит, Mgs – магнезит, Prp – пироп.

#### ГЛАВА 2. МЕТОДИКА

#### 2.1. Методика экспериментальных исследований

Беспрессовая аппаратура высокого давления «разрезная сфера» (БАРС). Все эксперименты выполнены с использованием многопуансонной беспрессовой аппаратуры высокого давления «разрезная сфера» (БАРС), разработанной в Институте геологии и геофизики СО АН СССР и СКТБ монокристаллов СО АН СССР под руководством И.Ю. Малиновского (Malinovsky et al., 1989; Пальянов и др., 1990, 1997; Малиновский и др., 1991, 1997; Palyanov et al., 2010). Принципиальная схема и общий вид аппарата приведены на рисунках 2.1 и 2.2, соответственно. Аппарат состоит из двух разъёмных полукорпусов (рисунок 2.1[2]), сдерживаемых вместе двумя полумуфтами (рисунок 2.1[1]). Полукорпуса образуют сферическую полость, в которой располагается многопуансонный блок (рисунок 2.1[3, 4], рисунок 2.26). В экспериментах использован двухступенчатый блок пуансонов, состоящий из восьми пуансонов первой ступени (материал – сталь) (рисунок 2.1[3]) и шести пуансонов второй ступени (материал – WC+Co) (рисунок 2.1[4]) – так называемая «схема 8-6». При сборке пуансоны первой ступени образуют сферу диаметром 300 мм с октаэдрической полостью внутри, рабочая поверхность каждого пуансона имеет треугольную форму. В октаэдрическую полость помещаются пуансоны второй ступени. При сборке пуансоны второй ступени образуют октаэдр с полостью в форме тетрагональной призмы в центре, рабочая поверхность двух пуансонов при этом имеет форму квадрата, четырех – прямоугольника. В полость помещается ячейка высокого давления (рисунок 2.1[5]).



**Рисунок 2.1.** Схема устройства беспрессового многопуансонного аппарата «разрезная сфера» (БАРС). 1 – полмуфты; 2 – разъёмные полукорпуса со сферической камерой; 3 – пуансоны первой ступени; 4 – пуансоны второй ступени; 5 – ячейка высокого давления; 6 – система охлаждения; 7 – капилляр высокого давления; 8 – мембрана.



**Рисунок 2.2.** Общий вид беспрессового многопуансонного аппарата «разрезная сфера» (БАРС) (а), многопуансонный блок (б). 1 – полмуфты; 2 – разъёмные полукорпуса; 3 – пуансоны первой ступени; 4 – пуансоны второй ступени; 5 – ячейка высокого давления.

Давление создаётся за счёт подачи масла через специальные каналы (рисунок 2.1[7]) в пространство между внутренней поверхностью стенок полукорпусов и мембранами (рисунок 2.1[8]), которые воздействуют на блок пуансонов, равномерно сжимая его. Величину давления в ячейке при этом определяют давление масла и соотношение площадей рабочих поверхностей пуансонов. В резиновые мембраны вмонтированы контакты для подачи напряжения на нагреватель ячейки и для проведения измерений.

В нижнем полукорпусе имеется система каналов (рисунок 2.1[6]), предназначенных для подачи воды с целью охлаждения многопуансонного блока. Вода циркулирует между боковыми площадками пуансонов первой ступени. Температура воды в системе охлаждения постоянная (~ 24 °C), что позволяет проводить длительные эксперименты с поддержанием заданных параметров. При отключении нагревателя подобная система охлаждения обеспечивает закалку образцов со скоростью 150-200 °C в секунду. Таким образом, не успевает произойти переуравновешивание исследуемых систем и полученные образцы адекватно отображают состав фаз, которые формируются при высоких P,T-параметрах.

**Ячейка высокого давления.** В данной работе использовали ячейки высокого давления в форме тетрагональной призмы. Детали ячеек изготавливали из тугоплавких материалов, не претерпевающих фазовых переходов при Р,Т-параметрах экспериментов и обладающих низкой теплопроводностью. Ячейки высокого давления имели размеры 21,1×21,1×25,4 мм для опытов при давлениях 3,0 и 6,3 ГПа и 19×19×22 мм для экспериментов при 7,5 ГПа. Отличительной чертой таких ячеек является их значительный объём. Принципиальная схема ячейки высокого давления представлена на рисунке 2.3. Детали ячейки и вид её центральной части после эксперимента представлены на рисунке 2.4. Корпус ячейки (рисунок 2.3[1]) – среда, передающая



Рисунок 2.3. Принципиальные схемы ячеек высокого давления применённых в экспериментах в системах  $Me^{2+}CO_3$ -SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), гранат-CO<sub>2</sub>-C (б) и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (в). 1 – ZrO<sub>2</sub>+CsCl; 2 – тальковая керамика; 3 – CsCl; 4 – графитовый нагреватель; 5 – MgO+CsCl; 6 – буферирующий контейнер, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CsCl; 7 – ZrO<sub>2</sub>+CsCl; 8 – платиновые ампулы; 9 – CsCl, 10 – молибденовые тоководы; 11 – термопара PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub>.



Рисунок 2.4. Фотографии деталей ячейки высокого давления (а) и центральной части ячейки после эксперимента (б). 1 – ZrO<sub>2</sub>+CsCl; 2 – тальковая керамика; 3 – CsCl; 4 – графитовый нагреватель; 5 – MgO+CsCl; 6 – буферирующий контейнер, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CsCl; 7 – ZrO<sub>2</sub>+CsCl; 8 – платиновые ампулы; 9 – CsCl, 10 – молибденовые токовводы; 11 – термопара PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub>. Значения сетки на рисунке (а) – 1 миллиметр.

давление – изготовлен из тетрагонального оксида циркония, стабилизированного добавками CaO, в смеси с CsCl, и имеет цилиндрическое отверстие по центру.

Реакционные смеси засыпали и впрессовывали в платиновые ампулы, после чего ампулы герметизировали при помощи импульсной микродуговой сварки. Платиновые ампулы с реакционными смесями (рисунок 2.3[8]) впрессовывали в таблетку из хлорида цезия (рисунок 2.3[9]). Подобная схема монтажа обеспечивает квазигидростатические условия нагружения для ампул. В экспериментах по декарбонатизации и по взаимодействию гранат-CO<sub>2</sub> таблетку CsCl с ампулами помещали в буферирующий гематитовый контейнер (рисунок 2.3[6]), который, в свою очередь, помещали во втулку из MgO+CsCl (рисунок 2.3[5]). Для экспериментов по

взаимодействию гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> монтаж проводился непосредственно во втулку из MgO+CsCl. MgO обладает хорошей теплопроводностью, что позволяет эффективно нагревать реакционные ампулы, используя графитовый нагреватель, и измерять температуру при помощи термопары (рисунок 2.3[11]). Тонкостенный графитовый нагреватель помещали внутрь втулки из хлорида цезия (рисунок 2.3[3]). Нагреватели имели высоту 18.8 мм с внутренним диаметром 12 мм для экспериментов при 3,0 и 6,3 ГПа и высоту 14,8 мм с внутренним диаметром 9,2 мм для экспериментов при 7,5 ГПа. Толщина стенок нагревателей составляла 0,4 мм. Данная сборка помещается внутрь корпуса ячейки и перекрывается двумя крышками из тальковой керамики (рисунок 2.3[2]). Через отверстия в крышках выводятся молибденовые токовводы, ведущие на нагреватель (рисунок 2.3[10]) и термопара PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub> (рисунок 2.3[11]).

*Схемы сборки ампул.* Учитывая предшествующий опыт экспериментальных исследований в карбонатно-оксидных средах (Pal'yanov et al., 2002, 2005), сопряженных с генерацией флюида в исходно твердофазной матрице, в качестве материала реакционных ампул была выбрана платина. Объем ампул подобран таким образом, чтобы обеспечить проведение комплекса необходимых аналитических исследований, а также с учётом размеров ячейки высокого давления.

Экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации в системах Me<sup>2+</sup>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Диаметр ампул составил 1,5 миллиметра, длина – 6 миллиметров для экспериментов на давлениях 3,0 и 6,3 ГПа и 4 миллиметра для экспериментов на давлении 7,5 ГПа. Толщина стенок ампул - 0,2 мм (рисунок 2.5а).



**Рисунок 2.5.** Схемы ампул, применённых в экспериментах в системах  $Me^{2+}CO3-SiO_2-Al2O_3$  (a), гранат- $CO_2-C$  (б) и гранат- $H_2O-CO_2-C$  (в). Dm – затравочные кристаллы алмаза.

Экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с  $CO_2$ и  $H_2O$ - $CO_2$ -флюидами. Известно, что проведение петрологических экспериментов в системах с железосодержащими фазами в платиновых ампулах сопровождается потерями железа за счёт его экстракции в платину. Для того, чтобы минимизировать потерю железа, в экспериментах применяли платиновые ампулы с внутренними графитовыми капсулами (графитовой футеровкой). Применение графитовых капсул также позволяло контролировать фугитивность кислорода в реакционном объёме на уровне не выше буфера ССО. Диаметр платиновых ампул составлял 5 мм, высота – 3 мм, толщина стенок – 0,2 мм. Толщина стенок внутренних графитовых капсул составляла 0,5 мм (рисунок 2.56, в). Для изготовления капсул использовали графит марки МГ ОСЧ с зернистостью 30—150 мкм, максимальной пористостью не более 23 % и максимальной зольностью не более 0.03 масс. % (ГОСТ ТУ48-20-90–82).

*Калибровка температуры и давления.* Детали калибровки РТ – параметров в ячейке высокого давления представлены в (Pal'yanov et al., 2002; Sokol et al., 2015). Измерение и контроль температуры во время эксперимента проводили с помощью PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub>-термопар, размещённых вблизи платиновых ампул (рисунок 2.1[11]).

Контроль окислительно-восстановительных условий в ячейке высокого давления. Учитывая специфику экспериментов в CO<sub>2</sub>-содержащих средах, особое внимание было уделено методическим аспектам, направленным на поддержание стабильного состава флюида. Для экспериментальных петрологических исследований хорошо известно явление диффузии водорода в платиновые ампулы при высоких давлениях и температурах (Boettcher et al., 1973; Luth, 1989), результатом которого является понижение фугитивности кислорода и образование воды в реакционном объеме. В настоящей работе для предотвращения диффузии водорода в платиновых ампул использована схема ячейки высокого давления с внешним гематитовым буферирующим контейнером (Пальянов и др., 2010; Sokol et al., 2015) (рис. 2.1[6]). Такая методика позволяет поддерживать в ячейке высокого давления значения  $fO_2$  на уровне буфера МН (магнетит/гематит), и, таким образом, создаёт предельно низкую фугитивность водорода в ампулах, обеспечивающую минимальную концентрацию H<sub>2</sub>O (не более 0,1 мол. %, (Пальянов и др., 2010)). Время эффективной работы этого контейнера при температурах ниже 1200 °C составляет не менее 150 ч, а при 1500 °C — около 5 ч (Sokol et al., 2015).

Фазовые составы буферирующих контейнеров после экспериментов при давлении 6,3 ГПа были проанализированы методами порошковой рентгеновской дифракции. После экспериментов в температурном диапазоне 950-1350 °C (длительности 15-100 часов) фазовый состав контейнеров представлен гематитом и магнетитом, а при температурах 1450 и 1550 °C (длительности 10 и 5 часов) – магнетитом и вюститом. Основная цель использования буферирующего контейнера – поддержание низких значений  $fH_2$ , что достигается за счёт окисления водорода по реакции:

## $3Fe^{3+}_{2}O_{3} + H_{2} \rightarrow 2Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4} + H_{2}O_{2}$

Таким образом, фугитивность кислорода остаётся на уровне, близком к буферу МН (магнетит/гематит) и, в свою очередь, обеспечивает низкую фугитивность водорода и предельно низкие концентрации воды в платиновых ампулах (Пальянов и др., 2010). В процессе эксперимента доля гематита в контейнере уменьшается, тогда как доля магнетита, напротив, растёт, что в конечном счёте влечёт за собой появление мономинеральных магнетитовых участков, где возможно восстановление магнетита по реакции:

## $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4} + H_{2} \rightarrow 3Fe^{2+}O + H_{2}O$

Это явление приводит к падению фугитивности кислорода до уровня буфера WM (вюстит/магнетит), особенно на финальных стадиях экспериментов. Однако при высоких температурах значения фугитивности кислорода для буфера WM превышают таковые для буфера CCO. Подобные значения  $fO_2$  также обеспечивают достаточно низкие фугитивность водорода и минимальные концентрации воды в платиновых ампулах.

Для систем MgCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и MnCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> был произведён анализ образующегося флюида после экспериментов в диапазоне давлений 3,0-6,3 ГПа и температур 950-1550 °C (таблица 2.1) методом масс-спектрометрии. Состав проанализированных газов отвечал чистому CO<sub>2</sub> без примесей воды, что подтверждает эффективность работы буферирующего контейнера.

**Таблица 2.1.** Параметры экспериментов по декарбонатизации, для которых проведён анализ состава флюида методом масс-спектрометрии.

Давление, ГПа	Температура, °С	t, часов	№ эксп.	Система
6.3	1350	20	2124/2	MgCO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
6.3	1550	5	2123/2	MgCO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
3,0	1050	60	1743/1	$Mg_{0.5}Fe_{0.5}CO_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$
3,0	950	100	1744/1	MnCO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>

Нужно заметить, что в предыдущих работах по экспериментальному моделированию реакций декарбонатизации с образованием граната (Knoche et al., 1999) в ячейке высокого давления присутствовали детали, изготовленные из нитрида бора. Присутствие деталей из BN резко снижает фугитивность кислорода в ячейке высокого давления (рисунок 2.6), и, таким образом, несмотря на всю тщательность подготовки этих экспериментов, достоверность полученных результатов является достаточно спорной.



Рисунок 2.6. Положение кривых буферных реакций и линии реакции декарбонатизации в системе MgCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в координатах температура-log fO<sub>2</sub> при 6,3 ГПа. Линии буферных реакций: МН – магнетит/гематит, IRM – ильменит/рутил-магнетит, FMQ – фаялит/магнетит-кварц, ССО – углерод/монооксид углерода, IW – железо/вюстит. Mgs – магнезит, Сrn – корунд, Сое – коэсит, Prp – пироп, Dm – алмаз. По данным (Weddlandt, Huebner, 1982; Кадик, Луканин, 1986; Ballhaus et al., 1991; Frost, Wood, 1997; Truckenbrodt et al., 1997)

### 2.2. Исходные вещества

Эксперименты по декарбонатизации, сопряжённой с образованием граната. В качестве исходных веществ были использованы синтетические оксид алюминия и аморфный оксид кремния с чистотой 99.9 %, а также природные карбонаты (таблица 2.3). Все реагенты измельчали в тонкую пудру с использованием агатовой ступки под слоем спирта (кроме оксида алюминия, поступившего уже в форме тонкого порошка) и тщательно перемешивали, после чего высушивали при температуре 200 °C на протяжении как минимум 24 часов. Исключение составил родохрозит, который сушили и хранили в вакуумном шкафу. Навески реакционных порошков измеряли на весах Vibra HT-220CE с точностью до ±0,1 мг.

Навески подбирались стехиометрично таким образом, чтобы при полном протекании реакции декарбонатизации

$$3Me^{2+}CO_3 + 3SiO_2 + Al_2O_3 = Me^{2+}3Al_2[SiO_4]_3 + 3CO_2$$

			Формульные единицы									
Карбонат	Источник		Mn	Fe	Sr	Mg	Ca	С	Σkat			
Кальцит	Тура, Россия		0.003	0	0.001	0	0.996	1	1			
Магнезит	Сатка, Россия	3	0.0003	0.0078	0	0.932	0.0599	1	1			
Сидерит	Бакальское, Россия	3	0,03	0,69	0	0,28	0,01	1	1,01			
Сидерит	Сан-Пьер-де- Мезаж, Франция	3	0,0099	0.6095	0	0.3569	0.0237	1	1			
Родохрозит	Китай	3	0.9556	0.0293	0	0.0077	0.0074	1	1			
Доломит	Сатка, Россия	6	0.0003	0.004	0.0008	1.0152	0.9797	2	2			
Анкерит	Сан-Пьер-де- Мезаж, Франция	6	0.0104	0.3055	0.0011	0.7129	0.9702	2	2.0001			

Таблица 2.3. Составы исходных карбонатов.

все реагенты были израсходованы без остатка (таблица 2.4). Для оценки влияния состава карбоната на Р,Т-параметры реакции декарбонатизации было выбрано 9 карбонатов: родохрозит, магнезит, магнезиосидерит, смесь магнезита и сидерита в пропорции 1:1, доломит, анкерит, кальцит, а также карбонаты ЕСІ и ЕСІІ, моделирующие катионный состав гранатов из модельных карбонатизированных эклогитов I и II типа (Yaxley, Brey, 2004).

Для проведения экспериментов высушенные реакционные смеси засыпали и впрессовывали в платиновые ампулы, которые затем заваривали микродуговой сваркой.

Эксперименты по взаимодействию гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. Для проведения экспериментов использованы гранаты из ксенолитов эклогита УД-45-02 (Ragozin et al., 2014; Kolesnichenko et al., 2018) и гранатового лерцолита УД-11-04 (Kolesnichenko et al. 2017; Shatsky et al., 2020) трубки Удачная (таблицы 2.5, 2.6), предоставленные академиком РАН В.С. Шацким. В качестве источников углекислого и водно-углекислого флюидов выбраны оксалат серебра Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и безводная щавелевая кислота H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, соответственно (чистота не менее 99.9 %). Синтез флюида в экспериментах реализуется по схемам:

 $Ag_2C_2O_4 = 2Ag^0 + 2CO_2$  $2H_2C_2O_4 = 2H_2O + 3CO_2 + C^0$ 

Источником углерода в экспериментах являлись графитовые капсулы.

Эксперименты проведены в четырёх системах: эклогитовый гранат – CO<sub>2</sub> – C (Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C), лерцолитовый гранат – CO<sub>2</sub> – C (Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C), эклогитовый гранат – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C (Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C)

Caramanaa	Использованный	Компоненты, масс. %									
Система	карбонат	CaO	MgO	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Σ		
MnCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Родохрозит	1.70	0.15	0.38	31.45	16.28	28.79	21.23	99.98		
(Fe,Mg)CO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сидерит	0.25	5.54	24.57	1.05	16.91	29.89	21.76	99.97		
MgCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Магнезит	1.87	20.83	0.31	0.01	18.93	33.46	24.59	100		
CaCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кальцит	28.76	0	0	0.11	17.5	30.94	22.69	100		
$\begin{array}{c} Mg_{0.5}Fe_{0.5}CO_3-\\ SiO_2\text{-}Al_2O_3 \end{array}$	Сидерит Магнезит	0.90	9.83	17.92	0.29	17.48	30.92	22.66	100		
MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Доломит Кальцит	15.02	10.73	0.08	0.01	18.24	32.26	23.66	100		
Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Анкерит Сидерит Кальцит	14.54	5.02	9.11	0.2	17.5	30.95	22.66	99.98		
(Mg,Fe,Ca,Mn)- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ECI)	Магнезит Родохрозит Сидерит Доломит	4.49	11.47	11.08	0.39	17.86	31.57	23.15	100.01		
(Mg,Fe,Ca,Mn)- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ECII)	Магнезит Родохрозит Сидерит Доломит	4.86	13.1	8.29	0.25	18.08	31.97	23.45	100		

Таблица 2.4. Составы исследуемых систем.

H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C) и лерцолитовый гранат – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C (Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C). Навески исходных веществ подобраны таким образом, чтобы для реакции карбонатизации граната:

## $(Mg,Fe,Ca,Mn)_3(Al,Cr)_2[SiO_4]_3 + 3CO_2 = 3(Mg,Fe,Ca,Mn)CO_3 + (Al,Cr)_2O[SiO_4] + 2SiO_2$

CO<sub>2</sub> был в недостатке и даже при достижении полного равновесия в продуктах эксперимента оставался гранат (таблицы 2.5, 2.6). Молярные отношения граната к флюиду составляли гранат:CO<sub>2</sub> = 1:2 и гранат:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 2:3:2.

Гранаты измельчали с использованием твердосплавной ступки под слоем спирта до размера частиц не более 50 микрометров и тщательно высушивали. Щавелевую кислоту просушивали при температуре 90-100 °С непосредственно перед сборкой ампул. Исходные смеси гранатов и оксалата серебра осторожно перетирали в твердосплавной ступке и хранили под вакуумом. Исходные смеси гранатов и щавелевой кислоты готовили непосредственно перед сборкой ампул.

Система								Навески, мг			
Система Состав граната					Гра	нат	$Ag_2C_2O_4$				
Grt <sub>EC</sub> -CO <sub>2</sub> -C	$(Mg_{2.01}H)$	Fe <sub>0.63</sub> Ca	0.44Mn <sub>0.02</sub>	3 45			0				
Grt <sub>LZ</sub> -CO <sub>2</sub> -C	(Mg <sub>2.19</sub> I	Fe <sub>0.47</sub> Mn	0.02Ca $0.45$	)[SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	4	4	3	1			
Cryamatica	Состав, мас. %*										
Система	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	Total	
Grt <sub>EC</sub> -CO <sub>2</sub> -C	34.89	0.31	18.46	0.45	8.77	0.27	15.67	4.78	16.4	100	
Grt <sub>LZ</sub> -CO <sub>2</sub> -C	34.19	0.61	14.41	5.48	6.41	0.27	16.74	4.79	17.12	100	

**Табл. 2.5**. Навески и валовые составы исходных веществ, система гранат-CO<sub>2</sub>-C

\*Серебро, образующееся при разложении Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, является инертным в исследуемых системах и по этой причине не учитывается при подсчете их состава.

**Таблица 2.6.** Навески и валовые составы исходных веществ, система гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C

Система			Cor	TOD THO	IIATA			Навески, мг				
Cherema	Состав граната					Гран			Гранат	ſ	H <sub>2</sub> C	$C_2O_4$
Grt <sub>EC</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C	$(Mg_{2.01}Fe_{0.63}Ca_{0.44}Mn_{0.02})(Al_{1.87}Cr_{0.03}Ti_{0.02})[SiO_4]_3$								42.5		9	)
Grt <sub>LZ</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C	(Mg <sub>2.1</sub>	$(Mg_{2.19}Fe_{0.47}Mn_{0.02}Ca_{0.45})(Al_{1.49}Cr_{0.38}Ti_{0.04})[SiO_4]_3$									9	
CHATANA					Coc	тав, ма	cc. %					
Система	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$CO_2$	$H_2O$	$\mathbf{C}^0$	Total
Grt <sub>EC</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C	36.98	0.33	13.48	0.48	9.29	0.29	16.62	5.06	12.81	3.5	1.16	100
Grt <sub>LZ</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C	35.91	0.64	10.43	5.75	6.73	0.28	17.59	5.03	12.94	3.53	1.18	100

Также в каждую ампулу помещали по два плоскогранных затравочных кристалла синтетического алмаза кубоктаэдрического габитуса размером ~ 500 мкм (рисунок 2.5 б, в).

#### 2.3. Методы исследования полученных образцов

Аналитические исследования полученных образцов проведены в ИГМ СО РАН и в центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Использование ячеек высокого давления со значительным объёмом рабочей зоны дало возможность изучить полученные образцы широким комплексом методов, включающих оптическую и растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния света (рамановскую) и масс-спектрометрию.

Подготовка образцов к аналитическим исследованиям. Полученные в результате экспериментов образцы представляют собой карбонат-оксид-силикатные агрегаты в платиновых ампулах. Для исследования качественного и количественного состава полученных фаз ампулы разделяли на две части. Одну часть образца монтировали в шашку из эпоксидной смолы для дальнейшего исследования методами рентгеноспектрального анализа и электронной сканирующей микроскопии. После завершения эксперимента из-за декомпрессии образцы в ампулах становятся крайне хрупкими и легко крошатся; этот эффект значительно усиливается для экспериментов с присутствием флюидной фазы в конечных продуктах. Чтобы

минимизировать данный негативный эффект, части образцов, впоследствии подлежащие полировке, пропитывали эпоксидной смолой. Эпоксидную смолу предварительно нагревали до 50-60 °C для увеличения текучести. Образец также нагревали и помещали в устройство собственной конструкции, в котором создавали низкое давление при помощи вакуумного насоса. Затем образец пропитывали горячей эпоксидной смолой в условиях низкого давления. После полимеризации эпоксидной смолы изготовленные шашки шлифовали и полировали вручную с использованием абразивных алмазных паст с размерностью от 20 до 5 микрометров (пр-во ПО Карат, Россия) и от 2,5 до 0,25 микрометров (пр-во Deerling, Китай).

Для исследования микрорельефа граней затравочные кристаллы алмаза очищали от карбонатных фаз и графита в окислительной смеси, состоящей из 1 объёмной части 10%-го водного раствора бихромата калия и трёх объёмных частей концентрированной серной кислоты. Для этого кристаллы алмаза помещали в окислительную смесь и выдерживали в течение часа при температуре порядка 80 °C. В случае затруднений в очистке поверхности кристаллов применяли также промывание в «царской водке» - смеси концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. После очистки кристаллы алмаза промывали в дистиллированной воде и просушивали при температуре 100 °C в течение 30 минут.

Оптическая микроскопия. Отбор монофракций граната для исходных смесей производили на стереомикроскопе Stemi 508 (пр-во Carl Zeiss Microscopy, Германия). Первичное исследование образцов производили на стереомикроскопах Stemi 508 и Axio ImagerZ2m (пр-во Carl Zeiss Microscopy, Германия). Данный подход позволил составить принципиальные схемы образцов, что значительно облегчило дальнейшие аналитические работы. Микрорельеф граней затравочных кристаллов алмаза изучен методами дифференциально-интерференционного контраста (DIC) на оптическом микроскопе Axio ImagerZ2m. Толщина наросших слоёв на затравочных кристаллах алмаза определена на оптическом микроскопе Axio ImagerZ2m с использованием информации о глубине фокуса на элементах рельефа граней и включениях при помощи программного обеспечения AxioVision версии 4.9.1.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия. Составы исходных веществ и полученных фаз, фазовые взаимоотношения в образцах, а также микроморфология кристаллов алмаза изучены на растровом сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU (пр-во Тезсап, Чехия), совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCA Energy 450 (пр-во Oxfords Instruments, Великобритания) (ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитик – инженер М. В. Хлестов) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 1,6 нА и времени экспозиции 20-30 секунд. Кроме того, с использованием данной аппаратуры были записаны элементные карты образцов. Методической сложностью исследования карбонатов таким

36
методом является тот факт, что анализ образцов производится после напыления их графитом. Как следствие, содержание в фазах углерода при этом не определяется инструментально, а высчитывается из дефицита масс.

*Рентгеноспектральный анализ.* Химический анализ полученных силикатных фаз и съёмка элементных карт проведены на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA–8100 (пр-во JEOL Ltd., Япония) (ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитик – с.н.с к.г.-м.н. Нигматулина Е.Н.). Съёмка осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА и времени счёта 20 секунд. Стандарты и пределы обнаружения элементов приведены в таблице 2.7.

Стандарт	Компонент	Предел обнаружения, масс. ppm
$\Pi_{} = 0.145$	$SiO_2$	251
Пироп-О-145	FeO	83
Гранат-U-92	$Cr_2O_3$	474
Железистый спессартин	MnO	81
A E	Na <sub>2</sub> O	380
АЛЬОИТ	$Al_2O_3$	527
Пистона	MgO	141
диопсид	CaO	65

**Таблица 2.7.** Стандарты и пределы обнаружения компонентов методом рентгеноспектрального анализа

*КР-спектроскопия.* Фазовый состав включений в синтезированных минералах изучен с применением методов КР-спектроскопии на спектрометре Jobin Yvon LabRAM HR800 (пр-во Horiba, Япония), оснащенном стереомикроскопом Olympus BX41 (пр-во Olympus, Япония). В качества источника возбуждения использовали твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны 532 нм Torus (пр-во Laser Quantum, Великобритания). Накопление сигнала проводилось со спектральным разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Калибровку проводили по эмиссионным линиям неоновой газоразрядной лампы 540,06 нм и 585,25 нм. Интерпретацию полученных спектров выполняли с использованием базы данных RRUFF, обработку спектров (устранение шумов, корректировку базовой линии, идентификацию пиков) проводили с применением программного обеспечения OPUS версии 5.5.

*Ренгтенофазовый анализ.* Фазовый состав буферирующих контейнеров после экспериментов проанализирован методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-8 (пр-во НПО Буревестник, Россия) с излучением CuK<sub>α</sub> при напряжении 40 кВ и напряжении 20 мА (лаборатория №224 ИГМ СО РАН, аналитик н.с. Мирошниченко Л.В.).

*Масс-спектрометрия.* Состав флюидной фазы качественно определяли методом массспектрометрии. Для этого платиновую ампулу после эксперимента помещали в вакуумное устройство, соединенное с системой ввода пробы в масс-спектрометр Delta V Advantage (пр-во Thermo Fisher Scientific, Германия; ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитик – в.н.с. д.г.-м.н. Реутский В.Н.) и оснащенное специальным механизмом для прокалывания проб. После предварительной откачки устройства с образцом до давления 2,7·10<sup>-2</sup> мбар, гарантирующей отсутствие атмосферных газов в устройстве, ампулу прокалывали и выделяющийся при комнатной температуре газ запускали в анализатор масс-спектрометра.

*Атомная абсорбция.* Содержания Fe, Mg, Mn, Ca, в исходных карбонатах для экспериментов по декарбонатизации анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием пламенной атомизации (пламя ацетилен-воздух и закись азота-ацетилен) на спектрометре «Solaar M6» (пр-во Thermo Electron, США), снабженном зеемановским и дейтериевым корректором фона (ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитик н.с. к.г.-м.н. Киселева В.Ю.).

# ГЛАВА З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ, СОПРЯЖЁННЫХ С ФОРМИРОВАНИЕМ ГРАНАТОВ, ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

По современным представлениям, в условиях субдукции корового материала на большие глубины окисленный слэб является источником карбонатов, карбонатных расплавов и CO<sub>2</sub>флюида (Plank, Manning, 2019). Информация об условиях образования углекислого флюида крайне важна, так как с ним могут быть связаны процессы плавления, формирование карбонатитовых расплавов и мантийный метасоматоз (Кадик, Луканин, 1986; Пальянов и др., 2000; Foley, 2010; Perchuk et al., 2019). Также в условиях субдукции характерными являются реакции декарбонатизации, протекающие при взаимодействии коровых карбонатов с мантийными минералами.

Декарбонатизация является одним из наиболее распространенных флюидгенерирующих процессов, происходящих при взаимодействии субдуцируемого материала погружающейся плиты (слэба) с мантийными оксидами или силикатами, и определяющих устойчивость карбонатов в карбонатно-оксидных или карбонатно-силикатных средах. В зависимости от состава карбонатов, а также вмещающих пород, P,T-параметры декарбонатизации могут варьировать в очень широком диапазоне. Например, субдуцируемые MgCO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub> могут быть термодинамически устойчивы до глубин нижней мантии (Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012; Oganov et al., 2013), в то время как введение в них примесей железа или марганца, так же, как и присутствие оксидных минералов во вмещающих породах, может снижать температуру начала реакций декарбонатизации на несколько сотен градусов и 1-2 ГПа (Berman, 1991; Martin, Hammouda, 2011). Помимо генерации CO<sub>2</sub>-флюида, реализация реакций декарбонатизации в зонах взаимодействия мантийного клина со слэбом приводит к формированию различных мантийных силикатов – оливина, пироксенов и граната, составы которых зависят от химических особенностей участвующих в реакции субдуцируемых карбонатов и вмещающих пород.

В большинстве опубликованных экспериментальных работ моделирование реакций декарбонатизации проведено в карбонатно-оксидных и карбонатно-силикатных системах, с образованием форстерита, диопсида, энстатита, а также ассоциации форстерит+диопсид (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Willie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Pal'yanov et al., 2005), однако экспериментальные исследования в карбонатно-оксидных и карбонатно-силикатных системах, направленные на определение параметров образования ассоциации гранат+ $CO_2$  при мантийных P,T-параметрах, крайне ограничены (Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005, Виноградов и др., 2021; Vinogradova et al., 2024).

Таким образом, представляется актуальным определить Р,Т-области устойчивости природных карбонатов с широкими вариациями составов, провести экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации, сопряженных с образованием гранатов, характерных для мантийных ассоциаций и формированием CO<sub>2</sub> флюида, а также определить положение соответствующих кривых декарбонатизации в интервале давлений и температур литосферной мантии.

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования реакций декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов по схеме

#### $3(Mg,Fe,Ca,Mn)CO_3 + Al_2O_3 + 3SiO_2 = (Mg,Fe,Ca,Mn)_3Al_2[SiO_4]_3 + 3CO_2$

при P = 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа и T = 850-1550 °C (рисунок 3.1., таблица 3.1). Эксперименты поставлены с использованием карбонатов 9 различных составов: родохрозита, магнезита, магнезиосидерита, смеси сидерита и магнезита в пропорции 1:1, доломита, анкерита, кальцита, а также карбонатов ECI и ECII, моделирующих катионный состав гранатов из модельных эклогитов I и II типа (Yaxley, Brey, 2004). В качестве исходных веществ использованы синтетические оксиды кремния и алюминия (чистота не менее 99,9 %), а также природные карбонаты и их смеси. При проведении всех экспериментов применена методика, включающая использование гематитового буферирующего контейнера, предотвращающая диффузию водорода и формирование воды в реакционном пространстве платиновых ампул.



**Рисунок 3.1.** Р,Т-параметры экспериментов по декарбонатизации в системах  $Me^{2+}CO_3$ -SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $Me^{2+} = Mg$ , Fe, Mn, Ca). Геотермы 35, 40 и 45 мВ/м<sup>2</sup> – по (Pollack, Chapman, 1977), «горячая» субдукция – по (Syracuse et al., 2010).

					Система										
Р, ГПа	Т, °С	№ эксп.	t, часов	MgCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg0.5Fe0.5CO3- SiO2-Al2O3	(Fe,Mg)CO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaMg0.5Fe0.5(CO3)2- SiO2-Al2O3	ECI	ECII			
	850	2131/2	100				+								
	900	2130/2	100			+	+Grt								
	950	1744/1	60		+		+Grt			+					
3	1000	1215/7	60			+Grt	+Grt								
	1050	1738/1	60	+	+Grt					+Grt	+	+			
	1030	1743/1	60						+						
	1150	2122/2	60	+Grt					+Grt		+Grt	+Grt			
	1250	1742/1	40					+							
	1350	1795/1	30					+							
	1050	2129/2	60			+	+								
	1100	2117/2	40	+	+		+Grt			+	+	+			
	1200	2119/2	40	+Grt	+Grt					+Grt	+Grt	+			
	1200	2160/2	40						+						
	1250	2155/2	40			+Grt			+						
6.3	1300	2115/2	30	+Grt						+Grt	+Grt	+Grt			
	1350	2124/2	20												
	1550	2128/2	20						+Grt						
	1400	2113/2	10	+Grt						+Grt	+Grt	+Grt			
	1450	2120/2	10						+Grt						
	1550	2123/2	5					+Grt							

Таблица 3.1. Р,Т-параметры и краткие результаты экспериментов по декарбонатизации, сопряжённой с формированием гранатов.

## Таблица 3.1. (продолжение)

								Система				
Р, ГПа	т, °С	№ эксп.	t, часов	MgCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg0.5Fe0.5CO3- SiO2-Al2O3	(Fe,Mg)CO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaMg0.5Fe0.5(CO3)2- SiO2-Al2O3	ECI	ECII
		2134/2	60	+	+							
	1150	2137/2	60							+	+	
		2143/2	60			+	+					
		2136/2	40		+							
	1250	2135/2	40							+		+
	1230	2138/2	40			+					+	
		2156/2	40				+Grt					
7.5		2139/2	20	+								+
	1350	2141/2	20		+					+		
		2142/2	20			+					+	
		2140/1	10	+Grt								+Grt
	1450	2144/2	10		+Grt						+Grt	
	1450	2145/2	10			+Grt				+Grt		
		2161/2	10						+			
	1550	2157/2	0,25					+Grt	+Grt			

+ - поставленный эксперимент; +Grt – поставленный эксперимент, в продуктах установлен гранат.

#### 3.1. Результаты экспериментов

На основании разработанного ранее подхода и опубликованных результатов (Knoche et al., 1999), в качестве важнейшего критерия прохождения реакции декарбонатизации рассматривалось появление в реакционном объеме граната и CO<sub>2</sub>-флюида, сопровождающееся снижением количества карбоната. Необходимо подчеркнуть, что частичное сохранение карбоната и оксидов в образцах является следствием неполного прохождения реакции декарбонатизации за время эффективной работы гематитового буферирующего контейнера.

#### 3.1.1. Взаимодействие MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Экспериментальные исследования в системе MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведены в интервалах температур 1050-1150 °C (3,0 ГПа), 1100-1400 °C (6,3 ГПа) и 1150-1450 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.2). Составы полученных фаз приведены в таблице 3.3. Продемонстрировано, что в данной системе декарбонатизация происходит при 1100 $\pm$ 20 °C (3,0 ГПа), 1150 $\pm$ 20 °C (6,3 ГПа), и 1400 $\pm$ 20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.2).

**Таблица 3.2.** Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

№ эксп.	Р, ГПа	Т, °С	t, ч.	Ассоциация
1738/1	3,0	1050	60	Mgs, Crn, Coe, Ky
2122/2	3,0	1150	60	Prp, Ky, Crn, Mgs, Coe
2117/2	6,3	1100	40	Mgs, Crn, Coe, Ky
2119/2	6,3	1200	40	Prp, Mgs, Ky, Coe
2115/2	6,3	1300	20	Prp, Coe, Ky, Crn, Mgs
2113/2	6,3	1400	10	Prp, Coe, Ky, Crn, Mgs
2134/2	7.5	1150	60	Ky, Coe, Mgs
2139/2	7,5	1350	20	Ky, Coe, Crn, Mgs
2140/2	7,5	1450	10	Prp, Coe, Ky, Crn, Mgs

Mgs – магнезит, Crn – корунд, Сое – коэсит, Ку – кианит, Prp – пироп.

При температурах ниже прохождения реакций декарбонатизации полученные образцы представлены перекристаллизованными магнезитом и оксидами, а также небольшим количеством кианита (рисунок 3.3в,е). Формирование кианита установлено локально, на контактах корунда и коэсита.

При температурах выше реакции декарбонатизации (рисунок 3.3а,б,г,д) в образцах происходит образование поликристаллических агрегатов пиропа, кианита и перекристаллизованных исходных веществ. Корунд, кианит и пироп образуют зональные агрегаты округлой формы. В центральной части этих агрегатов находится корунд в окружении кристаллов кианита, а гранат формирует каймы в периферической части. В структуре образцов повсеместно наблюдаются флюидные полости (рисунок 3.3. г,д).



**Рисунок 3.2.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе MgCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Mgs – магнезит, Coe – коэсит, Ky – кианит, Prp – пироп.

Состав полученного граната во всех экспериментах отвечает формуле ( $Mg_{2,78-2,88}Ca_{0,05-0,12}Fe_{0,05-0,09}$ )( $Al_{1.94-1,95}Si_{0.03-0.05}Mg_{0.01-0.03}$ )[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (здесь и далее распределение катионов по позициям структуры граната производится согласно алгоритму, описанному в (Grew et al., 2013)). С повышением давления и температуры в синтезированных гранатах возрастает количество формульных единиц кремния от 3,03 при 6,3 ГПа и 1300 °C до 3,05 при 7,5 ГПа и 1450 °C (при пересчёте на 12 формульных единиц кислорода). На основании этого факта можно сказать, что полученный гранат содержит мэйджоритовый компонент, доля которого увеличивается с повышением давления и температуры от 3 мол. % до 5 мол. %.

Сосуществующий с гранатом карбонат представляет собой магнезит с незначительными примесями кальция и железа (до 0,02 форм. ед. Са и до 0,01 форм. ед. Fe).

**Таблица 3.3.** Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию MgCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

М эксп	Р ГПя	т∘с	Фаза	пА Концентрации, масс. %							
Ji Jichi	1,111	1, 0	¥uju	112 X	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MgO	CaO	CO2**	Σ
			Mgs	2	-	-	0,5(3)	44,0(3)	0,8(6)	54(2)	100,0
1738/1	3,0	1050	Coe	2	100,0(0)	-	-	0	-	-	100,0
			Ky	1	33,0	67,6	-	-	-	-	100,6
			Grt	6	44,4(3)	24,7(3)	0,29(9)	28(3)	3(3)	-	99,6
			Ky	2	34(3)	66(2)	-	-	-	-	100,0
2122/2	3,0	1150	Mgs	10	-	-	0,5(3)	44,1(7)	0,9(5)	54(2)	100,0
			Crn	4	-	$100,0_{(0)}$	-	-	-	-	100,0
			Coe	5	100,0(0)	-	-	-	-	-	100,0
			Ky	3	36,0(3)	63,8(5)	-	-	0,2(3)	-	100,2
2117/2	6,3	1100	Mgs	4	-	-	0,5(0)	42(3)	1,2(8)	<b>55</b> ,1 <sub>(3)</sub>	100,0
			Coe	1	100	-	-	-	-	-	100,0
			Grt	3	44,4(2)	24,2(2)	1,6(3)	27,5(3)	1,7(3)	-	99,5
2110/2	62	1200	Ky	1	36,78	61,77	-	-	-	-	99,12
2119/2	0,5	1200	Mgs	4	-	-	0,8(3)	43,5(3)	0,5(3)	55,3 <sub>(3)</sub>	44,7
			Coe	1	100,17	-	-	-	-	-	100,17
			Grt	3	44,4(2)	$24,2_{(2)}$	1,6(3)	27,5(3)	1,7(3)		99,5
			Ky	2	35,9(8)	63,6(6)	-	-	-	-	99,5
2115/2	6,3	1300	Crn	2	-	100,0(0)	-	-	-	-	100,0
			Coe	3	100,0(0)	-	-	-	-	-	100,0
			Mgs	3	-	-	0,6(4)	43,4(3)	1, 2(5)	54,8(2)	100,0
			Grt	8	44,8(6)	$24,4_{(4)}$	0,4(3)	$28,6_{(4)}$	1,9(2)	-	100,0
			Ky	4	35(3)	64(3)	-	-	-	-	99,3
2113/2	6,3	1400	Crn	2	-	99,8 <sub>(8)</sub>	-	-	-	-	99,8
			Coe	5	100,6(5)	-	-	-	-	-	100,6
			Mgs	8	-	-	0,5(2)	43,1(3)	1,4(5)	55,0 <sub>(3)</sub>	45,0
			Ку	1	33.67	65.39	-	-	-	-	99.07
2134/2	7,5	1150	Coe	1	100.79	-	-	-	-	-	100.79
			Mgs	3	-	-	0,6(3)	47 <sub>(2)</sub>	2,3(6)	50 <sub>(3)</sub>	50
			Ку	2	35(2)	65(2)	-	-	-	-	99,4
2120/2	75	1250	Mgs	4	-	-	0,8(3)	43(2)	1,2(7)	54(2)	100,0
2139/2	7,5	1550	Crn	3	-	100,0(0)	-	-	-	-	100,0
			Coe	2	100,0(0)	-	-	-	-	-	100,0
			Grt	3	45,0(3)	24,5(3)	0,6(3)	$28,1_{(3)}$	1,5(3)	-	99,6
			Ky	2	37(3)	62(3)	-	-	-	-	99,5
2140/2	7,5	1450	Crn	3	-	100,0(0)	-	-	-	-	100,0
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	1430	Coe	2	100,0(0)	-	-	-	-	-	100,0
			Mgs	3	-	-	0,4(3)	43,3(7)	1,2(3)	55,0 <sub>(6)</sub>	100,0

Mgs – магнезит, Coe – коэсит, Ky – кианит, Crn – корунд, Grt – гранат. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на Fe<sup>2+</sup> \*\*Рассчитано из дефицита сумм



Рисунок 3.3. РЭМ-фотографии полированных фрагментов (а-г, е) и сколов (д) образцов. Система MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давления 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа, диапазон температур 1100-1400 °C (№ эксп. 2122/2, 2117/2, 2113/2, 2134/2, 2113/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках. а, е – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов; б – поликристаллический агрегат магнезита, граната, корунда, кианита и коэсита; в – поликристаллический агрегат магнезита, кианита и коэсита; г – зональный кианит-гранатовый агрегат в магнезите с флюидными полостями; д – друза идиоморфных кристаллов коэсита из флюидной полости. Mgs – магнезит, Grt – пироповый гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Crn – корунд, Fluid – флюидная полость.

46

### 3.1.2. Взаимодействие Mg0.5Fe0.5CO3-SiO2-Al2O3

Экспериментальные исследования в системе  $Mg_{0.5}Fe_{0.5}CO_3$ -SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведены в интервалах температур 950-1050 °C (3,0 ГПа), 1100-1200 °C (6,3 ГПа) и 1150-1450 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.4). Составы фаз представлены в таблице 3.5. Показано, что в данной системе декарбонатизация происходит при 1000±20 °C (3,0 ГПа), 1150±20 °C (6,3 ГПа), и 1400±20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.4).

**Таблица 3.4.** Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

 № эксп.	Р, ГПа	T, °C	t, ч.	Ассоциация	
 1744/1	3,0	950	60	Ky, Carb, Coe	
1738/1	3,0	1050	60	Prp-Alm, Coe, Ky, Crn, Carb	
2117/2	6,3	1100	40	Ky, Carb, Coe	
2119/2	6,3	1200	40	Prp-Alm, Ky, Carb, Crn	
2134/2	7,5	1150	60	Carb, Ky, Coe	
2136/2	7,5	1250	40	Carb, Ky, Coe	
2141/2	7,5	1350	20	Carb, Crn, Coe, Ky	
2144/2	7,5	1450	10	Prp-Alm, Ky, Carb, Crn	

Crn – корунд, Сое – коэсит, Ку – кианит, Prp-Alm – пироп-альмандиновый гранат, Carb – магнезиально-железистый карбонат

При температурах ниже реализации реакций декарбонатизации, полученные образцы представлены ассоциацией магнезиально-железистых карбонатов различного состава, перекристаллизованных исходных оксидов и новообразованного кианита (рисунки 3.5в, 3.6а).

При температурах начала реакций декарбонатизации и выше в образцах установлено формирование пироп-альмандинового граната и кианита, а также перекристаллизованных исходных оксидов и Mg,Fe-карбонатов (рисунки 3.5а,б,г, 3.6б,в,г). Как и в системе MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, корунд, кианит и гранат образуют зональные агрегаты. В образцах установлено большое количество флюидных полостей.

Состав полученного граната соответствует формулам (Fe<sub>1.83</sub>Mg<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.17</sub>Mn<sub>0.05</sub>)Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (3,0 ГПа), (Fe<sub>1.80</sub>Mg<sub>1.01</sub>Ca<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.05</sub>)(Al<sub>1.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>)[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (6,3 ГПа) и (Fe<sub>1.83</sub>Mg<sub>1.01</sub>Ca<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.05</sub>)(Al<sub>1.94</sub>Si<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>)[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (7,5 ГПа) (здесь и далее количество трёхвалентного железа на позиции <sup>6</sup>Y вычислено по методике (Dropp, 1987)). С повышением давления и температуры в составе гранатов отмечается возрастание количества формульных единиц кремния – от 3,0 (3,0 ГПа, 1050 °С) до 3,03 (7,5 ГПа, 1450 °С), сопровождающееся повышением дефицита катионов Al в октаэдрической позиции: от 2,00 до 1,94. На основании этих данных установлено, что доля мэйджоритового компонента в синтезированных гранатах увеличивается с повышением давления и температуры от 0 до ~2 мол. %.

No program	р гпа	T, ℃	Т, °С Фаза		концентрации, масс.%								
л⁰ эксп.	P, I 11a	1, 4	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ	
			Ky	2	36,2(9)	$62,5_{(3)}$	1,4(7)	-	-	-	_	100	
1743/1	3,0	950	Carb	25	-	-	1-43,8	0-1,2	45,4-12,6	3,0-0,3	53,1-42,5	46-59	
			Coe	8	<b>99,8</b> (5)	-	0,8(3)	-	-	-	-	100,6	
			Grt	10	<b>39</b> <sub>(2)</sub>	22(3)	$28,3_{(2)}$	-	8,2(6)	2,0(0)	-	100,3	
1730/1	3.0	1050	Carb	14	-	-	32(2)	0,6(3)	24(3)	1,0(2)	43(3)	57	
1/39/1	5,0	1030	Crn	5	-	98,6(2)	2,0(2)	-	-	-	-	100,6	
			Coe	1	99,6	-	0,8	-	-	-	-	100,4	
			Ky	3	34,5(3)	65(3)	1,0(3)	-	-	-	-	100,3	
2117/2	6,3	1100	Carb	2	-	-	41(2)	$0,7_{(0)}$	15(3)	0,4(3)	41,8(3)	58,3	
			Coe	4	99,4 <sub>(3)</sub>	-	0,6(3)	-	-	-	-	100,0	
			Grt	9	38,7 <sub>(3)</sub>	21,5 <sub>(3)</sub>	$28,3_{(6)}$	$0,7_{(3)}$	8,8(2)	1,8(2)	-	99,8	
2119/2	6,3	1200	Ку	4	35,9(8)	62(2)	$1,7_{(8)}$	-	-	-	-	99,5	
		1200	Carb	6	-	-	$28,7_{(8)}$	0,51(4)	24(3)	1,2(0)	44,6(9)	55,4	
			Crn	3	-	98 <sub>(3)</sub>	1,2(3)	-	-	-	-	100,3	
		1150	Ку	1	36.6	61.7	1.62	-	-	-	-	100.11	
2134/2	7,5		Carb	4	-	-	32,5-44,9	0,6-1,1	20,1-12,8	0,8-1,9	<i>41,1-43,8</i>	56,2-58,9	
			Coe	2	99.7(3)	-	0.6(3)	-	-	-	-	100.4	
			Ky	1	36,4	61,9	-	-	-	-	-	99,5	
2136/2	7,5	1250	Carb	1	-	-	41,3	0,7	15,5	0,1	42,4	57,6	
			Coe	3	100,0(3)	-	0,7(0)	-	-	-	-	100,7	
			Ky	3	36,4(6)	61,0(5)	3,2(6)	-	-	-	-	100,6	
21/11/2	75	1350	Carb	4	-	-	34(5)	0,6(3)	20(3)	1,0(4)	44(3)	56	
2141/2	7,5	1550	Crn	4	-	95,1 <sub>(6)</sub>	3,4(3)	-	-	-	-	99,4	
			Coe	2	<b>99,6</b> (3)	-	0,6(3)	-	-	-	-	100,2	
			Grt	3	38,9(7)	$21,2_{(4)}$	28,7(9)	0,7(3)	8,9(4)	1,4(3)	-	100,1	
2144/2	7,5	1450	Ky	1	36,5	60,7	3,5	-	-	-	-	100,7	
			Carb	3	-	-	$28_{(2)}$	0,5(3)	23,9(5)	$1, 1_{(3)}$	46(2)	54	

**Таблица 3.5.** Усреднённые составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Ку – кианит, Carb – магнезиально-железистый карбонат, Crn – корунд, Coe – коэсит, Grt – гранат. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на Fe<sup>2+</sup>. \*\*Рассчитано из дефицита сумм.



**Рисунок 3.4.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Mgs – магнезит, Sd – сидерит, Coe – коэсит, Ky – кианит, Prp-Alm – пироп-альмандиновый гранат.

Состав карбоната, сосуществующего с гранатом, отвечает твёрдому раствору магнезитсидерит с железистостью #Fe = Fe/(Fe+Mg)<sub>мол.</sub> = 41,1-42,6 %. Содержание железа в карбонате незначительно понижается от #Fe = 42,6 % при 3,0 ГПа, 1050 °C до #Fe = 41,1 % при 7,5 ГПа и 1450 °C.





а, в – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов;

б, г – зональные кианит-гранатовые агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе.

Сое – коэсит, Carb – карбонат, Ку – кианит, Grt – гранат.



Рисунок 3.6. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давление 7,5 ГПа, диапазон температур 1250-1450 °C (№ эксп. 2136/2, 2144/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

- а поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита
- б общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента;
- в, г зональные кианит-гранатовые агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе.
- Сое коэсит, Carb карбонат, Ку кианит, Grt гранат.

### 3.1.3. Взаимодействие (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Эксперименты по взаимодействию (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> проведены в температурных диапазонах 900-1000 °C (3,0 ГПа), 1050-1250 °C (6,3 ГПа) и 1150-1450 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.6). Составы полученных фаз приведены в таблице 3.7. Экспериментально показано, что температуры начала декарбонатизации в данной системе составляют 950±20 °C (3,0 ГПа), 1150±20 °C (6,3 ГПа) и 1400±20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.7).

№ эксп.	Р, ГПа	<b>Т, °</b> С	t, ч.	Ассоциация
2130/2	3,0	900	60	Ky, Carb, Mgs, Crn, Coe
1215/2	3,0	1000	60	Prp-Alm, Ky, Coe, Crn, Carb
2129/2	6,3	1050	40	Ky, Coe, Carb
2155/2	6,3	1250	40	Prp-Alm, Ky, Crn, Coe, Carb
2143/2	7,5	1150	60	Ky, Crn, Coe, Carb
2138/2	7,5	1250	40	Ky, Coe, Carb
2142/1	7,5	1350	20	Ky, Crn, Coe, Carb
2145/2	7,5	1450	10	Prp-Alm, Ky, Coe, Carb

Таблица 3.6. Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mgs – магнезит, Crn – корунд, Coe – коэсит, Ky – кианит, Prp-Alm – пироп-альмандиновый гранат, Carb – магнезиально-железистый карбонат.

При температурах ниже температур начала декарбонатизации полученные образцы представлены ассоциацией магнезиально-железистого карбоната, перекристаллизованных исходных оксидов и новообразованного кианита (рисунок 3.8б,д). Кианит и корунд при этом формируют зональные агрегаты округлой формы, центры которых занимает корунд, а периферическую часть – кианит (рисунок 3.8а).

При температурах выше температур начала декарбонатизации в образцах зафиксировано формирование пироп-альмандинового граната и кианита, а также перекристаллизация исходных веществ (рисунок 3.8в). Корунд, кианит и гранат формируют зональные агрегаты округлой формы. Центральная часть таких агрегатов сложена корундом, промежуточная – кианитом и периферическая – гранатом (рисунок 3.8г,е). Также в образцах установлено образование флюидных полостей.

Состав полученного граната соответствует формулам (Fe<sub>2.30</sub>Mg<sub>0.57</sub>Mn<sub>0.11</sub>Ca<sub>0.02</sub>)(Al<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.03</sub>)[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (3,0 ГПа), (Fe<sub>2.29</sub>Mg<sub>0.57</sub>Mn<sub>0.11</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Al<sub>1.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>)[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (6,3 ГПа) и (Fe<sub>2.19</sub>Mg<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.10</sub>Ca<sub>0.04</sub>)(Al<sub>1.89</sub>Si<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.04</sub>Fe<sub>0.03</sub>)[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (7,5 ГПа). С повышением давления до 7,5 ГПа и температуры до 1450 °C в составе граната отмечено увеличение количества формульных единиц кремния до 3,04. Данный факт говорит о вхождении в состав синтезированного граната мэйджоритового компонента на уровне порядка 4 мол. %. Доля пиропового компонента в гранатах повышается с увеличением давления и температуры от 19 мол. % при 3,0 ГПа и 1000 °C до 24 мол. % при 7,5 ГПа и 1450 °C.

Карбонат, сосуществующий с гранатом, по своему составу отвечает магнезиосидериту с железистостью #Fe = 62-71 %. Вариации состава карбоната не показывают зависимости от давления и температуры экспериментов.

N⁰	Р,	Т,	Фаза	nA			Кон	центрац	ии, масс	c. %		
эксп.	ГПа	°C	Фаза	ПА	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> **	Σ
			Ку	2	36(3)	62,8(2)	1,26(5)	-	-	-	-	99
2120/2	2.0	000	Crn	1	0,71	94,59	0,49	-	-	-	-	95,78
2130/2	5,0	900	Coe	2	99 <sub>(3)</sub>	-	0,6(2)	-	-	-	-	100
			Carb	3	-	-	45 <sub>(2)</sub>	1,5(4)	$11_{(2)}$	-	42,0(3)	58,0
			Ку	2	36,0(6)	62 <b>,</b> 0 <sub>(4)</sub>	$1,78_{(4)}$	-	-	-	-	99,7
			Crn	1	-	99,24	1,47	-	-	-	-	100,70
1215/2	3,0	1000	Grt	1	37,42	20,67	35,24	1,58	4,74	0,29	-	99,94
			Coe	1	99,14	-	0,57	-	-	-	-	99,70
			Carb	1	-	-	46,96	1,83	9,39	0,27	42,10	57,90
			Ку	1	37,1	62,62	1,17	-	-	-	-	100,88
2129/2	6,3	1050	Coe	4	98,3 <sub>(3)</sub>	-	$1, 2_{(2)}$	-	-	-	-	99,7
			Carb	7	-	-	43(2)	$1,7_{(3)}$	$12_{(2)}$	-	42,2(9)	57,8
			Ку	5	35,6(3)	61(3)	2,8(2)	-	-	-	-	99,4
			Crn	2	-	94(3)	3,4(3)	-	-	-	-	99,2
2155/2	6,3	1250	Grt	9	37,1 <sub>(3)</sub>	$20,4_{(3)}$	35,9(2)	$1,64_{(8)}$	4,72(7)	0,30(2)	-	100,0
			Coe	2	$100,7_{(4)}$	-	0,66(3)	-	-	-	-	101,3
			Carb	4	-	-	42(3)	1,4(3)	$14_{(3)}$	0,18(3)	42,1(6)	57,9
			Ky	1	35,26	62,09	2,78	-	-	-	-	100,12
21/13/2	75	1150	Crn	1	-	97,84	1,61	-	-	-	-	99,45
2143/2	7,5	1150	Coe	1	99,61	-	1,16	-	-	-	-	100,77
			Carb	2	-	-	45,2(5)	1,65(6)	$11,2_{(2)}$	0,20(0)	41,8(7)	58,19
			Ку	1	35,90	60,67	2,66	-	-	-	-	99,23
2138/2	7,5	1250	Coe	1	97,88	-	1,70	-	-	-	-	99,57
			Carb	5	-	-	$46_{(3)}$	$1,8_{(3)}$	$11_{(3)}$	$0,23_{(4)}$	$41,0_{(3)}$	58,98

Таблица 3.7. Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию

			Ky	1	35,92	57,01	6,75	-	-	-	-	99,68
Ку – киан	нит, Crn	– корун	д, Grt	– гран	нат, Сое –	- коэсит,	Carb – м	агнези	ально-ж	келези	истый кар	бонат.
nA – чи	сло ана	лизов.	В кру	углых	скобках	указана	а величи	ина ст	андартн	ого с	этклонени	я для
последне	го знака	. *Всё ж	келезс	перес	считано н	1a Fe <sup>2+</sup> **	<sup>•</sup> Рассчит	ано из	дефиц	ита су	умм	

57,0(4)

92(2)

-

\_

20,7(4)

-

\_

57,01

5 2

3

7

2

1

1

35,9(2)

-

100,1(2)

39,5(9)

99,38

-

35,92

Ky

Crn

Coe

Carb

Grt

Coe

Carb

1350

1450

7,5

7,5

2142/2

2145/2

6,4(2)

8(2)

0,7(2)

43,8(6)

35,05(9)

1,51

45,08

6,75

-

-

\_

1,7(1)

1,47(7)

1,47

-

-

\_

12,3(8)

6,2(2)

11,92

-

-

\_

0,2(1)

0,44(7)

0,21

-

-

\_

42,1(6)

-

\_

41,32

99,3

99,7

100,8

57,9

103

100,89

58,68

99,68



**Рисунок 3.7.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

MgSd – магнезиосидерит, Сое – коэсит, Ку – кианит, Alm-Prp – пироп-альмандиновый гранат.



Рисунок 3.8. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давление 3,0-7,5 ГПа, диапазон температур 900-1450 °C (№ эксп. 2130/2, 2129/2, 2155/2, 2142/2, 2145/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках. а, б – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита

в, д – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов;

г, е – зональные кианит-гранатовые агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе.

Ку – кианит, Сое – коэсит, Carb – карбонат, Grt – гранат.

#### 3.1.4. Взаимодействие MnCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Экспериментальные исследования взаимодействия MnCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> проведены в интервалах температур 850-1000 °C (3,0 ГПа), 1050-1000 (6,3 ГПа) и 1150-1250 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.8). Составы фаз, полученных в экспериментах, указаны в таблице 3.9. Температуры декарбонатизации в изученной системе установлены как 875±20 °C (3,0 ГПа), 1075±20 °C (6,3 ГПа) и 1200±20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.9).

**Таблица 3.8.** Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию MnCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

№ эксп.	Р, ГПа	T, ℃	t, часов	Ассоциация
2131/2	3.0	850	100	Ky, Crn, Rds, Coe
2130/2	3.0	900	100	Sps, Ky,Crn, Rds
1744/1	3.0	950	60	Sps, Ky, Crn, Rds, Coe
1215/7	3.0	1000	60	Sps, Ky, Rds, Crn, Coe
2129/2	6.3	1050	60	Ky, Rds, Coe
2117/2	6.3	1100	40	Sps, Ky, Crn, Rds, Coe
2143/2	7.5	1150	60	Ky, Rds, Coe
2144/2	7.5	1200	60	Sps, Ky, Rds, Coe

Ку – кианит, Crn – корунд, Rds – родохрозит, Coe – коэсит, Sps – спессартин.

Образцы, полученные в экспериментах при температурах ниже температур декарбонатизации, представляют собой плотные агрегаты перекристаллизованных исходных веществ и новообразованного кианита (рисунок 3.10а, 3.11в). Корунд и кианит формируют характерные округлые зональные агрегаты, центральная часть которых представлена корундом, а краевая – кианитом (рисунок 3.10г).

При температурах выше температур декарбонатизации образцы сложены перекристаллизованными исходными веществами, а также новообразованными гранатом и кианитом (рисунок 3.11a, г). Как и для взаимодействий MgCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, зафиксировано образование специфичных зональных агрегатов, центральные части которых заняты корундом, промежуточные – кианитом и периферические – гранатом (рисунки 3.10б,в, 3.11б).

Составы синтезированных гранатов соответствуют формулам  $Mn_{2,87}Fe_{0,11}Ca_{0,05}Al_{2,05}[Si_{2,95}O_{12}]$  (3,0 ГПа, 900 °C),  $Mn_{2,84}Fe_{0,09}Ca_{0,04}Al_{2,1}[Si_{2,96}O_{12}]$  (3,0 ГПа, 950 °C),  $Mn_{2,88}Fe_{0,11}Ca_{0,04}Al_{1,99}[Si_{2,99}O_{12}]$  (3,0 ГПа, 1000 °C),  $Mn_{2,96}Fe_{0,09}Ca_{0,05}Al_{1,92}[Si_{3,01}O_{12}]$  (6,3 ГПа, 1100 °C),  $Mn_{2,96}Fe_{0,05}Ca_{0,05}Al_{1,94}[Si_{3,02}O_{12}]$  (7,5 ГПа, 1250 °C) (из-за невозможности подсчитать количество трехвалентных катионов по методу (Dropp, 1987) формулы гранатов в данной секции приведены в общем виде). Практически постоянный избыток суммы катионов Mn+Fe+Ca (от 0,03 до 0,10 форм. ед.) можно объяснить вхождением трёхвалентных железа и марганца в октаэдрическую позицию. Также с повышением давления с 3,0 до 7,5 ГПа и температуры с 900 до 1300 °C в гранатах возрастает содержание кремния до 3,02 форм ед. и уменьшается содержание

алюминия до 1,92-1,94 форм. ед, что говорит о вхождении в состав спессартина кремния на октаэдрической позиции.

N⁰	Ρ,	t,	т •С	Фаза	nA	Концентрации, масс, %						
эксп.	ГПа	часов	1, C	Ψasa	IIA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	CaO	CO2**	Σ
				Crn	8	-	99,5 <sub>(6)</sub>	-	0,5(5)	-	-	100,0
2131/2	3.0	100	850	Rds	12	-	-	$2,0_{(4)}$	$58,0_{(6)}$	-	40(3)	100,0
2131/2	5.0	100	0.50	Ky	5	36,1(4)	63,2(5)	-	0,8(3)	-	-	100,1
				Coe	5	<b>99,9</b> (3)	-	-	0,1(3)	-	-	100,0
				Sps	11	35,9(4)	21,1(2)	1,6(0)	41,2(8)	0,6(3)	-	100,5
				Crn	3	-	99,3 <sub>(8)</sub>	-	0,6(3)	-	-	100,1
2130/2	3.0	100	900	Rds	11	-	-	2,0(6)	58,0(8)	-	40(3)	100,0
				Ky	7	36,2(3)	63,8(4)	-	0,6(2)	-	-	100,6
				Coe	4	<b>99,8</b> (7)	-	-	0,9(5)	-	-	100,7
				Sps	10	36,1(6)	21(3)	1,4(2)	41 <sub>(3)</sub>	0,5(2)	-	100,2
				Crn	4	-	98 <b>,</b> 2 <sub>(3)</sub>	-	0,9(3)	-	-	99,1
1743/1	3.0	60	950	Ky	8	36,5(3)	62 <b>,</b> 7 <sub>(3)</sub>	-	1,4(3)	-	-	100,6
				Rds	5	-	-	2,0(5)	57,8(6)	0,3(3)	39,5(8)	100,0
				Coe	3	<b>99,4</b> (2)	-	-	0,9(3)	-	-	100,3
				Sps	3	36,4(2)	20,6(3)	1,6(2)	41,3(6)	0,5(3)	_	100,2
				Rds	3	-	-	1,9(3)	58(3)	0,1(3)	40(3)	100,0
1215/7	3.0	60	1000	Crn	2	-	<b>99,8</b> (3)	-	0,4(3)	-	-	100,1
				Ky	4	36,4(9)	$62, 5_{(4)}$	-	1,1(5)	-	-	100,0
				Coe	2	99,7 <sub>(3)</sub>	-	-	0,7(4)	-	-	100,4
				Ку	2	36,3(9)	62 <b>,</b> 7 <sub>(3)</sub>	-	1,0(7)	-	_	100,0
2129/2	6.3	60	1050	Rds	7	-	-	1,7(5)	58,8(6)	-	39,2(4)	100,0
				Coe	5	100,0(4)	-	-	-	-	-	100,5
				Sps	3	36,1(3)	20(3)	1,3(3)	41,9(4)	0,5(3)	_	100,4
				Ky	7	36,0(5)	63,4(8)	-	0,8(3)	-	-	100,2
2117/2	6.3	40	1100	Crn	3	-	100,0(7)	-	0,4(3)	-	-	100,3
				Rds	8	-	0,5(2)	1,9(3)	58,2(7)	-	39,8(6)	100,0
				Coe	6	<b>99,8</b> <sub>(4)</sub>	-	-	0,8(3)	-	-	100,6
				Ку	3	36(3)	63,7 <sub>(2)</sub>	-	0,7(3)	-	-	100,0
2143/2	7.5	60	1150	Rds	5	-	-	1,9(3)	57,8(5)	-	40,2(6)	100,0
				Coe	3	99,9 <sub>(6)</sub>	-	-	-	-	-	100,3
				Sps	6	36,6(2)	21(3)	1,0(9)	41,7(4)	0,5(3)	-	100,8
2144/2	75	40	1200	Ky	3	<b>36,1</b> <sub>(3)</sub>	63 <b>,</b> 2 <sub>(3)</sub>	-	0,8(3)	-	-	100,1
∠144/Z	1.5	40	1200	Rds	7	-	-	2,0(3)	58,1(3)	-	39,9(5)	100,0
				Coe	3	<b>99,9</b> (3)	-	-	-	-	-	99,9

**Таблица 3.9.** Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию MnCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Ку – кианит, Crn – корунд, Sps – спессартин, Coe – коэсит, Rds – родохрозит. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на Fe<sup>2+</sup> \*\*Рассчитано из дефицита сумм



**Рисунок 3.9.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе MnCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Rds – родохрозит, Сое – коэсит, Ку – кианит, Sps – спессартин.

Карбонат из экспериментов, в которых установлено образование граната, представляет собой родохрозит с примесями железа до 0,03 форм. ед. Fe.



Рисунок 3.10. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система MnCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давление 3,0-6,3 ГПа, диапазон температур 950-1050 °С (№ эксп. 1744/1, 1215/7, 2129/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента;

б, в – зональные кианит-спессартиновые агрегаты в коэсит-родохрозитовом матриксе;

г – поликристаллический агрегат родохрозита, кианита и коэсита.

Ку – кианит, Сое – коэсит, Rds – родохрозит, Grt – спессартиновый гранат.

59



Рисунок 3.11. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система MnCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давление 6,3-7,5 ГПа, диапазон температур 1100-1250 °С (№ эксп. 2117/2, 2143/2, 2156/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а, в – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов;

б – зональные кианит-спессартиновые агрегаты в коэсит-родохрозитовом матриксе;

г – изометричные кристаллы граната в кианит-коэсит-родохрозитовом агрегате.

Ку – кианит, Сое – коэсит, Rds – родохрозит, Grt – спессартиновый гранат.

### 3.1.5. Взаимодействие CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Экспериментальные исследования взаимодействия CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> проведены при давлениях 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа в диапазоне температур 1250-1550 °C (таблица 3.10). Составы полученных фаз показаны в таблице 3.11. Установить точные температуры декарбонатизации в данной системе не удалось (рисунок 3.12).

60

№ эксп.	Р, ГПа	T, °C	t, ч.	Ассоциация
1742/1	3,0	1250	40	Coe, Crn, Cal, Coe
1795/1	3,0	1350	30	Coe, Cal, Ky
2123/2	6,3	1550	5	Coe, Arg, Ky, Grs
2157/2	7,5	1550	0,25	Coe, Arg, Crn, Ky, Grs

Таблица 3.10. Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Crn – корунд, Сое – коэсит, Ку – кианит, Arg – арагонит, Cal – кальцит, Grs – гроссуляр.

Образцы из экспериментов, проведённых при температурах ниже температур декарбонатизации представляют собой агрегаты перекристаллизованных исходных веществ и новообразованного кианита (рисунок 3.13а,б).

При температурах, превышающих температуры декарбонатизации, установлено формирование граната и кианита, а также перекристаллизация исходных веществ. Корунд, кианит и гранат образуют зональные агрегаты округлой формы (рисунок 3.13г). Коэсит формирует идиоморфные удлинённые кристаллы, заключенные в кианит-карбонатном матриксе (рисунок 3.13в).

Гранат, полученный в экспериментах, отвечает по своему составу гроссуляру с незначительными (не более 0,03-0,07 форм. ед. суммарно) примесями магния, железа и марганца. Полученный карбонат соответствует чистым кальциту (эксперименты при 3,0 ГПа) либо арагониту (эксперименты при 6,3 и 7,5 ГПа).

No progra	р гпа	T °C	t waaan	в Фаза		Фара	Фаза	Фаза	Фара	Фара	Фара				К	онцентра	ции, масс	,%		
л⊻ эксп,	r, 1 11a	1, °C	і, часов	Фаза	IIA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Total							
			40	Coe	5	100,6(2)	-	-	-	-	0,2(1)	-	100,7							
1742/1	2	1250		Crn	1	8,36	90,77	-	-	-	0,18	0	99,32							
1/42/1	5	1230	40	Cal	13	-	-	-	0,27(4)	-	56,1(6)	43,7(5)	56,3							
				Ку	5	35(3)	65(3)	-	-	-	0,24(7)	-	100,4							
				Coe	3	99,6 <sub>(6)</sub>	-	-	-	-	0,5(4)	-	99,7							
1795/1	3	1350	30	Cal	8	-	-	-	0,2(0)	-	55(2)	45(2)	55							
				Ку	3	37(2)	63(1)	-	-	-	0,4(2)	-	100,1							
				Coe	2	100,4(2)	-	-	-	-	0,20(1)	-	100,6							
2122/2	63	1550	5	Arg	4	-	-	-	-	-	56,1(4)	43,9(4)	56,1							
2123/2	0,5	1550	5	Ky	2	36(2)	64(2)	-	-	-	0,14(1)	-	100,03							
_				Grt	4	41,2(4)	23,5(1)	-	1,1(1)	0,30(0)	33 <b>,</b> 9 <sub>(3)</sub>	-	99,9							
				Coe	5	100,6(3)	-	-	-	-	-	-	100,6							
				Arg	7	-	-	-	-	-	55,4(7)	44,6(5)	55,4							
2157/2	7,5	1550	0,25	Crn	3	-	99,8 <sub>(6)</sub>	-	-	-	0,4(2)	-	100,2							
				Ку	1	25,05	75,3	-	-	-	0,52	-	100,87							
				Grt	7	$40,0_{(4)}$	22,6(2)	0,2(0)	$0,7_{(1)}$	-	36,9(2)	-	100,3							

Таблица 3.11. Усреднённые химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Ку – кианит, Crn – корунд, Grt - гранат, Coe – коэсит, Arg – арагонит, Cal - кальцит. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на Fe<sup>2+</sup> \*\*Рассчитано из дефицита сумм



**Рисунок 3.12.** Р,Т-диаграмма с предположительным положением кривой реакции декарбонатизации в системе CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Cal – кальцит, Arg - арагонит, Coe – коэсит, Ky – кианит, Grs – гроссуляр.



Рисунок 3.13. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давление 3,0-7,5 ГПа, диапазон температур 1250-1550 °C (№ эксп.1742/1, 1795/1, 2123/2, 2157/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента;

б – агрегат кальцита, коэсита и кианита;

в – изометричные кристаллы граната и удлинённые кристаллы коэсита в кианит-арагонитовом матриксе;

г – зональные корунд-кианит-гранатовые агрегаты в арагонитовом матриксе.

Ку – кианит, Сое – коэсит, Grt – гроссуляровый гранат, Arg – арагонит, Cal – кальцит.

### 3.1.6. Взаимодействие CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

В системе CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> экспериментальные исследования проведены в диапазонах температур 1050-1150 °C (3,0 ГПа), 1150-1450 °C (6,3 ГПа) и 1450-1550 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.12). Составы полученных фаз приведены в таблице 3.13. Продемонстрировано, что

64

температуры начала декарбонатизации в данной системе составляют 1100±20 °C при 3,0 ГПа, 1300±20 °C при 6,3 ГПа и 1500±20 °C при 7,5 ГПа (рисунок 3.14).

№ эксп.	Р, ГПа	T, ℃	t, часов	Ассоциация
1743/1	3.0	1050	60	Ky, Carb, Coe, Crn
2122/2	3.0	1150	60	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn
2160/2	6.3	1200	40	Ky, Carb, Coe, Crn
2155/2	6.3	1250	40	Ky, Carb, Coe, Crn
2128/2	6.3	1350	20	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn
2120/2	6.3	1450	10	Grt, Ky, Carb, Coe
2161/2	7.5	1450	10	Ky, Carb, Coe, Crn
2157/2	7.5	1550	0,25	Grt, Coe, Crn, Ky, Dol

Таблица 3.12. Фазовый состав образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ку – кианит, Carb – магнезиально-кальциевый карбонат, Coe – коэсит, Crn – корунд, Grt – гроссуляр-пироповый гранат.

Образцы из экспериментов по взаимодействию MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах ниже температур декарбонатизации представлены плотными агрегатам перекристаллизованных исходных веществ и новообразованного кианита (рисунок 3.15г). Как и для описанных выше систем, корунд и кианит формируют зональные агрегаты округлой формы (рисунок 3.15а).

При температурах выше температур декарбонатизации установлено образование гроссуляр-пиропового граната (рисунок 3.15е). Гранат формирует периферическую зону в округлых корунд-кианит-гранатовых агрегатах, находящихся в коэсит-карбонатном матриксе (рисунок 3.15б,в,д). По всему объёму образцов зафиксировано большое количество флюидных полостей (рисунок 3.15д,е).

Состав гранатов, синтезированных в экспериментах, соответствует гроссуляр-пиропу:  $(Mg_{2,24}Ca_{0,79})(Al_{1,98})[SiO_4]_3$  (3,0 ГПа, 1150 °C),  $(Mg_{2,34}Ca_{0,68})(Al_{1,97}Si_{0.01}Mg_{0.01})[SiO_4]_3$  (6,3 ГПа, 1350 °C),  $(Mg_{2,34}Ca_{0,69})(Al_{1,92}Si_{0.03}Mg_{0.03})[SiO_4]_3$  (6,3 ГПа, 1450 °C) и  $(Mg_{2,52}Ca_{0,49})(Al_{1,92}Si_{0.03}Mg_{0.03})[SiO_4]_3$  (7,5 ГПа, 1550 °C). Количество формульных единиц кремния возрастают с повышением давления и температуры, что говорит о вхождении в состав граната мэйджоритового компонента в объёме до 3 мол. %. Магнезиальность граната #Mg =  $Mg/(Mg+Ca)_{MOЛ}$ . повышается с увеличением температуры и давления от 74 % при 3,0 ГПа и 1150 °C до 84 % при 7,5 ГПа и 1550 °C.

**Таблица 3.13.** Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

<b>.</b>	р гн	тос	æ			Конц	ентраци	и, масс.	%			
л⁰ эксп.	P, I 11a	1, °C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	<b>CO</b> <sub>2</sub> *	Σ		
			Ку	7	36,0(3)	64,2 <sub>(6)</sub>	-	-	-	100,2		
1742/1	2.0	1050	Crn	2	-	100,3(2)	-	-	-	100,3		
1/43/1	5.0	1050	Coe	2	100,1(6)	-	-	-	-	100,1		
			Dol	6	-	-	21,6(8)	29,8(4)	48,6(9)	100,0		
			Grt	9	43,3(3)	24,2(3)	21,6(4)	10,7(8)	-	99,7		
2122/2	3.0	1150	Ку	5	33(2)	67(2)	-	-	-	100,1		
	5.0	1150	Coe	1	99,78	-	-	-	-	99,78		
			Dol	14	-	-	18(3)	34(3)	47,7(5)	100,0		
			Ку	3	36,2(3)	63,8(7)	-	-	-	100,1		
2160/2	63	1200	Coe	2	100,9(1)	-	-	-	-	100,9		
2100/2	0.5	1200	Crn	1	-	99,3	-	-	-	99,3		
			Dol	4	-	-	25,3(5)	24,9(5)	49,8(4)	100,0		
			Ку	2	35,3(6)	64,8(5)	-	-	-	100,1		
2155/2	62	1250	Coe	1	100,8	-	-	-	-	100,8		
2155/2	0.3		Crn	1	-	99,8	-	-	-	99,8		
			Dol	3	-	-	$20,7_{(8)}$	30,4(9)	48,9(3)	100,0		
		1350	Grt	3	43,3(3)	24,3(3)	22,8(3)	9,1(3)	-	99,5		
2120/2	62		1350	1350	Ky	2	36,7(3)	62,5 <sub>(2)</sub>	-	-	-	99,1
2120/2	0.5				Coe	3	100,0(5)	-	-	-	-	100,0
			Dol	2	-	-	26,2(6)	24,6(0)	49,0(4)	100,0		
			Grt	6	44,1(3)	22,9 <sub>(3)</sub>	$23,2_{(2)}$	9,3(4)	-	100,6		
2120/2	63	1450	Coe	4	100,1(2)	-	-	-	-	100,1		
2120/2	0.5	1450	Ку	3	34,1(4)	66,2(4)	-	-	-	100,3		
			Dol	5	-	-	16,3(8)	38,7 <sub>(7)</sub>	45,0(3)	100,0		
			Ку	2	36,5(5)	63,6(4)	-	-	-	100,1		
2161/2	75	1450	Coe	3	100,8(5)	-	-	-	-	100,8		
2161/2	1.5	1430	Crn	1	-	100,1	-	-	-	100,1		
			Dol	2	-	-	25,2(4)	25,6(0)	49,2(3)	100,0		
			Grt	7	42,1(3)	23 <b>,</b> 5 <sub>(3)</sub>	$21,5_{(2)}$	11,5(5)	-	99,5		
			Coe	4	100,1(3)	-	-	-	-	100,1		
2157/2	7.5	1550	Crn	3	-	<b>99,6</b> <sub>(4)</sub>	-	-	-	99,6		
			Ку	5	33,7(2)	66,5 <sub>(0)</sub>	-	-	-	100,2		
			Dol	3	-	-	19,8(3)	31,7(2)	48,5(5)	100,0		

Ку – кианит, Crn – корунд, Grt – гранат, Coe – коэсит, Carb – карбонат. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Рассчитано из дефицита сумм



**Рисунок 3.14.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Dol – доломит, Carb – магнезиально-кальциевый карбонат, Coe – коэсит, Ky – кианит, Prp-Grs – пироп-гроссуляровый гранат.

Кальциевый номер карбоната #Ca = Ca/(Ca+Mg)<sub>мол.</sub> уменьшается с ростом давления и температуры от 87 % при 3,0 ГПа, 1150 °C до 83 % при 7,5 ГПа, 1550 °C.



Рисунок 3.15. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, давления 3,0, 6,3 и 7,5 ГПа, диапазон температур 1050-1550 °C (№ эксп.1743/1, 2122/2, 2155/2, 2120/2, 2157/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках. а – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита; б, в – зональные кианит-гранатовые агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе; г, е – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов; д – флюидная полость в поликристаллическом агрегате карбоната, коэсита, кианита и граната. Carb – магнезиально-кальциевый карбонат, Grt – гроссуляр-пироповый гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Crn – корунд, Fluid – флюидная полость.

#### 3.1.7. Взаимодействие CaMg0.5Fe0.5(CO3)2-Al2O3-SiO2

Эксперименты по взаимодействию  $CaMg_{0.5}Fe_{0.5}(CO_3)_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> проведены в интервалах температур 950-1050 °C (3,0 ГПа), 1100-1400 °C (6,3 Гпа) и 1150-1450 °C (7,5 Гпа) (таблица 3.14.). Составы перекристаллизованных и новообразованных фаз приведены в таблице 3.15. Температуры декарбонатизации в данной системе составляют 1000±20 °C (3,0 ГПа), 1250±20 °C (6,3 ГПа) и 1400±20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.16).

**Таблица 3.14.** Параметры и краткие результаты экспериментов по взаимодействию CaMg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

№ эксп.	Р, ГПа	T, °C	t, часов	Ассоциация
1744/1	3.0	950	60	Ky, Carb, Coe, Crn
1738/1	3.0	1050	60	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn
2117/2	6.3	1100	40	Ky, Carb, Coe, Crn
2119/2	6.3	1200	40	Ky, Carb, Coe, Crn
2115/2	6.3	1300	20	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn
2113/2	6.3	1400	10	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn
2137/2	7.5	1150	60	Ky, Carb, Coe, Crn
2135/2	7.5	1250	40	Ky, Carb, Coe, Crn
2141/2	7.5	1350	10	Ky, Carb, Coe, Crn
2145/2	7.5	1450	10	Grt, Ky, Carb, Coe, Crn

Ку – кианит, Carb - карбонат, Сое – коэсит, Сrn – корунд, Grt – гранат.

Образцы, полученные В экспериментах при температурах ниже температур декарбонатизации, представляют собой плотные поликристаллические агрегаты перекристаллизованных исходных веществ и новообразованного кианита. Кианит и корунд образуют округлые агрегаты, в центрах которых находится корунд, а в краевых частях – кианит (рисунки 3.17а, 3.18б).

При температурах выше температур начала декарбонатизации зафиксировано формирование граната и кианита, а также перекристаллизация исходных реагентов (рисунки 3.176,г, 3.18в). При давлениях 3,0 и 6,3 ГПа корунд, кианит и гранат формируют округлые зональные агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе, аналогичные таковым из описанных выше систем (рисунки 3.17в, 3.18а). При давлении 7,5 ГПа гранат образует изометричные кристаллы размером до 30 мкм, заключенные в преимущественно карбонатной матрице (рисунки 3.18г). По всему объёму образцов равномерно распределены крупные флюидные полости (рисунки 3.17г, 3.18а,в,г).

	Полученные	В	экспериме	нтах	гранат	ы и	меют	фор	мулы
(Fe <sub>1</sub>	,29Mg0,94Ca0,78Mn0,03)(A	Al <sub>1,96</sub> F	$e_{0.04})[SiO_4]_3$	при	3,0	ГПа,		1050	°C,
(Fe <sub>1</sub>	$_{,05}Mg_{1,15}Ca_{0,80}Mn_{0,04})$	Al <sub>1,95</sub> F	e <sub>0.05</sub> )[SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	при	6,3	ГПа	И	1300	°C,
(Fe <sub>1</sub>	$_{,16}Mg_{1,14}Ca_{0,70}Mn_{0,04})$	Al <sub>1,92</sub> F	e <sub>0.08</sub> )[SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	при	6,3	ГПа,	1400	°C	И
(Fe <sub>1</sub>	,27Mg1,03Ca0,70Mn0,04)(A	Al <sub>1,95</sub> F	e <sub>0.05</sub> )[SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	при	7,5	ГПа	И	1450	°C.

**Таблица 3.15.** Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию CaMg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным энергодисперсионной спектроскопии.

N	р гн	тос	æ		Концентрации, масс.%							
№ ЭКСП.	P, I 11a	1,°C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			Ку	4	34(3)	66,1(4)	0,6(3)	-	-	-	-	100,50
1744/1	050	2.0	Crn	1	5,52	94,32	0,55	0	0	0,17	0	100.56
1/44/1	930	5,0	Carb	15	-	-	11,6(8)	-	14,3(6)	28,6(6)	45,1(9)	54,90
			Coe	10	99 <sub>(3)</sub>	-	-	-	-	-	-	100,0
			Ку	2	34,5(4)	64(3)	0,9(3)	-	-	-	-	99,30
			Crn	2	-	99,5 <sub>(3)</sub>	0,8(3)	-	-	-	-	100,30
1738/1	1050	3,0	Carb	9	-	-	15(2)	0,4(3)	$12, 8_{(4)}$	28(2)	43,9(7)	56,10
			Grt	5	39 <b>,</b> 3 <sub>(3)</sub>	21,8(3)	21,7(5)	0,5(0)	7,3(5)	9,0(3)	-	100,50
			Coe	1	100,93	0	0,26	0	0	0	0	101,19
			Ку	4	35,8(8)	63,6(7)	0,5(3)	-	-	-	-	100,00
2117/2	1100	6,3	Crn	1	-	99,67	0,75	-	-	-	-	100,42
211//2	1100		Carb	7	-	-	$13,4_{(4)}$	$0,5_{(0)}$	9,6(3)	32,6(4)	$44,0_{(4)}$	56,00
			Coe	1	99,18	-	0,21	-	-	-	-	99,39
		6,3	Ку	5	35.6(3)	64.1(9)	1.0(0)	-	-	-	-	100.30
2110/2	1200		Crn	1	-	99,2	0,9	-	-	-	-	100,10
2119/2	1200		Carb	6	-	-	$17.8_{(9)}$	$0.6_{(1)}$	$10_{(1)}$	$28_{(1)}$	45(1)	100.00
			Coe	1	99,67	-	0,23	-	-	-	-	99,90
			Grt	16	<b>39,9</b> <sub>(4)</sub>	22,0(5)	18(3)	0,6(3)	10,3(9)	9 <sub>(3)</sub>	-	100,20
			Carb	3	-	-	4,9(3)	-	8,4(2)	$40,2_{(3)}$	46,3(3)	53,70
2115/2	1300	6,3	Ky	3	35,5(7)	64 <sub>(3)</sub>	$1.0_{(3)}$	-	-	-	-	100,30
			Crn	1	0	99.78	0.85	0	0	0	0	100.63
			Coe	1	99,42	-	0,31	-	-	-	-	99,73
			Carb	6	-	-	8(2)	0,3(0)	7,2(8)	39(2)	45,3(6)	54,70
			Ку	3	36(3)	62(3)	2,0(2)	-	-	-	-	99,80
2113/2	1400	6,3	Crn	3	-	98 <sub>(3)</sub>	1,5(7)	-	-	-	-	99,50
			Grt	6	39,4(5)	21,4(5)	20(3)	0,7(0)	10,1(3)	9 <sub>(3)</sub>	-	99,70
			Coe	4	99,4 <sub>(3)</sub>	-	0,3(3)	-	_	-	-	99,80

### Таблица 3.15 (продолжение)

	р гн	тос	A	NI			I	Концентра	ции, масс.	/0		
л⁰ эксп.	P, 1 11a	1, °C	Фаза	Ina	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			Ку	6	36,5(4)	62,9(4)	0,7(2)	-	-	-	-	100,20
2127/2	1150	75	Carb	6	-	-	19 <sub>(3)</sub>	0,5(3)	11(3)	26(2)	43,4(8)	56,60
2137/2	1150	7,5	Crn	1	98,25	-	1,62	-	-	-	-	99,87
			Coe	1	99,72	-	0,35	-	-	-	-	100,07
			Ky	1	36.11	62.43	0.59	0	0	0.45	0	99.58
2125/2	1250	7,5	Carb	8	-	0,2(0)	15(2)	0,5(3)	12(2)	28(3)	44,9(8)	55,10
2133/2	1230		Coe	3	<b>99</b> ,7 <sub>(9)</sub>	-	-	-	-	-	-	100,30
			Crn	1	-	98,73	0,86	-	-	-	-	99,59
			Ky	3	36,1(2)	60,9(5)	1,7(2)	-	-	-	-	98,80
21/1/2	1350	75	Crn	3	-	98,5 <sub>(2)</sub>	1,4(5)	-	-	-	-	99,90
2141/2	1550	1,5	Carb	8	-	-	17(3)	0,5(3)	11,2(6)	$26,1_{(8)}$	45,3(9)	54,70
			Coe	3	<b>99,1</b> <sub>(4)</sub>	-	-	-	-	-	-	99,40
			Ky	1	99.56	35.26	62.45	1.65	0	0	0.21	0
2145/2			Carb	9	-	-	13,5(4)	0,5(3)	13,0(6)	28(3)	44,6(6)	55,50
	1450	7,5	Grt	4	39,5(4)	21,7 <sub>(3)</sub>	20,8(5)	$0,7_{(0)}$	9,1(7)	8,6(5)	-	100,40
			Coe	1	100.38	0	0.24	0	0	0	0	100.62
			Crn	1	-	98,55	1,52	-	-	-	-	100,07

Ку – кианит, Crn – корунд, Grt – гранат, Coe – коэсит, Carb – карбонат. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на двухвалентное. \*\*Рассчитано из дефицита сумм



**Рисунок 3.16.** Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе CaMg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Ank – анкерит, Carb – карбонат, Coe – коэсит, Ky – кианит, Prp-Grs-Alm – пироп-гроссуляральмандиновый гранат.

Карбонаты из экспериментов, в которых установлено формирование граната, имеют формулы Ca<sub>0,49</sub>Mg<sub>0,31</sub>Fe<sub>0,21</sub>Mn<sub>0,01</sub>CO<sub>3</sub> (3,0 ГПа, 1050 °C), Ca<sub>0,72</sub>Mg<sub>0,21</sub>Fe<sub>0,8</sub>CO<sub>3</sub> (6,3 ГПа, 1300 °C), Ca<sub>0,69</sub>Mg<sub>0,18</sub>Fe<sub>0,11</sub>CO<sub>3</sub> (6,3 ГПа, 1400 °C) и Ca<sub>0,50</sub>Mg<sub>0,32</sub>Fe<sub>0,19</sub>CO<sub>3</sub> (7,5 ГПа, 1450 °C). Кальциевый номер карбоната уменьшается с повышением давления и температуры.


Рисунок 3.17. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система CaMg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, давления 3,0 и 6,3 ГПа, диапазон температур 950-1400 °С (№ эксп. 1744/1, 1738/1, 2113/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита;

а, г – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов;

в – зональные кианит-гранатовые агрегаты в коэсит-карбонатном матриксе;

Carb – карбонат, Grt – гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Crn – корунд.



Рисунок 3.18. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система CaMg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, давление 7,5 ГПа, диапазон температур 1400-1450 °С (№ эксп. 2113/2, 2137/2, 2145/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а – зональные кианит-гранатовые агрегаты и крупные флюидные полости в коэсит-карбонатном матриксе;

б – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита;

в – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента;

г – изометричные кристаллы граната и флюидные полости в кианит-коэсит-карбонатном матриксе;

Carb – карбонат, Grt –гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Crn – корунд, Fluid – флюидные полости.

### 3.1.8. Взаимодействие (Mg,Fe,Ca,Mn)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI)

Эксперименты по взаимодействию (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) проведены в диапазонах температур1050-1150 °C (3,0 ГПа), 1100-1400 °C (6,3 ГПа) и 1150-1450 °C (7,5 ГПа) (таблица 3.16). Составы полученных фаз указаны в таблице 3.17. Температуры начала

декарбонатизации в данной системе установлены как 1100±20 °C при 3,0 ГПа, 1150±20 °C при 6,3 ГПа и 1400±20 °C при 7,5 ГПа (рисунок 3.19).

№ эксп.	Р, ГПа	T, ℃	t, часов	Ассоциация
1738/1	3.0	1050	60	Ky, Crn, Carb, Coe
2122/2	3.0	1150	60	Grt, Ky, Carb, Coe
2117/2	6.3	1100	40	Ky, Carb, Coe
2119/2	6.3	1200	40	Ky, Crn, Grt, Coe
2115/2	6.3	1300	20	Grt, Ky, Crn, Carb
2113/2	6.3	1400	10	Grt, Crn, Coe, Carb
2137/2	7.5	1150	60	Ky, Coe, Carb
2138/2	7.5	1250	40	Ky, Coe, Carb
2142/2	7.5	1350	20	Ky, Crn, Coe, Carb
2144/2	7.5	1450	10	Grt, Carb, Ky, Coe

**Таблица 3.16**. Краткие результаты и параметры экспериментов по взаимодействию (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI)

Crn – корунд, Carb – карбонат, Сое – коэсит, Ку – кианит, Grt – гранат.

Образцы, полученные при температурах выше температур начала декарбонатизации, представлены плотными поликристаллическими агрегатами кианита и перекристаллизованных исходных реагентов (рисунок 3.20в). Кианит и корунд, как и во всех описанных выше системах, образуют зональные агрегаты (рисунок 3.21в).

При температурах, превышающих температуры начала декарбонатизации в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) установлены перекристаллизация исходных веществ и формирование граната и кианита (рисунок 3.21а). Отмечено образование характерных зональных корунд-кианит-гранатовых агрегатов, а также крупных (до 100 мкм) флюидных полостей (рисунки 3.20а,б,г и 3.216,г).

Синтезированные в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) гранаты отвечают составам Mg<sub>1,23-1,60</sub>Fe<sub>0,93-1,35</sub>Ca<sub>0,42-0,49</sub>Mn<sub>0,04-0,07</sub>Al<sub>1,93-1,96</sub>Si<sub>0-0,01</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (3,0)ГПа. 1150 °C), Mg1,29-1,52Fe0,89-1,17Ca0,53-0,59Mn0,05-0,07Al1,96-1,97[SiO4]3 (6.3 ГПа, 1200 °C),  $Mg_{1,76\text{--}1,87}Fe_{0,65\text{--}0,86}Ca_{0,41\text{--}0,51}Mn_{0,05\text{--}0,08}Al_{1,93\text{--}1,94}Si_{0\text{--}0,01}[SiO_4]_3$ (6,3 ГПа, 1300 °C), (6.3  $(Mg_{2,00}Fe_{0,69}Ca_{0,29}Mn_{0,04})(Al_{1,92}Si_{0,03}Mg_{0,03}Fe_{0,02})[SiO_4]_3$ ГПа, 1400 °C),  $(Mg_{1,32}Fe_{1,19}Ca_{0,42}Mn_{0,07})(Al_{1,96}Si_{0,02}Mg_{0,02}Fe_{0,02})[SiO_4]_3$  (7,5  $\Gamma\Pi a$ , 1450 °C). Доля кремния возрастает с увеличением температуры и давления от 3,00 форм. ед. до 3,02-3,03 форм. ед., что говорит о вхождении в состав граната мэйджоритового компонента на уровне порядка 2-3 мол. %.

Перекристаллизованные карбонаты во всех экспериментах имеют составы от ферромагнезита и магнезиосидерита до железистого доломита. Данное явление можно объяснить неполной гомогенизацией исходной карбонатной смеси.

Таблица 3.17. Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Name	P,	тос	Фала				Ко	нцентраци	и, масс, %			
л⁰ эксп,	ГПа	1, °C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			MgSd	2	-	-	41,2(5)	0,7(1)	$14, 4_{(9)}$	0,5(1)	43(1)	47,0
1738/1	3,0	1050	Mgs	1	-	-	0,8	-	48,1	0,7	50,4	100,0
			Coe	2	98,5(7)	-	1,2(8)	-	-	-	-	99,7
			Grt	10	39,5-40,6	21,5-22,6	15,1-21,3	0,6-1,1	10,8-14,4	5,1-6,2	-	99,3-99,5
			Ку	5	36,1	58,5	2,6	-	1,2	1,0	-	99,4
2122/2	2.0	1150	MgSd	5	-	-	41(2)	0,7(1)	16(1)	0,5(3)	42,7(7)	57,3
	5,0	1150	FeMgs	8	-	-	6,7-19,8	0,0-0,8	26,7-38,8	3,2-6,5	46,2-51,3	48,7-53,8
			Dol	3	-	-	8,4	0,7	19,0	25,4	46,5	100,0
			Coe	5	<b>99,6</b> (3)	-	-	-	-	-	-	99,6
			Ку	5	36(1)	64(1)	0,4(2)	-	-	-	-	99,9
2117/2	6,3	1100	MgSd	7	-	1,0	37,1	0,7	15,0	2,2	44,0	100,0
			Coe	2	99,6 <sub>(6)</sub>	-	-	-	-	-	-	99,6
			Grt	5	39,7-40,4	22,1-22,6	14,4-18,6	0,8-1,1	11,4-13,7	6,6-7,4	-	99,4
			Ку	3	36,4(5)	62,5 <sub>(2)</sub>	0,9(0)	-	-	-	-	99,8
2110/2	62	1200	FeMgs	3	-	-	19,9(6)	0,8(1)	26,7(3)	5,9(3)	46,7(3)	53,3
2119/2	0,5	1200	MgSd	4	-	-	$42,7_{(0)}$	$0,7_{(0)}$	$13,4_{(2)}$	$1, 1_{(3)}$	$42,1_{(3)}$	57,9
			Coe	2	<b>99,6</b> (1)	-	-	-	-	-	-	99.6
			Crn	4	-	98,5	0,7	-	-	-	-	99,2
			Grt	9	40,9-41,1	22,4-22,5	10,7-14,0	0,8-1,3	16,0-17,1	5,2-6,5	-	99,3-99,4
2115/2	62	1200	Ку	5	36,4(6)	62,5(7)	0,9(2)	-	-	-	-	99,8
2115/2	0,3	1300	FeMgs	2	-	-	11,8(5)	0,8(1)	33(1)	7,3(5)	47(1)	53,0
			Crn	1	0,0	98,5	0,7	-	-	-	-	99,2

Таблица 3.17. (продолжение)

Nama	P,	тес	<b>A</b>	Фаза пл					/o			
л⁰ эксп,	ГПа	1, °C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			Grt	10	41,9(1)	22,6(2)	12,2(5)	0,6(1)	18,6(3)	3,7(5)	-	99,7
2112/2	63	1400	FeMgs	4	-	-	9,3(4)	-	36,4(3)	3,8(0)	50,2(7)	49,8
2115/2	0,5	1400	Crn	6	-	98,5(1)	0,7(4)	-	-	-	-	99,2
			Coe	3	99,6(2)	-	-	-	-	-	-	99,6
			Ку	1	36,0(4)	62,4(4)	0,9(2)	-	-	-	-	99,2
			Arg	1	-	-	-	-	-	55,3	44,7	55,3
2137/2	7,5	1150	FeMgs	5	-	-	19,1(8)	0,8(0)	$27,1_{(8)}$	6 <b>,</b> 5 <sub>(3)</sub>	46,6(3)	53,4
			MgSd	1	-	-	39,4	0,7	16,0	0,5	43,4	100,0
			Coe	2	<b>99,5</b> (2)	-	-	-	-	-	-	99,5
			Ку	5	36,9(4)	61,3(4)	1,8(2)	_	_	-	-	100,0
2122/2	7.5	1050	MgSd	3	-	-	41(2)	$0,7_{(0)}$	15(1)	0,5(3)	43,2(7)	56,8
2138/2	7,5	1250	FeMgs	1	-	-	17,4	0,7	28,6	7,1	46,2	100,0
			Coe	2	98,5 <sub>(8)</sub>	-	$1,2_{(8)}$	-	-	-	-	99,7
			Ky	2	35,7(8)	63(1)	0,9(3)	_	_	_	_	99,7
01 (0 T		1050	FeMgs	5	-	-	$20,8_{(3)}$	$0,8_{(0)}$	$25,3_{(4)}$	$6,0_{(3)}$	$47,1_{(4)}$	52,9
2142-1	7,5	1350	Crn	1	-	98,5	0,7	-	-	-	-	99,2
			Coe	1	99,6	-	-	-	-	-	-	99,6
			Grt	4	40.0(3)	22.2(4)	19.56	1.1(1)	11.9(5)	5.2(0)	-	99.9
			Ky	1	35.3	62,6	1.7	-	-	-	-	99.6
2144-I	7,5	1450	FeMgs	1		- ,-	19.2	0.8	27.3	6.0	46.7	53.3
			Coe	1	99,6	-	-	-	-	_	_	99,6

Ку – кианит, Crn – корунд, Grt – гранат, Coe – коэсит, FeMgs – ферромагнезит, MgSd – магнезиосидерит, Arg - арагонит. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на двухвалентное. \*\*Рассчитано из дефицита сумм



Рисунок 3.19. Р.Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI).

Carb – карбонат, Сое – коэсит, Ку – кианит, Grt – гранат.



Рисунок 3.12. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI), давления 3,0 и 6,3 ГПа, диапазон температур 1150-1300 °C (№ эксп. 2122/2, 2117/2, 2115/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а, б, г – зональные кианит-гранатовые агрегаты и крупные флюидные полости в коэсит-карбонатном матриксе;

в – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита.

Carb – карбонат, Grt –гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит.



Рисунок 3.13. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI), давления 6,3 и 7,5 ГПа, диапазон температур 1400-1450 °C (№ эксп. 2113/2, 2142/2, 2144/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента;

б, г – зональные кианит-гранатовые агрегаты и крупные флюидные полости в коэсит-карбонатном матриксе;

в – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита;

Carb – карбонат, Grt –гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Fluid – флюидные полости.

## 3.1.9. Взаимодействие (Mg,Fe,Ca,Mn)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII)

Экспериментальные исследования в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII) проведены в температурных интервалах 1050-1150 °C при 3,0 ГПа, 1100-1400 °C при 6,3 ГПа и 1250-1450 °C при 7,5 Гпа (таблица 3.18). Составы перекристаллизованных и новообразованных фаз приведены в таблице 3.19. Температуры начала декарбонатизации в данной системе составляют 1100±20 °C (3,0 ГПа), 1250±20 °C (6,3 ГПа) и 1300±20 °C (7,5 ГПа) (рисунок 22).

№ эксп.	Р, ГПа	Т, °С	t, часов	Ассоциация
1738-II	3.0	1050	60	Crn, Carb, Coe
2122-II	3.0	1150	60	Grt, Ky, Coe, Carb
2117-II	6.3	1100	40	Ky, Coe, Carb
2119-II	6.3	1200	40	Ky, Coe, Carb
2115-II	6.3	1300	20	Grt, Ky, Carb, Coe
2113-II	6.3	1400	10	Grt, Ky, Crn, Coe, Carb
2135-II	7.5	1250	40	Ky, Coe, Carb
2139-II	7.5	1350	20	Ky, Crn, Carb
2140-II	7.5	1450	10	Grt, Carb, Ky, Coe

**Таблица 3.18.** Параметры и краткие результаты экспериментов по взаимодействию (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII).

Crn – корунд, Carb – карбонат, Coe – коэсит, Ку – кианит, Grt – гранат.

Образцы, полученные в экспериментах при температурах ниже температур начала декарбонатизации в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII) представлены плотными поликристаллическими агрегатами корунда, коэсита, карбонатов и кианита (рисунки 3.236, 3.24в).

При температурах выше температур начала декарбонатизации в образцах зафиксировано формирование граната и кианита, а также перекристаллизация исходных веществ (рисунок 3.23а). Как и во всех описанных выше системах, корунд, кианит и гранат образуют характерные зональные агрегаты (рисунки 3.23в,г и 3.246,г). Также в образцах установлено формирование большого количества флюидных полостей (рисунки 3.23а,в,г и 3.246,г).

Гранаты, полученные в экспериментах в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII), имеют средние составы Mg1,48-1,77Fe0,78-1,14Ca0,37-0,46Mn0,04-0,06Al1,95-1,98[SiO4]3 (3,0 ГПа, 1150 °C), (6,3)ГПа, 1300 °C),  $(Mg_{1,57}Fe_{1,00}Ca_{0,37}Mn_{0,06})(Al_{1,94}Fe_{0.06})[SiO_4]_3$ (6,3 °C)  $(Mg_{1,73}Fe_{1,00}Ca_{0,22}Mn_{0,05})(Al_{1,90}Fe_{0.06}Si_{0,02}Mg_{0.02})[SiO_4]_3$ ГПа, 1400 И (Mg2,08Fe0,63Ca0,25Mn0,04)(Al1,91Fe0.05Si0,02Mg0.02)[SiO4]3 (7,5 ГПа, 1450 °С). Избыток кремния на уровне порядка 0,02 форм. ед. говорит о вхождении в состав гранатов мэйджоритового компонента до 2 мол. %.

Nanzan	р гп.	ТОС	Фала	4			Кон	центрац	ии, масс, %	6		
л⁰ эксп,	P, I IIa	1, °C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			Ку	1	35,9	63,6	0,4	-	-	-	-	99,9
1720 H	2.0	1050	MgSd	2	-	-	41(2)	$0,7_{(0)}$	16(2)	0,5(4)	41,7(3)	58,3
1/38-11	5,0	1050	FeMgs	1	-	-	8,1	-	40,1	3,8	48,0	52
			Coe	2	98,6(8)	-	1,2(8)	-	-	-	-	99,8
			Grt	16	40,0-41,3	22,3-22,9	12,8-18,2	0,6-0,9	13,2-16,2	4,6-5,9	-	99,3
			Ку	3	33,7(6)	65,0(5)	0,9(0)	-	-	-	-	99,6
2122 H	2.0	1150	MgSd	2	-	-	$40,8_{(2)}$	$0,7_{(0)}$	$16, 1_{(4)}$	$0,5_{(0)}$	$41,8_{(6)}$	58,2
2122-11	5,0	1150	FeMgs	10	-	-	5,0-10,3	0,0-0,8	35,3-39,0	3,9-5,6	48,0-52,1	48,9-52,0
			Dol	3	-	-	$2_{(2)}$	-	$20,9_{(9)}$	$29_{(2)}$	$48,3_{(6)}$	57,7
			Coe	9	99,5 <sub>(2)</sub>	-	-	-	-	-	-	99,5
			Ку	6	37,0(8)	62,5(9)	0,4(0)	-	-	-	-	99,9
2117 H	62	1100	FeMgs	3	-	-	$11_{(1)}$	0,8(0)	33(2)	6,2(4)	48,6(2)	57,4
211/-11	0,5	1100	MgSd	4	-	-	41(1)	0,7(0)	15(2)	0,5(2)	43(2)	57
			Coe	2	100,0(2)	-	-	-	-	-	-	100,0
			Ку	2	36,2(3)	62,5 <sub>(2)</sub>	0,9(3)	-	-	-	-	99,5
<b>2110 II</b>	62	1200	FeMgs	5	-	-	13(1)	0,8(0)	31,6(6)	5,5(4)	48,7(5)	51,3
2119-11	0,5	1200	MgSd	2	-	-	40,5(5)	$0,7_{(0)}$	15,5(0)	0,5(4)	42,7(5)	57,3
			Coe	2	<b>99</b> ,1 <sub>(6)</sub>	0,9(6)	-	-	-	-	-	99,9
			Grt	4	40,1(1)	$22,1_{(1)}$	$17,7_{(3)}$	1,0(1)	$14,1_{(0)}$	4,6(1)	-	99,6
2115 H	62	1200	Ку	5	36(2)	63(2)	0,9(3)	-	-	-	-	99,7
2113-11	0,5	1500	Coe	1	99,3	-	-	-	-	-	-	99,3
			FeMgs	1	-	-	13,3	0,8	31,8	6,1	48,0	52,0
			Grt	8	40,9(2)	21,9(2)	$17,7_{(6)}$	0,8(1)	15,8(3)	$2, 8_{(3)}$	0,0	99,8
			Ky	1	36,3	62,7	0,4	-	-	-	-	99,5
2113-II	6,3	1400	Crn	2	0,0	<b>99,1</b> <sub>(1)</sub>	$0,7_{(0)}$	-	-	-	-	99,8
			Coe	3	<b>99,3</b> (1)	-	-	-	-	-	-	99,3
			FeMgs	3	-	-	$17_{(2)}$	0,8(0)	31(2)	3,2(4)	$47,5_{(1)}$	56,5

Таблица 3.19. Средние химические составы фаз, полученных в экспериментах в системе ЕСІ по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Таблица 3.19. (продолжение).

№ эксп.	р ГПа	т ос	Фаза пА				Кон	центрац	ии, масс, %	6		
л⁰ эксп,	P, I 11a	1, °C	Фаза	nA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	CO2**	Σ
			MgSd	3	-	-	40(2)	0,7(0)	16(2)	$1, 1_{(4)}$	$42,1_{(0)}$	57,9
2135-II	7,5	1250	FeMgs	4	-	-	10,3-15,6	0,8	28,6-34,0	6,2-7,3	47,7-48,6	51,4-52,3
			Ку	1	35,8	62,7	0,9	-	-	-	-	99,4
			Coe	2	<b>99</b> ,1 <sub>(3)</sub>	-	-	-	-	-	-	99,1
			Ку	1	32,5	65,8	1,3	-	-	-	-	99,6
2120 H	75	1350	MgSd	2	-	-	39,3(5)	0,7(0)	15,7(5)	$2,1_{(0)}$	42,2(1)	57,8
2139-11	7,5		FeMgs	1	1,9	5,4	12,2	0,7	25,0	8,3	46,5	53,5
			Coe	3	<b>99,8</b> (4)	-	-	-	-	-	-	99,8
			Grt	5	42,0(2)	22,6(1)	11,8(3)	0,7(1)	19,5(1)	3,2(1)	-	99,8
2140-II	75	1450	Ку	3	35,1(2)	63,0(5)	1,3(0)	-	-	-	-	99,4
	7,5	1450	FeMgs	1	-	-	10,3	0,8	33,8	6,1	48,2	51,8
			Coe	1	99,3	-	-	-	-	-	-	99,3

Ку – кианит, Crn – корунд, Grt – гранат, Coe – коэсит, FeMgs – ферромагнезит, MgSd – магнезиосидерит, Dol - доломит. nA – число анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. \*Всё железо пересчитано на двухвалентное. \*\*Рассчитано из дефицита сумм



Рисунок 3.22. Р,Т-диаграмма с экспериментально определённым положением кривой реакции декарбонатизации в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII).

Carb – карбонат, Сое – коэсит, Ку – кианит, Grt – гранат.



Рисунок 3.23. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ЕСІІ), давления 3,0 и 6,3 ГПа, диапазон температур 1150-1450 °С (№ эксп.2122/2, 2119/2, 2115/2, 2120/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а, в, г – зональные кианит-гранатовые агрегаты и флюидные полости в коэсит-карбонатном матриксе;

б – поликристаллический агрегат карбоната, кианита и коэсита.

Carb – карбонат, Grt –гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Fluid – флюидная полость.



Рисунок 3.24. РЭМ-фотографии полированных фрагментов образцов. Система (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ЕСІІ), давления 6,3 и 7,5 ГПа, диапазон температур 1150-1450 °С (№ эксп.2122/2, 2119/2, 2115/2, 2120/2). Температуры, давления и длительности указаны на рисунках.

а, в – общий вид сечений платиновых ампул после экспериментов;

б, г – зональные кианит-гранатовые агрегаты и флюидные полости в коэсит-карбонатном матриксе;

Carb – карбонат, Grt –гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Fluid – флюидная полость.

86

## 3.2. Реконструкция реакций декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов

В результате изучения фазового и химического составов полученных образцов проведена реконструкция процессов фазообразования при реакциях декарбонатизации, сопряжённых с образованием гранатов. Экспериментально установлено, что при температурах ниже начала реакций декарбонатизации происходит взаимодействие коэсита и корунда с образованием кианита:

#### $Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2O[SiO_4]$

При температурах выше начала декарбонатизации в реакционном объёме происходит комплекс процессов: образование кианита, перекристаллизация исходных карбонатов, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также формирование гранатов за счет реакции кианита или корунда с коэситом и карбонатами:

# $Al_{2}O_{3} + 3SiO_{2} + 3Me^{2+}CO_{3} = Me^{2+}3Al_{2}[SiO_{4}]_{3} + 3CO_{2}$ $Al_{2}O[SiO_{4}] + 2SiO_{2} + 3Me^{2+}CO_{3} = Me^{2+}3Al_{2}[SiO_{4}]_{3} + 3CO_{2}$ $(Me^{2+} = Mg, Fe, Ca, Mn)$

Экспериментально установлено, что карбонаты магния, железа, кальция и марганца вступают в реакции декарбонатизации в диапазонах температур 875-1100 °C (3,0 ГПа), 1075-1300 °C (6,3 ГПа) и 1200-1500 °C (7,5 ГПа) (рисунок 3.25). Температуры декарбонатизации демонстрируют зависимость от состава исходного карбоната и увеличиваются в ряду MnCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  FeCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  MgCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  CaCO<sub>3</sub>. Стоит подчеркнуть, что методический подход с применением внешнего гематитового буфера ограничивает продолжительность экспериментов, поэтому в образцах реализуется лишь частичная, а не полная декарбонатизация. В случае полной декарбонатизации соотношение двухвалентных катионов в исходных карбонатах и новообразованных гранатах должно быть полностью идентичным, тогда как в случае частичной – отличаются из-за перераспределения магния, железа, кальция и марганца между карбонатами и гранатами. Основные закономерности поведения двухвалентных катионов заключаются в снижении содержаний кальция и увеличении железа в гранатах относительно их концентраций в исходных карбонатах и соответствующем увеличении содержаний кальция и уменьшении содержаний железа в перекристаллизованных карбонатах относительно исходных.



Составы гранатов, синтезированных в системах (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) и (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII), образуют на треугольных диаграммах хорошо различимые тренды в зависимости от температуры и давления. С повышением P,T-параметров в сформированных гранатах увеличивается содержание магния и уменьшается содержание кальция, железа и марганца (рисунок 3.26).



**Рисунок 3.26.** Составы гранатов, синтезированных в системах (Mg,Fe,Ca,Mn)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) (a) и (Mg,Fe,Ca,Mn)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII) (б).

Таким образом, для образования альмандинового и спессартинового гранатов вследствие реакций декарбонатизации требуются наиболее низкие температуры, для формирования гроссулярового и пиропового – наиболее высокие. Разбавление пиропа альмандиновым компонентом расширяет поле его стабильности в сосуществовании с CO<sub>2</sub>флюидом в область более низких температур, а гроссуляровым – напротив, сужает. Это сопровождается закономерным изменением состава карбонатов в ассоциации с гранатами (увеличение содержания кальция и уменьшение содержания железа), что расширяет поле устойчивости карбонатов.

# ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНАТОВ МАНТИЙЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ С СО2-ФЛЮИДОМ ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Согласно современным представлениям, метасоматоз является одним из важных процессов в субкратонной и надсубдукционной мантии, существенно влияющим на минералообразование, эволюцию состава глубинных пород и формирование алмаза (Shatsky et al., 2008; Pokhilenko, 2009; Sobolev et al., 2009; O'Reilly, Griffin, 2013; Shirey et al., 2013; Похиленко и др., 2015). Экспериментальное изучение закономерностей изменения минеральных ассоциаций и состава отдельных минералов в результате взаимодействия с флюидами или расплавами представляет интерес для реконструкции минералообразующих процессов в мантии Земли. Одним из потенциальных верхнемантийных метасоматических агентов является флюид, обогащенный  $CO_2$ . Свидетельство этого — находки флюидных включений, содержащих  $CO_2$ , в природных алмазах (Schrauder, Navon, 1993; Томиленко и др., 2001; Smith et al., 2015), мантийных силикатах — оливине, пироксенах, гранатах (Andersen, Neumann, 2001; Frezzotti, Touret, 2014; Elazar et al., 2021), а также в минералах из UHP-комплексов (Klemd et al., 1992; Mikhno et al., 2017).

Исследование взаимодействия углекислого флюида с мантийными силикатами имеет большое значение для реконструкции процессов глобального цикла углерода, включая алмазообразование, а также формирование и эволюцию карбонатизированных эклогитов и перидотитов (Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Luth et al., 2022). В ряде работ экспериментально смоделированы реакции карбонатизации с участием форстерита, диопсида, энстатита, а также ассоциации форстерит + диопсид (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Willie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Pal'yanov et al., 2005). Взаимодействие минералов группы граната с CO<sub>2</sub>-флюидом к настоящему времени смоделировано только лишь для чистого пиропа:

#### $Mg_{3}Al_{2}[SiO_{4}]_{3} + 3CO_{2} \leftrightarrow 3MgCO_{3} + Al_{2}O[SiO_{4}] + 2SiO_{2}$

(Knoche et al., 1999).

Необходимо отметить, что в (Knoche et al., 1999) эксперименты поставлены в небуферированных условиях с возможностью диффузии водорода в платиновые ампулы, что особенно критично с учётом использования в данной работе деталей ячейки высокого давления из нитрида бора. Кроме того, исследованная в (Knoche et al., 1999) система сильно упрощена относительно природных и не учитывает вариаций состава мантийных гранатов. Таким образом, представляется актуальным экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с СО<sub>2</sub>-флюидом с целью установления

характеристических признаков природных гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием CO<sub>2</sub>.

Экспериментальное моделирование процессов взаимодействия гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с CO<sub>2</sub>-флюидом проведено при давлении 6.3 ГПа в интервале температур 950-1550 °C с шагом в 100 °C на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в Pt-ампулах с внутренними графитовыми капсулами, с применением ячейки высокого давления с буферирующим гематитовым контейнером, предотвращающим диффузию водорода в платиновые ампулы (см. главу 2 «Методика»). В качестве исходных веществ использованы гранаты из ксенолитов лерцолита УД-11-04 и эклогита УД-45-02 трубки Удачная, а также оксалат серебра (источник CO<sub>2</sub>-флюида). Доля CO<sub>2</sub> в экспериментах составляла 16,4-17,1 масс. %.

#### 4.1. Результаты взаимодействия Grtec-CO<sub>2</sub>-C

Параметры и результаты экспериментов представлены в таблице 4.1, составы синтезированных фаз приведены в таблице 4.2, взаимоотношения полученных фаз показаны на рисунке 4.1.

No	T °C	t useep	Coorrep Sydama*	Фазовь	ій состав
эксп.	I, C	і, часов	Состав буфера	Grt <sub>EC</sub> -CO <sub>2</sub> -C**	Grt <sub>LZ</sub> -CO <sub>2</sub> -C**
2193/2	950	100	Hem+Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
2191/2	1050	100	Hem+Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
720/8	1150	80	Hem+Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
2188/2	1250	60	Hem+Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
2243/2	1250	60	Hem+Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
1175/5	1350	15	Hem+Mag	Grt, Fluid	Grt, Fluid
1085/4	1450	10	Mag+Wüs	Grt, Fluid	Grt, Fluid
1174/5	1550	5	Mag+Wüs	Grt, Fluid	Grt, Fluid
2238/2	1550	5	Mag+Wüs	Grt, Fluid	-

Таблица 4.1. Параметры экспериментов и фазовый состав полученных образцов.

Здесь и далее: Hem – гематит, Mag – магнетит, Wüs – вюстит, Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Cr-Ky – хромсодержащий кианит, Coe – коэсит, Fluid – CO<sub>2</sub>-флюид с растворённым силикатным веществом. \*По данным рентгенофазового анализа. \*\*По данным энергодисперсионной спектроскопии

Образцы, полученные в результате экспериментов при взаимодействии эклогитовый гранат-CO<sub>2</sub>-C (здесь и далее - Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C) в диапазоне температур 950-1250 °C, представляют собой агрегаты частично перекристаллизованного граната, магнезиального карбоната, кианита и коэсита. Установлено, что кристаллы граната размером 20-80 мкм заключены в матрицу мелкокристаллических (< 10 мкм) новообразованных фаз. По всему



Рисунок 4.1. Объёмные доли фаз (%), полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C и Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C.

объёму образцов равномерно распределены обособления серебра размером 10-40 мкм (рисунок 4.2 б, в). Вокруг некоторых кристаллов частично перекристаллизованного граната отмечено образование субпараллельных агрегатов кианита, коэсита и карбоната толщиной до 25 мкм (рисунок 4.2 а). В строении кристаллов граната можно выделить центральную и периферическую зоны, отличающиеся по составу, при этом толщина периферической зоны достигает 10 мкм. Также на границах зон установлены микровключения серебра, кианита и карбоната (рисунок 4.2 б, в).

Установлено, что центральные зоны характеризуются составом, идентичным исходному гранату, при этом в периферических частях концентрации MgO уменьшаются от 18.6 (в исходном гранате) до 15.9-16.8 масс. %, а содержания FeO возрастают от 10.5 до 12.2-14.2 масс. % (таблица 4.2). Доля CaO в краевых зонах гранатов незначительно возрастает от 5.7 до 6.0 масс. %. Таким образом, перекристаллизованный гранат, формирующийся в периферических частях кристаллов, отличается по своему составу от исходного. Установлено, что синтезированные в экспериментах карбонаты имеют существенно магнезитовый состав, с долей MgO на уровне 31-33 масс. % Концентрации железа и кальция в карбонатах сравнительно низки, порядка 11.3-16.6 масс. % FeO и 2.5-3.3 масс. % CaO (таблица 4.2).

При более высоких температурах (1350-1550 °C) при взаимоедйствии Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C получены агрегаты частично перекристаллизованного граната (кристаллы 50-150 мкм), в интерстициальном пространстве которых находится большое количество достаточно

93

крупных (20-40 мкм) флюидных полостей и капель металлического серебра размером до 30 мкм (рисунок 4.3 а, в). На контакте с графитовой капсулой зафиксированы частичная перекристаллизация графита и образование сростков графита с гранатом (рисунок 4.3 б). В межзерновом пространстве и на стенках флюидных полостей обнаружены очень мелкие (< 10 мкм) дендриты карбонатов, силикатов и коэсита (рисунки 4.2 г, 4.3 г). Дендритная морфология и малый размер данных фаз позволяют обоснованно предполагать, что они являются закалочными и были растворены в СО<sub>2</sub>-флюиде при Р,Т-параметрах экспериментов. Как и при более низких температурах, полученные кристаллы граната зональны. Центральные зоны не претерпели изменения состава относительно исходного граната, тогда как в периферических зонах содержание СаО снижается до 3.6-4.1 масс. %, а содержание MgO, напротив, повышается до 20.1 масс. % (таблица 4.2). Элементные карты также демонстрируют пониженные содержания титана в краевых частях кристаллов граната (рисунок 4.4). По границам между центральными и краевыми зонами кристаллов локализованы включения металлического серебра размером до 30 мкм и флюида размером до 10 мкм (рисунок 4.3 д). Методом КР-спектроскопии в этих включениях зафиксированы CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, карбонат и графит (рисунок 4.5). Установлено, что закалённая часть флюида характеризуется высокими содержаниями СаО (до 20 масс. %) и карбонатной составляющей (73-84 масс. % в пересчёте на CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Доля SiO<sub>2</sub> варьирует от 12 до 21 масс. % (таблица 4.2). В данной серии экспериментов в диапазоне температур 950-1550 °С образования расплава не зафиксировано.

**Таблица 4.2.** Средние составы фаз, полученных в экспериментах в результате взаимодействия Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, давление 6,3 ГПа.

№ эксп. Т, °С	Фаза	nA	Состав, масс. %										
Ji≌ JKUII.	1, 0	Фаза	ПА	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> *	Total
-	-	Исходный гранат	-	41.7	0.4	22.1	0.5	10.5	0.3	18.6	5.7	-	99.7
		Grt <sub>rim</sub>	6	41.4 <sub>(3)</sub>	0.4(1)	22.1(5)	0.3(2)	12.2(8)	0.5(1)	16.8(8)	6.0 <sub>(2)</sub>	-	99.7
2193/2	950	Grt <sub>core</sub>	29	41.5(1)	0.29(4)	22.6(2)	0.1(1)	10.5(3)	0.36(3)	18.6(2)	5.6(1)	-	99.5
		Carb	4	-	-	-	-	16.6(6)	0.6(1)	31(1)	3.3 <sub>(2)</sub>	49(1)	100.0
		Grt <sub>rim</sub>	5	41.2 <sub>(3)</sub>	0.3(0)	22.3 <sub>(0)</sub>	-	13.8(2)	0.54(0)	16.1 <sub>(2)</sub>	5.8(2)	-	99.9
		Grt <sub>core</sub>	11	42.0(3)	0.3(0)	22.8(1)	-	11.0(4)	$0.4_{(0)}$	18.6(2)	5.5(1)	-	100.6
2192/2 1050	1050	Carb	5	-	-	-	-	12.3(4)	0.4(1)	31.8(2)	3.2(2)	52.0 <sub>(3)</sub>	100.0
		Ky	1	38.77	-	59.95	0.37	0.44	-	-	-	-	99.52
		Coe	1	99.21	-	-	-	-	-	-	-	-	99.21
		Grt <sub>rim</sub>	6	40.8(0)	0.4(1)	21.9(2)	0.2(1)	13.2(2)	0.5(0)	16.6(2)	5.8(2)	-	99.4
		Grtcore	12	41.4(2)	0.3(0)	22.5(1)	0.10(5)	11.0(8)	0.4(1)	18.1(7)	5.6(1)	-	99.3
720/8	1150	Carb	6	-	-	-	-	11.6(5)	0.5(1)	31.6(1)	3.1(3)	53.1(8)	46.9
		Ky	2	40(1)	-	51.5(9)	0.5(0)	0.6(0)	-	1.0(0)	-	-	99.5
		Coe	1	99.87	-	-	-	-	-	-	-	-	99.87
		Grt <sub>rim</sub>	4	40.9(6)	0.2(0)	22.9 <sub>(3)</sub>	0.2(0)	14.2(6)	0.6(1)	15.9 <sub>(3)</sub>	4.8(4)	-	99.6
		Grtcore	17	41.4(1)	0.3(0)	22.5(1)	0.10(5)	11.0(7)	0.4(1)	18.2(5)	5.6(2)	-	99.4
2188/2	1250	Carb	8	-	-	-	-	11.3(4)	0.3(0)	33(1)	2.5(2)	53(1)	100.0
		Ky	6	37.0 <sub>(3)</sub>	-	61.4 <sub>(3)</sub>	0.5(0)	0.5(0)	-	6.65	0.48	-	99.6
		Coe	4	99.2 <sub>(7)</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	99.2

Таблица 4.2. (продолжение)

№ эксп.	т •С	Фаза	nA	Состав, масс. %											
J№ JKCII.	1, C	Фаза	ПА	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Cr_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> *	Total		
		Grt <sub>rim</sub>	9	42.2(3)	0.3(0)	22.6(3)	-	11.2(2)	0.4(1)	19.4 <sub>(3)</sub>	3.7(4)	-	99.9		
1175/5	1350	Grtcore	23	41.8(4)	0.3(1)	22.7(3)	0.3(0)	11.0(2)	0.4(1)	18.3(3)	5.3(4)	-	100.0		
		FLq	6	12(4)	-	7(1)	-	7.5(2)	0.3(0)	13(1)	20(3)	40(3)	100		
		Grt <sub>rim</sub>	6	42.0(2)	0.2(0)	22.7(1)	0.2(0)	10.9(2)	0.4(0)	19.1 <sub>(1)</sub>	4.1 <sub>(3)</sub>	-	99.3		
1085/4	1450	Grt <sub>core</sub>	7	41.8(5)	0.3(0)	22.9 <sub>(3)</sub>	0.2(0)	11.2(2)	0.4(1)	18.7 <sub>(3)</sub>	4.6(3)	-	99.9		
		FLq	14	16(7)	0.4(1)	6(3)	-	7(1)	0.2(1)	9 <sub>(2)</sub>	20(4)	39 <sub>(6)</sub>	100		
		Grt <sub>rim</sub>	11	41.9 <sub>(3)</sub>	0.2(0)	23.4(3)	0.2(0)	10.3(5)	0.4(0)	20.1(4)	3.6(4)	-	99.8		
2238/2	1550	Grt <sub>core</sub>	6	41.6(2)	0.2(0)	23.2(3)	0.2(0)	10.5(3)	$0.4_{(0)}$	18.7(5)	5.1(4)	-	99.9		
		FLq	4	21(1)	0.6(1)	7.2(4)	-	7.9(4)	0.3(1)	8.9(3)	19.7(2)	35(1)	100		

Здесь и далее: nA – число анализов; в скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. Grt<sub>rim</sub> – краевые части кристаллов граната, Grt<sub>core</sub> – центральные части кристаллов граната, Fl<sub>q</sub> – продукты закалки флюида. \*Рассчитано исходя из дефицита сумм.



Рисунок 4.2. РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а-в, BSE-режим) и поверхности скола (г, SE-режим) образцов. Взаимодействие Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C, диапазон температур 950-1350 °C (№ эксп. 2193/2, 2188/2, 2243/2, 1175/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

а – субпараллельные агрегаты карбоната, кианита и коэсита вокруг кристаллов граната;

б, в – поликристаллические агрегаты граната, карбоната, коэсита и кианита, обратите внимание на включения карбонатов в кристаллах граната;

г – дендриты закалочных фаз в гранатовом матриксе;

Здесь и далее: Ag – серебро, Q – закалочные фазы.



Рисунок 4.3. РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а-в, BSE-режим) и поверхности скола (г, SE-режим) образцов, а также оптическая микрофотография включений в кристалле граната (д, режим тёмного поля). Взаимодействие Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C, диапазон температур 1450-1550 °C (№ эксп. 1085/4, 1174/5, 2238/2). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках, давление 6,3 ГПа. а – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента; б – срастания уплощённых кристаллов графита с частично перекристаллизованным гранатом; в – поликристаллический агрегат граната с хорошо различимыми флюидными полостями; г – дендриты закалочных фаз в гранатовом матриксе; д – включения флюида и металлического серебра в гранате.



Рисунок 4.4. Элементные карты зональных частично перекристаллизованных кристаллов граната, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температуре 1450 °C (№ эксп. 1085/4).



Рисунок 4.5. КР-спектры включений в кристаллах граната, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1450 и 1550 °C (№ эксп. 1085/4, 1174/5, 2238/2).

#### 4.2. Результаты взаимодействия GrtLz-CO2-C

Параметры и результаты экспериментов представлены в таблице 4.1, составы синтезированных фаз приведены в таблице 4.3, взаимоотношения полученных фаз показаны на рисунке 4.1.

Образцы, полученные в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C в интервале температур 950-1250 °C, представляют собой агрегаты частично перекристаллизованного

100

граната, а также новообразованных магнезиального карбоната, хромсодержащего кианита и коэсита (таблицы 4.1, 4.3). Установлено, что кристаллы граната размером 20-50 мкм равномерно распределены в матриксе, состоящем из относительно мелких (< 10 мкм) кристаллов новообразованных фаз, а обособления металлического серебра размером 10-40 мкм присутствуют во всём объёме образцов (рисунок 4.6 а, д, е). Кроме того, вокруг некоторых кристаллов граната зафиксировано образование субпараллельных агрегатов хромсодержащего кианита, коэсита и карбоната толщиной до 15-20 мкм (рисунок 4.6. а). Установлено, что полученные гранаты имеют зональное строение (рисунок 4.6. б-г), при котором состав центральных частей статистически не отличим от исходного, а для периферических частей характерны пониженные концентрации MgO (14.0-17.2 масс. %), а также повышенные содержания FeO (8.0-9.6 масс. %) и CaO (6.3-11.0 %) (таблица 4.3). Толщина периферических зон кристаллов граната не превышает 10 мкм, а границы центральной и краевых частей маркируются мелкими (< 5 мкм) включениями карбоната, кианита и металлического серебра (рисунок 4.6 б, е). Полученные карбонаты являются высокомагнезиальными, с концентрациями MgO 34.7-37.2 масс. %, и значительно более низкими содержаниями FeO и CaO (6.2-11.8 и 2.6-3.1 масс. %, соответственно). В кианите установлены высокие содержания хрома, до 18.2 масс. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (или 0.42 форм. ед. в пересчёте на 5 атомов кислорода). Молекулярное отношение Cr/(Cr+Al) в кианите слабо варьирует от 0.18 до 0.22 и, в целом, соответствует этому значению в гранате (0.21-0.22).

В интервале 1350-1550 °С при взаимодействии  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub>-С получены агрегаты перекристаллизованного граната (кристаллы 20-150 мкм), в межзерновом пространстве которых зафиксировано большое количество флюидных полостей размером до 20 мкм, а также капель серебра размером до 40 мкм (рисунок 4.7 а, б, д). На стенках флюидных полостей и в межзерновом пространстве установлено наличие микродендритов силикатов и карбонатов (рисунок 4.7 в, г, е). Гранаты, полученные в экспериментах, зональны, при этом их центральные части имеют состав, соответствующий исходному, а в краевых частях концентрации CaO снижаются до 3.9-4.4 масс. %, тогда как содержания MgO повышаются до 20.9 масс. %. Толщина периферических зон составляет 15-25 мкм, по границам между периферическими и центральными зонами кристаллов граната располагаются включения серебра (до 20 мкм) и флюида (до 10 мкм) (рисунок 4.8). Согласно данным КР-спектроскопии фазовый состав включений представлен CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, карбонатом и графитом (рисунок 4.9). Установлено, что закалочные фазы имеют высокие валовые содержания кальция (до 21 масс. % CaO) и карбонатного компонента (77-84 масс. % в

No prost	т∘с	Фаза	nA					Состав,	масс. %				
J12 9KCII.	і, с	Фаза	ПА	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> *	Total
-	-	Исходный гранат	-	41.3	0.7	17.4	6.6	7.7	0.3	20.2	5.8	-	100.0
		Grt <sub>rim</sub>	31	42.0(4)	-	17.1(5)	7.1(2)	8.0(7)	0.4(1)	19.2(7)	5.9 <sub>(3)</sub>	-	99.9
2193/2	950	Grtcore	24	41.4(3)	0.5(3)	17.3(4)	7.1(2)	7.2(2)	0.3(0)	19.9(1)	5.8(1)	-	99.5
		Carb	4	-	-	-	-	$11.8_{(6)}$	0.6(1)	35.5 <sub>(5)</sub>	3.1(2)	49.1 <sub>(1)</sub>	100.0
		Grt <sub>rim</sub>	5	40.1(5)	0.3(0)	17.9(2)	7.2(2)	9.3 <sub>(6)</sub>	0.6(1)	14 <sub>(3)</sub>	11 <sub>(3)</sub>	-	100.1
		Grtcore	7	$41.4_{(4)}$	0.3(1)	18.0(1)	6.9(1)	7.4(1)	0.4(1)	19.8 <sub>(3)</sub>	6.1 <sub>(1)</sub>	-	100.2
2191/2	1050	Carb	5	-	-	-	-	6.2(4)	0.3(0)	37.2 <sub>(6)</sub>	2.7(4)	54(1)	100.0
		Ky	4	35.7 <sub>(2)</sub>	-	47.3 <sub>(3)</sub>	15.6(3)	0.9(3)	-	-	-	-	99.4
		Coe	3	97.8(2)	-	1.0(4)	-	-	-	-	-	-	99.7
		Grt <sub>rim</sub>	4	41.2(9)	-	17.8(9)	6.8(5)	8.9(1)	0.6(1)	16.4(8)	8(1)	-	99.7
		Grtcore	12	41.1(2)	-	17.2(2)	7.6(3)	7.8(4)	0.3(0)	19.6(4)	6.2(1)	-	99.5
720/8	1150	Carb	7	-	-	-	-	6.9(6)	0.4(1)	34.7(8)	2.6(3)	55(1)	100.0
		Ку	3	36(1)	-	45(1)	17.7(6)	0.5(1)	-	-	-	-	99.1
		Coe	2	98 <sub>(2)</sub>	-	2(1)	0.9(6)	-	-	-	-	-	100.0
		Grt <sub>rim</sub>	9	40.9(5)	0.3(1)	17.6(6)	7.0(4)	9.6(5)	0.5(1)	17.2(5)	6.3(5)	-	99.4
		Grtcore	47	41.8(5)	0.6(3)	17.2(5)	7.0(2)	7.7 <sub>(6)</sub>	0.4(1)	19.7 <sub>(4)</sub>	5.8(1)	-	99.7
2188/2	1250	Carb	5	-	-	-	-	6.8 <sub>(3)</sub>	0.2(0)	36.7 <sub>(6)</sub>	2.8(1)	53.1 <sub>(4)</sub>	100.0
		Ку	1	34.85	0.38	44.74	18.21	0.5	-	-	-	-	99.14
		Coe	2	97 <sub>(1)</sub>	-	2.0(8)	0.7(3)	-	-	-	-	-	99.7

Таблица 4.3. Средние составы фаз, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C согласно данным энергодисперсионной спектроскопии.

Таблица 4.3. (продолжение)

№ эксп.	т∘с	Фаза	nA					Состав, и	macc. %				
J1⊻ JKCII.	ı, c	Ψa3a	пл	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> *	Total
		Grt <sub>rim</sub>	4	41.7(4)	0.3(0)	17.7(1)	17.4(2)	7.5(1)	0.4(1)	20.1(2)	3.9(4)	-	99.5
1175/5	1350	Grt <sub>core</sub>	20	41.5 <sub>(2)</sub>	0.6(2)	17.7 <sub>(2)</sub>	7.1 <sub>(1)</sub>	7.3(1)	0.4(1)	20.0(2)	5.8 <sub>(3)</sub>	-	99.9
		$\mathbf{FL}_{\mathbf{q}}$	7	15(5)	-	5 <sub>(2)</sub>	2(1)	5 <sub>(1)</sub>	0.3(0)	18(2)	18(3)	37(3)	100
		Grt <sub>rim</sub>	4	41.8(3)	-	17.6(1)	7.5(1)	7.3(1)	0.4(0)	20.6(1)	4.4(2)	-	99.5
1085/4	1450	Grtcore	6	41.6(3)	0.3(1)	17.8(1)	7.3(1)	7.2(1)	0.4(1)	19.9(3)	5.4(4)	-	99.9
		$\mathbf{FL}_{\mathbf{q}}$	8	15 <sub>(3)</sub>	-	4.9(8)	2.1(6)	6.0(6)	0.3(0)	16(2)	18(3)	38(3)	100
		Grt <sub>rim</sub>	11	41.6(3)	-	18.1(1)	7.3(2)	6.9(4)	0.3(0)	20.9(3)	4.3(2)	-	99.5
1174/5	1550	Grtcore	29	41.3(2)	0.3(1)	17.7 <sub>(3)</sub>	7.4(2)	7.1(2)	0.4(1)	20.0(3)	5.6(5)	-	99.5
		$\mathbf{FL}_{\mathbf{q}}$	5	11(2)	-	2.3(9)	0.8(4)	6.3(7)	0.3(0)	13(1)	21 <sub>(2)</sub>	40(2)	100



**Рисунок 4.6.** РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а, б, д, е, BSE-режим) и элементные карты (в, г) образцов, полученных при взаимодействии  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub>-C в диапазоне температур 950-1250 °C (№ эксп. 2193/2, 2191/2, 2243/2). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а – субпараллельные агрегаты карбоната, кианита и коэсита вокруг кристаллов граната; б – зональные кристаллы граната в кианит-коэсит-карбонатном матриксе. в, г – элементные карты изображения г по кальцию и магнию; д, е – агрегаты частично перекристаллизованного граната, хромосодержащего кианита, карбоната и коэсита;



Рисунок 4.7. РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а, б, д, BSE-режим) и поверхностей сколов (в, г, е, SE-режим) образцов, полученных при взаимодействии Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C в диапазоне температур 1350-1550 °C (№ эксп. 1175/5, 1085/4, 1174/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, д – поликристаллические агрегаты граната с хорошо различимыми флюидными полостями; б – кристаллы метастабильного графита и закалочных фаз в гранатовом матриксе; в, г – дендриты закалочных фаз на граната.



Рисунок 4.8. Элементные карты зональных частично перекристаллизованных кристаллов граната, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температуре 1450 °C (№ эксп. 1085/4).



Рисунок 4.9. КР-спектры включений в кристаллах граната, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1350, 1450 и 1550 °C (№ эксп. 1175/5, 1085/4, 1174/5).

пересчёте на CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Содержание SiO<sub>2</sub> изменяется в интервале 11-15 масс. % (таблица 4.3). Формирования расплава во всём диапазоне температур (950-1550 °C) не установлено.

#### 4.3. Особенности полученных фаз

#### 4.3.1. Перекристаллизованные гранаты.

При взаимодействии Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C составы перекристаллизованных гранатов образуют два хорошо различимых тренда в зависимости от температуры, связанных с уменьшением

107

содержания магния в интервале 950-1250 °C и увеличением содержания магния в интервале 1350-1550 °C (рисунок 4.10). В диапазоне 950-1250 °C в перекристаллизованных гранатах установлено уменьшение доли пиропового компонента от 64.8 в исходном до 56.8-59.6 мол.%. При этом содержание альмандинового минала увеличивается от 20.3 до 24.1-28.6 мол. % и гроссулярового – от 14.2 до 14.8-15.3 мол.%. В интервале 1350-1550 °C в перекристаллизованных гранатах содержание гроссулярового компонента уменьшается до 8.9-10.2 мол. %, а доля пиропового возрастает до 67.4-70.4 мол.%.

Составы перекристаллизованных гранатов из экспериментов по взаимодейсвтию Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C в диапазонах 950-1250 °C и 1350-1550 °C образуют два противонаправленных тренда. В температурном интервале 950-1250 °C в перекристаллизованных гранатах доля магнезиального компонента (пироп + кноррингит) уменьшается до 52-68 мол. % относительно 70.4 мол. % в исходном. Содержание гроссулярового минала увеличивается от 14.5 мол. % до 15.1-29.2 мол.%. В интервале 1350-1550 °C, напротив, содержание гроссулярового компонента в гранатах уменьшается до 10-11.3 мол. %, а доля магнезиального – увеличивается до 73.8-74.8 мол. % (рисунок 4.11).

Различия в трендах изменений составов перекристаллизованных гранатов для систем Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C и Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C можно объяснить, в первую очередь, разницей в содержании хрома и стабилизацией уваровитового компонента в лерцолитовом гранате в температурном диапазоне 950-1250 °С. Общей характеристикой гранатов из обеих систем является их зональность и специфические включения. Зональность кристаллов граната проявлена в наличии центральной части с составом, соответствующим исходному, и периферической (перекристаллизованной) части с иным составом. В диапазоне температур 950-1250 °C в периферических частях кристаллов граната понижено содержание магния относительно исходного, и, кроме того, границы между центральными и периферическими частями маркируются включениями магнезиального карбоната, кианита и коэсита. В интервале 1350-1550 °C в краевых частях кристаллов граната повышено содержание магния, а вдоль границ между центральными и краевыми зонами локализуются флюидные включения. Таким образом, можно заключить, что основными характеристическими особенностями гранатов, подвергшихся мантийному метасоматозу с участием углекислого флюида являются зональность, проявленная в изменении содержания магнезиального компонента в периферических частях кристаллов, и включения таких фаз как карбонаты, кианит, коэсит и СО2.


**Рисунок 4.10.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных при взаимодействии  $Grt_{EC}$ -CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %). Стрелками показаны тренды изменения составов гранатов в зависимости от температуры. Alm – альмандин, Sps – спессартин, Grs – гроссуляр, Prp – пироп.

#### 4.3.2. Новообразованные карбонаты и флюид

Следует отметить, что среда минералообразования в экспериментах в системе гранат-CO<sub>2</sub>-С представлена, вероятнее всего, флюидом с растворёнными компонентами. Таким образом, фаза, чьи продукты закалки были идентифицированы в экспериментах в интервале температур 1350-1550 °C будет именоваться «флюидом».

Во всех экспериментах зафиксирована инфильтрация флюида через стенки графитовых капсул. Так как графит капсул является поликристаллическим агрегатом, он сыграл роль своеобразной флюидной ловушки, что позволяет определить состав растворённых во флюиде веществ путём анализа фаз, образовавшихся в графитовых капсулах. Такой подход позволяет оценить относительную подвижность различных компонентов в CO<sub>2</sub>-флюиде. Следует отметить, что по пропорциям двухвалентных катионов инфильтрованные фазы в графите существенно отличаются от фаз внутри графитовых капсул высокими концентрациями кальция (рисунок 4.12). При этом на границе с образцом они характеризуются достаточно высокими содержаниями

алюминия, тогда как по мере отдаления от образца концентрации алюминия резко уменьшаются до нуля (либо ниже пределов обнаружения) (рисунок 4.12 б). Подобная закономерность свидетельствует, прежде всего, о большей подвижности двухвалентных катионов (в первую



**Рисунок 4.11.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных при взаимодействии Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %). Стрелками показаны тренды изменения составов гранатов в зависимости от температуры. Alm – альмандин, Sps – спессартин, Grs – гроссуляр, Prp – пироп, Uv – уваровит, Knr – кноррингит.

очередь – кальция) в CO<sub>2</sub>-флюиде и о малой подвижности алюминия. Явление инфильтрации компонентов системы через графит установлено ранее в работе (Пальянов и др., 2015) для экспериментов с кимберлитовыми расплавами, где также было продемонстрировано, что инфильтрованный расплав отличался от находящегося внутри капсулы более высокими содержаниями кальция, а также хлора, CO<sub>2</sub> и щелочей.

Карбонаты и силикаты дендритной морфологии, интерпретированные как продукт закалки флюида (закалочные фазы) из экспериментов в диапазоне температур 1350-1550 °С в

обеих изученных системах характеризуются высокими концентрациями кальция,  $X_{Ca} = 0.35-0.65$  ( $X_{Ca} = Ca/(Ca+Mg+Fe+Mn)$  мол.) (рисунки 4.12a, 4.13, 4.14). При этом содержания алюминия и кремния варьируют в широких пределах. Составы закалочных фаз на тройной диаграмме (MgO+CaO+FeO)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуют хорошо различимый тренд, располагающийся от соотношения компонентов, соответствующего карбонату до характерного для граната (рисунок 4.12 б). При растворении граната во флюиде валовый состав закалочных фаз должен отвечать гранатовому (за вычетом CO<sub>2</sub>). Отсутствие такого соответствия объясняется, в первую очередь, сложностью анализа крайне мелких, неравномерно распределённых в образце дендритных фаз, часть которых могла быть утрачена в процессе пробоподготовки. Также, с учётом отличия избирательной миграции части компонентов. Образующиеся в температурном интервале 950-1250 °C карбонаты отвечают по своему составу кальцийсодержащему слабожелезистому магнезиту.  $X_{Mg}$  ожидаемо выше для системы Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C, однако содержания кальция в карбонатах одинаковы для обеих изученных систем (рисунки 4.12a, 4.13, 4.14).

#### 4.4. Результаты исследования материала графитовых капсул после экспериментов

Учитывая ряд методических сложностей при постановке петрологических экспериментов в силикатно-флюидных системах, проведено детальное исследование применённых в настоящей работе графитовых капсул. Для этого фрагменты приполированных капсул до и после экспериментов изучены методами рентгеноспектрального анализа и растровой электронной микроскопии. Во фрагменте графитовой капсулы до эксперимента, который был пришлифован и приполирован совместно с другими образцами, чтобы оценить влияние контаминации при пробоподготовке, не обнаружено следов иных компонентов, кроме углерода. В графитовых капсулах после экспериментов установлены частичная перекристаллизация графита и наличие инфильтрованных фаз.

Перекристаллизация графита зафиксирована на границе с образцом во всём интервале температур (950-1550 °C), размер образующихся кристаллов метастабильного графита составляет от 5 до 30 мкм. Инфильтрация вещества в стенки графитовых капсул выражена в образовании в них субмикронных кристаллов силикатных и карбонатных фаз (инфильтрованные фазы).

Распределение карбонатов и силикатов в графите является неоднородным, как показано на элементных картах (рисунки 4.15, 4.16). При этом наибольшие содержания инфильтрованныхфаз установлены в слое графита толщиной ~100 мкм непосредственно на контакте с образцом, наименьшие – в центральных частях стенок капсул (рисунок 4.17). При температуре 950 °C и длительности 100 часов максимальное содержание новообразованных фаз

в графите достигает 1.4 масс.%. При 1250 °С и 60 часов это значение составляет 10 масс. %, а при 1550 °С и 5 часов – порядка 1 масс. % (рисунок 4.17). Таким образом, интенсивность инфильтрации увеличивается как при повышении температуры, так и при увеличении длительности экспериментов.



**Рисунок 4.12.** Тройные диграммы составов: а – новообразованные фазы в графитовых капсулах, а также полученные в экспериментах гранаты, карбонаты и закалочные фазы (мол. %). б – новообразованные фазы в графитовых капсулах и закалочные фазы (без учёта CO<sub>2</sub>, масс. %).



**Рисунок 4.13.** Тройные диаграммы составов карбонатов и фаз из закалённой части флюида, полученных при взаимодействии Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %). Стрелками указаны тенденции изменения составов фаз в зависимости от температуры.

Следует подчеркнуть, что валовый состав новообразованных фаз в графите отличается как от перекристаллизованных гранатов, так и от синтезированных в экспериментах карбонатов и закалочных фаз.  $X_{Ca}$  в них составляет от 0.5 до 1 ( $X_{Ca} = Ca/(Ca+Mg+Fe)$  мол.), тогда как  $X_{Mg}$  изменяется от 0 до 0.22 и  $X_{Fe}$  – от 0 до 0.37. Содержание двухвалентных катионов в инфильтрованных фазах варьирует в широких пределах, от 30 до 100 масс. % MgO+CaO+FeO от общей суммы оксидов. Доля SiO<sub>2</sub> изменяется от 0 до 42 масс. %, доля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 0 до 30 масс. % (рисунок 4.12).



**Рисунок 4.14.** Тройные диаграммы составов карбонатов и фаз из закалённой части флюида, полученных при взаимодействии Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %). Стрелками указаны тенденции изменения составов фаз в зависимости от температуры.

Таким образом, в настоящем исследовании продемонстрировано, что графитовые капсулы, применяемые при постановке петрологических экспериментов, являются проницаемыми по отношению к безводному СО<sub>2</sub>-флюиду в изученном диапазоне Р,Тпараметров. Установлены как частичная перекристаллизация графита капсул, так и инфильтрация флюида с растворённым карбонатно-силикатным веществом в графит. При отсутствии внешних герметичных платиновых ампул это может привести к неконтролируемой потере системой флюида и растворённых в нём компонентов, особенно в длительных



Рисунок 4.15. Элементные карты графитовой капсулы после эксперимента по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температуре 1250 °C (длительность 60 часов, № эскп. 2188/2).



Рисунок 4.16. Элементные карты графитовой капсулы после эксперимента по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C при температуре 1550 °C (длительность 5 часов, № эксп. 2238/2).



**Рисунок 4.17.** Представительные профили распределения кальция, магния и кремния в стенках графитовых ампул после экспериментов согласно данным энергодисперсионной спектроскопии. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

высокотемпературных экспериментах. Кроме того, экспериментально продемонстрировано, что растворённые в углекислом флюиде компоненты обладают различной способностью к инфильтрации в графит, что отмечалось ранее в работе (Пальянов и др., 2015). Таким образом, следует отметить, что и для методик, комбинирующих внешнюю герметичную платиновую

ампулу с внутренней графитовой капсулой, необходимо учитывать эффект избирательной инфильтрации компонентов.

Необходимо также отметить, что исследование платины ампул после экспериментов методом энергодисперсионного анализа показало содержания железа на уровне ниже пределов обнаружения, что демонстрирует эффективность применённой методики в отношении предотвращения экстракции железа из железосодержащих фаз системы в платиновые ампулы.

#### 4.5. Основные выводы

Проведено экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с СО<sub>2</sub>-флюидом при Р,Т-параметрах верхней мантии с применением буферированной ячейки высокого давления, предотвращающей диффузию водорода в образец. По результатам исследования можно сделать следующие выводы: **1.** Установлено, что взаимодействие граната с СО<sub>2</sub> осуществляется по двум схемам:

Grt + CO<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 Mg-Carb + Ky + Coe + Grt<sub>r</sub> + Флюид [T = 950—1250 °C], (1)

Grt + CO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Флюид + Grt<sub>r</sub> [T = 1350—1550 °C], (2)

 $(Grt - гранат, Grt_r - перекристаллизованный гранат, Mg-Carb - магнезиальный карбонат,$ 

Ку – кианит, Сое – коэсит, Флюид – СО2-флюид с растворёнными компонентами)

Схема (1) включает частичное растворение, карбонатизацию и перекристаллизацию гранатов в CO<sub>2</sub>-флюиде в интервале температур 950-1250 °C, при этом формируются коэсит, кианит и карбонат. В результате взаимодействия по схеме (1) в перекристаллизованном гранате увеличивается содержание гроссулярового компонента относительно исходного. В температурном диапазоне 1350-1550 °C взаимодействие гранатов с CO<sub>2</sub> реализуется по схеме (2), при этом содержание гроссулярового компонента в перекристаллизованном гранате уменьшается относительно исходного. Плавление в исследованных системах не установлено во всём диапазоне температур (950-1550 °C), а средой кристаллизации являлся CO<sub>2</sub>-флюид с растворёнными компонентами.

**2.** Установлено, что индикаторными признаками гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием углекислого флюида, являются тренды изменения составов в зависимости от температуры, заключающиеся в увеличении содержания гроссулярового компонента в диапазоне температур 950-1250 °C и снижении в интервале 1350-1550 °C, а также наличие включений, содержащих карбонаты, кианит, коэсит и CO<sub>2</sub>. Обнаружение подобных особенностей у гранатов мантийных пород может быть проинтерпретировано как следствие взаимодействия этих пород с CO<sub>2</sub>-флюидом.

3. Во всем интервале температур зафиксированы инфильтрация флюида с растворенными компонентами в стенки графитовых капсул, а также растворение и перекристаллизация графита.

Интенсивность этих процессов возрастает с повышением температуры и увеличением длительности экспериментов. При этом графит капсул играет роль своебразной флюидной ловушки, что предоставляет дополнительный источник информации о процессах, происходящих во время эксперимента. Методика, включающая использование герметичной платиновой ампулы с внутренней графитовой капсулой, позволяет минимизировать неконтролируемые потери вещества, а также экстракцию железа в платину в экспериментах и представляется оптимальной для изучения систем с CO<sub>2</sub>-флюидом.

# ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНАТОВ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ С H2O-CO2-ФЛЮИДОМ ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Согласно исследованиям последних десятилетий (Pearson et al., 1995; Stachel, Harris, 2008; Shatsky et al., 2008; Pokhilenko, 2009; Sobolev et al., 2009; O'Reilly, Griffin, 2013; Shirey et al., 2013; Agashev et al., 2013, 2018; Похиленко и др., 2015) метасоматоз является одним из процессов, участвующих в мантийном минералообразовании, эволюции состава глубинных пород и перераспределении компонентов в мантии Земли. Распространённым агентом мантийного метасоматоза, согласно современным представлениям, являются флюиды системы C-O-H, компонентами которых являются, в том числе, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В пользу этого говорят находки включений, содержащих CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в природных алмазах (Navon, 1991; Guthrie et al., 1991; Klein-BenDavid et al., 2007; Tomlinson et al., 2007; Smith et al., 2015; Weiss et al., 2022) и мантийных силикатах (Ducea et al., 2005; Frezzotti, Peccerillo, 2007; Frezzotti, Touret, 2014; Elazar et al., 2021).

Исследование взаимодействия водно-углекислого флюида с минералами мантии Земли имеет большое значение для реконструкции формирования и эволюции карбонатизированных эклогитов и перидотитов, природного алмазообразования и глобального цикла углерода (Luth, 1999; Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Stagno et al., 2019). В ряде работ экспериментально определены положения линий реакций карбонатизации и декарбонатизации в системах силикат-карбонат в P,T-координатах (Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Willie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Pal'yanov et al., 2005). Однако взаимодействие H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюида с гранатом при P,T-параметрах мантии Земли экспериментально смоделировано лишь на примере чистого пиропа (Knoche et al., 1999). Процессы взаимодействия водно-углекислого флюида с природными гранатами мантийных парагенезисов остаются неизученными, и представляется актуальным экспериментальное моделирование взаимодействия H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюида с гранатами мантийных парагенезисов с целью установления характеристических признаков и тенденций изменений их состава в результате метасоматоза водно-углекислыми флюидами, а также для исследования закономерностей образования углеродных и углеродсодержащих фаз в данном процессе.

Поставлено 7 экспериментов по взаимодействию гранатов мантийных парагенезисов с водно-углекислым флюидом в системах лерцолитовый гранат—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O-углерод и эклогитовый гранат—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—углерод (здесь и далее Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C и Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C) при давлении 6.3 ГПа в интервале температур 950-1550 °C (шаг 100 градусов) с использованием беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в платиновых ампулах, футерованных графитом (см. главу 2 «Методика»). Изначальное содержание CO<sub>2</sub> в экспериментах составляло 12,8-12,9 масс. %, воды – 3,5 масс. %.

## 5.1. Результаты взаимодействия Grtec-H2O-CO2-C

Параметры и результаты экспериментов представлены в таблице 5.1, составы полученных фаз приведены в таблице 5.2. Фазовые отношения показаны на рисунке 5.1.

T, °C	t usson	Фазовый состав								
	і, часов	Grt <sub>EC</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C	Grt <sub>LZ</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -C							
950	100	Grt, Carb, Ky, Coe, Melt	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe, Melt							
1050	100	Grt, Carb, Ky, Coe, Melt	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe, Melt							
1150	80	Grt, Carb, Ky, Coe, Melt	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe, Melt							
1250	60	Grt, Ky, Melt	Grt, Cr-Ky, Melt							
1350	15	Grt, Ky, Melt	Grt, Cr-Ky, Melt							
1450	10	Grt, Ky, Melt	Grt, Cr-Ky, (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Melt							
1550	5	Melt	Grt, $(Al,Cr)_2O_3$ , Melt							

Таблица 5.1. Параметры экспериментов и фазовый состав полученных образцов.

Здесь и далее: Grt<sub>EC</sub> – гранат эклогитового парагенезиса, Grt<sub>LZ</sub> – гранат лерцолитового парагенезиса, Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Cr-Ky – хромсодержащий кианит, Сое – коэсит, Melt – силикатно-карбонатный расплав.



Рисунок 5.1. Объёмные доли фаз (%), полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C.

Образцы, полученные в экспериментах по взимодействию эклогитовый гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-С в температурном интервале 950-1150 °C, представляют собой агрегаты частично перекристаллизованного граната с новообразованными карбонатом, кианитом, коэситом и небольшими количествами закалённого расплава (не более 20 об. %). Кристаллы граната и коэсита размером 20-60 микрометров заключены в матрицу более мелкокристаллических (менее 10 мкм) карбоната, коэсита и кианита (рисунок 5.2 а, б, в). Обособления закалённого расплава приурочены к верхним частям ампул, структура расплава представлена лейстами и дендритами коэсита, силикатов и магнезиально-кальциевого карбоната с большим количеством свободного пространства между ними, вероятно, занятого H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидом на момент закалки (рисунки 5.2 а, 5.3 в, г). Установлено, что частично перекристаллизованные гранаты зональны (рисунок 5.2 г-е). Внутренние зоны имеют состав, идентичный исходному (18.6 масс. % MgO и 5.7 масс. % CaO).

При 950 °С в периферических зонах кристаллов граната доля MgO понижена до 14.5 масс. %, а CaO - повышена до 6.7 масс. % (рисунки 5.2 д, е). При 1050-1150 °С в краевых частях кристаллов граната содержания MgO повышены до 20.5 масс. %, а CaO - понижены до 2.3-3.2 масс. % (рисунок 5.4 б, таблица 5.2). Границы зон маркируются включениями карбоната, коэсита, кианита и CO<sub>2</sub> (рисунок 5.3 а, б). Зафиксировано, что синтезированные в экспериментах карбонаты имеют существенно магнезитовый состав, доля MgO – 39.0 - 40.0 масс. %. Концентрации железа и кальция в карбонатах сравнительно низки, порядка 9.0 -10.0 масс. % FeO и 1.0 - 1.6 масс. % CaO (таблица 5.2). Доля расплава в образце увеличивается с повышением температуры от < 5 об. % при 950 °С до порядка 20 об. % при 1150 °С. Расплав имеет бо́льшие содержания CaO – порядка 3.6 - 4.6 масс. % –, чем сосуществующие с ним карбонаты (таблица 5.2).

В экспериментах в диапазоне температур 1250-1450 °С получены агрегаты перекристаллизованного граната и новообразованного кианита с карбонатно-силикатным расплавом. Структура закалённого расплава массивная, без пустот и пор, что может указывать на отсутствие несмесимой с расплавом флюидной фазы в процессе эксперимента (рисунки 5.4 в, д, 5.5 а, б). Скопление кристаллов граната приурочено к верхней части ампулы, кристаллы кианита сконцентрированы на границе гранатового агрегата и расплава (рисунок 5.4 в, д, е). Графит формирует агрегаты пластинчатых кристаллов до 150 мкм, а также включения в гранате и кианите (рисунки 5.4 б, е, 5.5 а, в). Установлено, что кристаллы граната характеризуются зональностью. Их центральные части имеют более высокие содержания СаО (2.2 – 2.6 масс. %) и более низкие концентрации MgO (19.7 - 20.1 масс. %), чем периферические (1.0-1.5 масс. % СаО и 20.7 – 22.5 масс. % MgO) (рисунок 5.6 в, г, таблица 5.2). В центральных зонах часто

	Фаза	nA	Состав, масс. %										
<b>Т, °</b> С			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	Total	
-	Исходный гранат	_	41.7	0.4	22.1	0.5	10.5	0.3	18.6	5.7	-	99.7	
950	Melt	8	20(8)	0.2(1)	1.4(7)	-	0.4(2)	-	1.3(7)	4(2)	75 <sub>(6)</sub>	25 <sub>(6)</sub>	
	Coe	5	99.6 <sub>(6)</sub>	-	0.7(1)	-	0.4(1)	-	-	-	-	100.5(3)	
	Carb	7	-	-	-	-	10(2)	0.3(1)	40(3)	1.6(5)	48(1)	52(1)	
	Ку	17	37.0(5)	-	61.9(5)	0.5(1)	0.5(1)	-	-	-	-	100.0(5)	
	Grt rim	5	40.7(5)	-	22.5 <sub>(3)</sub>	0.2(0)	14.3(8)	0.9(1)	14.5(5)	6.7 <sub>(4)</sub>	-	99.8 <sub>(6)</sub>	
	Grt core	14	41.7(3)	0.3(1)	22.3(5)	0.6(2)	11.5(7)	0.4(1)	18.1(6)	5.7(2)	-	100.2(5)	
	Melt	5	41(2)	0.7(1)	6(3)	-	0.5(2)	-	0.5(2)	4(2)	49(6)	51(6)	
	Coe	3	100.6(4)	-	-	-	0.3(0)	-	-	-	-	100.7(2)	
1050	Carb	12	-	-	-	-	10(1)	0.3(0)	39(1)	1.1(1)	50(2)	50 <sub>(2)</sub>	
1050	Ку	7	37.1 <sub>(3)</sub>	-	62.0(4)	0.6(0)	0.4(2)	-	-	-	-	$100.1_{(6)}$	
	Grt rim	11	41.7(4)	-	23.1(2)	0.2(0)	13(2)	0.7(1)	18(1)	3.2(2)	-	100.1(6)	
	Grt core	8	41.7 <sub>(3)</sub>	0.3(1)	22.4(3)	0.4(0)	11.6(7)	0.5(1)	18.0(6)	5.5 <sub>(2)</sub>	-	100.1(4)	
1150	Melt	12	18(2)	0.4(1)	5(1)	-	1.3(2)	-	3.3(6)	4.6(6)	67 <sub>(3)</sub>	33 <sub>(3)</sub>	
	Coe	10	100.1(5)	-	-	-	0.3(1)	-	-	-	-	100.4(5)	
	Carb	28	-	-	-	-	9 <sub>(1)</sub>	0.3(1)	39(2)	1(1)	51(1)	100.4(5)	
	Ку	26	36.9(4)	-	62(1)	0.6(1)	0.5(3)	-	-	-	-	100.4(5)	
	Grt rim	43	42.1(3)	-	23.3(2)	0.2(1)	11(1)	0.6(1)	20.5(7)	2.3(2)	-	100.4(5)	
	Grt core	19	41.7 <sub>(3)</sub>	-	23.1 <sub>(2)</sub>	0.3(1)	12.3(8)	0.6(1)	19.3(4)	2.6(3)	-	100.4(5)	
1250	Melt	15	24(3)	0.4(1)	9 <sub>(3)</sub>	-	6(2)	0.2(0)	10(5)	6.0(9)	45 <sub>(8)</sub>	55 <sub>(8)</sub>	
	Ку	7	36.8(3)	0.3(1)	61.0(6)	0.5(1)	0.6(1)	-	0.5(2)	-	-	<b>99.7</b> (7)	
	Grt rim	20	41.9(2)	-	23.3(2)	0.2(0)	12.0(1)	0.5(0)	20.7(2)	1.5(1)	-	100.1(5)	
	Grt core	13	42.0(3)	-	23.3 <sub>(3)</sub>	0.21(4)	12.0(4)	0.50(4)	20.1(3)	2.2(3)	-	100.3(5)	
1350	Melt	20	30(1)	0.4(0)	10(2)	-	8.4(3)	0.3(0)	11.3(5)	6.1(6)	34(2)	66(2)	
	Ку	47	37.1(2)	-	61.5(3)	0.74(4)	0.5(0)	-	0.3(0)	-	-	100.0(5)	
	Grt rim	42	42.2(2)	-	23.4(2)	0.2(0)	11.1 <sub>(2)</sub>	0.45(5)	21.3(3)	1.3(1)	-	100.0(5)	
	Grt core	9	42.1(2)	0.4(1)	22.9(6)	0.2(0)	12.0(9)	0.4(1)	20.0(7)	2.3(4)	-	100.0(4)	
1450	Melt	6	33(3)	0.3(0)	16(2)	-	7.7(4)	0.3(0)	13(1)	5.3(6)	24(5)	76(5)	
	Ку	31	37.2(2)	-	61.6(3)	0.7(1)	0.5(1)	-	0.4(1)	-	-	100.3(5)	
	Grt rim	4	42.7(2)	-	23.7(1)	0.2(0)	9.5 <sub>(4)</sub>	0.4(0)	22.5 <sub>(3)</sub>	1.0(1)	-	100.0(4)	
	Grt core	17	41.9(3)	0.3(1)	22.4(3)	0.2(0)	12.3(5)	0.4(0)	19.7(6)	2.6(4)	-	99.9 <sub>(4)</sub>	
1550	Melt	17	34(2)	0.3(0)	20.2(7)	0.2(0)	8.7(5)	0.3(0)	13.5(6)	4.0(3)	19(4)	81(4)	

**Таблица 5.2.** Средние составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Здесь и далее: nA – число анализов; в скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака; Grt rim – краевые части кристаллов граната, Grt core – центральные части кристаллов граната; \*рассчитано исходя из дефицита сумм.



Рисунок 5.2. РЭМ-фотографии (BSE-режим, а-г) и элементные карты (д, е) полированных фрагментов образцов, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при температуре 950 °C (№ эксп. 2193/2). а – поликристаллический агрегат граната, кианита, коэсита и карбоната с обособлением карбонатно-силикатного расплава; б – общий вид агрегатов коэсита, карбоната и силикатов; в, г – зональные кристаллы граната; д, е – элементные карты изображения «г» по Mg и Ca.

располагаются включения расплава, графита и кианита (рисунки 5.4 а, б, г, 5.5 г). Фазы, образующиеся при закалке расплава во включениях представлены коэситом, карбонатом и CO<sub>2</sub> (рисунок 5.7). Необходимо отметить, что и в центральных, и в краевых частях содержания CaO ниже, а MgO – выше, чем в исходном гранате. Также установлено образование зоны высококальциевого (до 4 масс. % CaO), вероятно, закалочного граната на контакте с карбонатносиликатным расплавом. В данной зоне отмечены включения дендритных карбонатно-силикатный расплавом. В данной зоне отмечены включения дендритных карбонатно-силикатный расплав обладает достаточно высокими концентрациями кальция – 5.3 – 6.1 масс. % CaO. При этом с повышением температуры в расплаве увеличивается доля SiO<sub>2</sub> (с 24 масс. % при 1250 °C до 24 масс. % при 1450 °C) (таблица 5.2), что хорошо согласуется с увеличением степени частичного плавления от 25 об. % при 1250 °C до 75 об. % при 1450 °C.

При температуре 1550 °C в изученной системе установлено полное плавление исходных веществ. Полученный образец представлен закалённым расплавом с вкрапленностью уплощённых кристаллов графита размером до 100 мкм (рисунок 5.5 д). Катионный состав расплава идентичен катионному составу исходного граната, доля SiO<sub>2</sub> составляет 34 масс. %, доля CO<sub>2</sub> - 19 масс. % (таблица 5.2).



Рисунок 5.3. РЭМ-фотографии (BSE-режим, а, б) и элементные карты (в, г) полированных фрагментов образцов, полученных в результате взаимоедействия Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в диапазоне температур 1050-1150 °C (№ эксп. 2191/2, 720/8). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, б – включения в гранате, маркирующие границы между внешними и внутренними зонами кристаллов; в, г– элементные карты образца по Mg и Ca.



Рисунок 5.4. РЭМ- (BSE-режим, б-е) и оптические (режим тёмного поля, а) фотографии полированных фрагментов образцов, полученных при взаимодействии Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1250 и 1350 °C (№ эксп. 2243/2, 1175/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, г – скопления расплавных включений в центральных частях кристаллов граната; б – поликристаллический агрегат граната, кианита, коэсита и карбоната с интерстициальным карбонатно-силикатным расплавом; В, д, е – кристаллы кианита на контакте агрегата граната с карбонатно-силикатным расплавом; Q-Grt – закалочный гранат.



Рисунок 5.5. РЭМ- (BSE-режим, а-в,д) и оптические (режим тёмного поля, г) фотографии полированных фрагментов образцов, полученных при взаимодействии Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1450 и 1550 °C (№ эксп. 1085/4, 1174/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а – кристаллы графита в интерстициях гранатового агрегата и на контакте граната и кианита с карбонатно-силикатным расплавом; б, в – крупные расплавные включения в гранате; г – скопления расплавных включений в центральных частях кристаллов граната; д – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента.



Рисунок 5.6. Представительные профили распределения магния и кальция в гранатах, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в интервале температур 950-1350 °C (№ эксп. 2193/2, 2191/2, 2243/2, 1175/5).

Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.



Рисунок 5.7. КР-спектры включений в гранатах из экспериментов по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в интервале температур 1250-1450 °C (№ эксп. 2243/2, 1175/5, 1085/4). Для ясности спектры смещены по вертикали.

Температуры экспериментов указаны на рисунке.

#### 5.2. Результаты взаимодействия GrtLz-H2O-CO2-C

Параметры и результаты экспериментов представлены в таблице 5.1, составы полученных фаз приведены в таблице 5.3. Фазовые отношения показаны на рисунке 5.8.

В интервале температур 950-1150 °С образцы, полученные в экспериментах по взаимодействию лерцолитовый гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (здесь и далее - Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C) представлены поликристаллическими агрегатами карбоната, хромсодержащего кианита, коэсита и частично перекристаллизованного граната с небольшими порциями карбонатно-силикатного



**Рисунок 5.8.** Объёмные доли фаз (%), полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C.

расплава. Относительно крупные кристаллы граната и коэсита (30-80 мкм) сосуществуют с более мелкокристаллическими силикатами и карбонатами (менее 15 мкм) (рисунки 5.9 а, б, в, г, 5.10 б). Установлено, что полученные гранаты имеют зональное строение (рисунок 5.9 г-е). Состав центральных частей статистически не отличим от исходного граната (20.2 масс. % MgO и 5.8 масс. % CaO, таблица 5.3). При 950 °C в краевых частях содержание магния снижено до 13.3 масс. % MgO, а кальция, напротив, повышено до 11 масс. % CaO (рисунки 5.9 д, е, 5.13 а).

При 1050-1150 °C в периферических частях кристаллов гранатов доля магния повышена до 20.5-22 масс. % MgO (1050-1150 °C), а кальция, напротив, понижена до 3.1-4.8 масс. % CaO (рисунок 5.13 б, таблица 5.3). Толщина периферических зон кристаллов граната не превышает 30 мкм. На границах центральных и периферических зон сконцентрированы включения карбоната, коэсита, кианита и CO<sub>2</sub>. Полученные карбонаты по составу отвечают слабо железистому магнезиту, концентрации MgO 40.6 – 41.0 масс. %, железа – 5.3-6.0 масс. % FeO и кальция – 0.9-1.2 масс. % CaO (таблица 5.3). В синтезированном в экспериментах кианите установлены высокие концентрации хрома, до 25 масс. %, при этом молекулярное отношение Cr/(Cr+Al) растёт с повышением температуры от 0.22 при 950 °C до 0.30 при 1150 °C и превышает данное значение для краевых зон кристаллов граната (0.17-0.19). Небольшие порции расплава образуют

обособления в нижних частях ампул (рисунок 5.10 в, г-е) или занимают межзерновое пространство (рисунок 5.10 а, б), объёмная доля расплава повышается от < 5 об.% при 950 ° до 15-20 об. % при 1150 °C. Как и в экспериментах с эклогитовым гранатом, расплав характеризуется относительно высокими содержаниями кальция (3-35 масс. % CaO) (таблица 5.3).

В температурном диапазоне 1250-1550 °C полученные образцы представляют собой поликристаллические агрегаты граната и высокоглинозёмистой фазы (кианит и/или фаза (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сосуществующие с карбонатно-силикатным расплавом (рисунок 5.11 а). Образование кианита зафиксировано при температурах 1250-1450 °C, фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при температурах 1450 и 1550 °C. Скопления крупных (до 400 мкм) кристаллов граната приурочены к нижним частям ампул, на границе агрегатов граната с расплавом располагаются кристаллы кианита и/или фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 80 мкм) (рисунок 5.11 д, 5.12 а, г). Кристаллы граната зональны. В центральных частях кристаллов концентрации кальция выше, чем в краевых (2.4-3.2 и 1.5-1.7 масс. % СаО, соответственно), а концентрации магния, напротив, ниже в центральных и выше – в периферических (21.0-22.6 и 22.6-24.2 масс. % MgO соответственно) (рисунок 5.13 в, г, таблица 5.3). При этом стоит отметить, что и центральные, и краевые зоны гранатов характеризуются бо́льшими содержаниями магния и меньшими - кальция, чем исходный гранат. К центральным зонам кристаллов гранатов также приурочены включения расплава, графита и кианита/фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунки 5.12 в, 5.14). В качестве закалочных фаз расплава во включениях установлены коэсит, карбонат, корунд и СО<sub>2</sub> (рисунок 5.14). На контакте граната с карбонатносиликатным расплавом отмечено формирование закалочного граната с повышенными содержаниями кальция (до 4 масс. % CaO), а также с большим количеством крупных включений расплава и дендритных закалочных фаз (рисунки 5.12 б, д, е, 5.13 г). Закалённый расплав имеет достаточно высокие концентрации кальция (5.3-9.0 масс. % CaO) (рисунок 5.11 б-г). Содержание SiO<sub>2</sub> возрастает с увеличением температуры от 25 масс. % при 1250 °С до 39 масс. % при 1550 °С. Доля СО<sub>2</sub>, напротив, уменьшается с увеличением температуры от 48 масс. % при 1250 °С до 18 масс. % при 1550 °C (таблица 5.3). Данная закономерность находится в соответствии с увеличением степени плавления в изученных системах от 40 об. % при 1250 °C до более чем 90 об. % при 1550 °С.

	Фаза	nA											
Т, °С			SiO	TO	41.0		остав, м	acc. %	Ma	CaO	CO	Tatal	
	Исхолиций		5102	1102	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reo	MINU	MgO	CaO		Total	
-	гранат	-	41.3	0.7	17.4	6.6	7.7	0.3	20.2	5.8	-	100.0	
950	Melt	7	31(5)	0.4(2)	4(2)	1.3(6)	1.8(9)	0.2(0)	2(1)	3(1)	57 <sub>(9)</sub>	43(9)	
	Coe	36	100.2(5)	-	-	0.2(0)	0.2(0)	-	-	-	-	100.3(5)	
	Carb	7	-	-	-	-	<b>6</b> (1)	0.3(0)	41(2)	1.2(2)	52(1)	50 <sub>(2)</sub>	
	Cr-Ky	8	35(2)	0.3(1)	44(2)	19.0(9)	0.5(1)	-	-	-	-	99.7 <sub>(6)</sub>	
	Grt rim	13	$40.4_{(4)}$	0.4(0)	18.4(3)	6.4(3)	10(1)	0.7(1)	13.3(9)	11(1)	-	<b>99.9</b> (7)	
	Grt core	18	41.5 <sub>(3)</sub>	0.8(3)	17.4(2)	7.1 <sub>(3)</sub>	7.5 <sub>(3)</sub>	0.3(1)	19.8(3)	6.0(1)	-	99.4 <sub>(6)</sub>	
	Melt	14	20(9)	-	3(1)	1.1(7)	1.4(8)	-	6(4)	7 <sub>(4)</sub>	61 <sub>(6)</sub>	38(5)	
	Coe	1	100.93	-	-	-	-	-	-	-	-	100.93	
1050	Carb	16	-	-	-	-	7(1)	0.3(1)	41(1)	1.2(1)	50.7(9)	49.3 <sub>(9)</sub>	
1050	Cr-Ky	20	34.7(3)	-	44.7(5)	19.9(5)	0.47(5)	-	-	-	-	100.0(5)	
	Grt rim	4	41.9(5)	-	20.0(7)	5.9(5)	8.0(9)	0.6(1)	20.5(1)	4.8(3)	-	100.8(1)	
	Grt core	4	41.7(2)	-	18.4(8)	6.2(8)	8(1)	0.5(1)	19(1)	5.8(2)	-	100.4(2)	
1150	Melt	3	7 <sub>(3)</sub>	-	3(2)	0.6(3)	2.0(1)	0.2(1)	9(2)	35(4)	43(2)	57(2)	
	Coe	4	100.0(6)	-	-	-	-	-	-	-	-	100.0(6)	
	Carb	18	-	-	-	0.3(1)	5.3(7)	0.2(0)	40.6(8)	0.9(1)	52.7(9)	47.2(9)	
	Cr-Ky	17	34.0(3)	0.3(0)	40(1)	25(1)	0.3(1)	-	0.3(0)	-	-	100.1(4)	
	Grt rim	9	41.7(3)	-	19.5(2)	6.0(3)	7.0(7)	0.5(0)	22.0(6)	3.1(4)	-	99.8 <sub>(8)</sub>	
	Grt core	10	41.6(2)	-	18.7(4)	6.8(3)	8.4(2)	0.4(1)	20.6(1)	3.6(3)	-	100.1(4)	
	Melt	8	25(2)	0.4(1)	6.0(2)	1.1(1)	4.0(1)	-	10.2(5)	5.3(4)	48(2)	52(2)	
1250	Cr-Ky	4	33.5 <sub>(3)</sub>	-	35.9(8)	29.2(7)	0.5(0)	-	0.4(0)	-	-	99.4 <sub>(6)</sub>	
1250	Grt core	3	41.6(3)	-	18.5(1)	7.0(1)	8.0(3)	-	21.5(3)	2.4(2)	-	99.0 <sub>(5)</sub>	
	Grt rim	17	42.0(2)	-	18.8(2)	6.9(2)	7.8(1)	-	22.6(2)	1.7(1)	-	99.7 <sub>(5)</sub>	
	Melt	20	29(3)	0.4(1)	8(2)	2(1)	5.6(5)	0.2(0)	14(1)	7(3)	33(7)	66(7)	
	Cr-Ky	39	33.7 <sub>(2)</sub>	-	37.5 <sub>(3)</sub>	27.6(3)	0.5(1)	-	0.5(0)	-	-	99.8 <sub>(4)</sub>	
1350	Grt core	11	41.8(4)	-	22(1)	7(1)	9 <sub>(1)</sub>	0.4(1)	21.0(4)	2.6(6)	-	100.0(3)	
	Grt rim	82	41.8(2)	-	18.9(3)	6.9(4)	7.4 <sub>(3)</sub>	0.4(1)	22.8(3)	1.5(2)	-	99.7 <sub>(4)</sub>	
1450	Melt	10	29(6)	0.3(1)	9(4)	2(1)	6(1)	0.2(1)	16(4)	9 <sub>(4)</sub>	30(7)	71(7)	
	Crn-Eskss	25	1.0(1)	0.4(1)	37.3(5)	59.5 <sub>(6)</sub>	$1.1_{(1)}$	-	0.7(1)	-	-	100.0(6)	
	Cr-Ky	9	33.7 <sub>(2)</sub>	-	38.2(5)	26.7(6)	0.45(8)	-	0.49(4)	-	-	99.6 <sub>(4)</sub>	
	Grt core	6	42.1 <sub>(3)</sub>	0.35(5)	18.5(5)	6(1)	8.5(4)	0.4(1)	21.2(2)	3.2(3)	-	100.0(5)	
	Grt rim	15	41.9(2)	-	18.8(3)	7.1 <sub>(3)</sub>	6.8(6)	0.4(1)	22.9(5)	1.7(4)	-	99.6 <sub>(4)</sub>	
1550	Melt	26	39 <sub>(6)</sub>	0.3(1)	13(5)	3(1)	4.6(9)	0.2(1)	15(4)	6(2)	18(7)	82(7)	
	Crn-Eskss	29	1.4(1)	0.2(0)	43.1(4)	53.4(6)	1.0(1)	-	1.00(4)	-	-	100.2(5)	
	Grt core	5	42.2(1)	0.3(1)	19.1(4)	5.2(8)	6.5(4)	0.4(0)	22.6(3)	3.2(4)	-	99.5 <sub>(3)</sub>	
	Grt rim	28	42.3(2)	-	19.2(2)	7.2(4)	5.0(4)	0.4(1)	24.2(4)	1.6(3)	-	99.9 <sub>(4)</sub>	

**Таблица 5.3.** Средние составы фаз, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C согласно данным энергодисперсионной спектроскопии.



Рисунок 5.9. РЭМ-фотографии (BSE-режим, а-г) и элементные карты (д, е) полированных фрагментов образцов, полученных в результате взаимодействия Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при T = 950 °C (№ эксп. 2193/2). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунке. а – кристаллы зонального граната, а также кианита и карбоната в закалённом расплаве; б – поликристаллический агрегат граната, кианита, коэсита и карбоната; в-е – зональные кристаллы граната;



**Рисунок 5.10.** РЭМ-фотографии (ВЅЕ-режим, а-в) и элементные карты (г, д, е) полированных фрагментов образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при T = 950-1150 °C. а, б – интерстициальный карбонатно-силикатный расплав; в – дендритная структура закалённого расплава; г, д, е – элементные карты образца по Mg, Ca и Si.



Рисунок 5.11. РЭМ-фотографии (BSE-режим, а, д), и элементные карты (б-г) полированных фрагментов образцов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1250 и 1350 °C (№ эксп. 2188/2, 1175/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунке. а – общий вид сечения платиновой ампулы после эксперимента; б-г – элементные карты образца по Mg, Ca, Al; д – кристаллы кианита и фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на контакте агрегата граната с карбонатно-силикатным расплавом.



Рисунок 5.12. РЭМ-фотографии (BSE-режим, г-ж, и-л), оптическая микрофотография (режим тёмного поля, з) и элементные карты (а-в) полированных фрагментов образцов, полученных при взаимодействии Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при температурах 1450 и 1550 °C (№ эксп.1085/4, 1174/5). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунке. а, г – кристаллы кианита и фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на контакте агрегата граната с карбонатно-силикатным расплавом; б, д, е – крупные включения карбонатно-силикатного расплава в закалочном гранате; в – включения хромсодержащего кианита, фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, закалённого расплава и CO<sub>2</sub> в гранате.



Рисунок 5.13. Представительные профили распределения магния и кальция в гранатах, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в интервале температур 950-1550 °C (№ эксп. 2193/2, 720/8, 1175/5, 1174/5). Quench – закалённый гранат. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунке.



Рисунок 5.14. КР-спектры включений в гранатах из экспериментов по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в интервале температур 1350-1550 °C (№ эксп. 1175/5, 1085/4, 1174/5). Для ясности спектры смещены по вертикали. Температуры экспериментов указаны на рисунке.

# 5.3. Особенности полученных фаз

#### 5.3.1. Перекристаллизованные гранаты

Составы перекристаллизованных гранатов, полученных при взаимодействии  $Grt_{EC}-H_2O-CO_2-C$  образуют два хорошо различимых тренда в зависимости от температуры на тройной диаграмме (альмандин+спессартин)-гроссуляр-пироп. При температуре 950 °C тренд направлен в сторону уменьшения содержания магния и увеличения содержания кальция и железа, а в диапазоне 1150-1450 °C напротив, в сторону увеличения содержания магния и уменьшения концентрация кальция и железа (рисунок 5.15). При 950 °C доля пиропового компонента в перекристаллизованных гранатах снижается от 64.0 мол. % (в исходном) до 49.7 мол. %, при этом содержания альмандинового компонента возрастает от 22.2 до 32.9 мол. %, а гроссулярового - от

13.8 до 18.8 мол. %. В температурном интервале 1050-1550 °С в перекристаллизованных гранатах доля пиропового компонента возрастает до 78.9 мол. %, тогда как доли альмандинового и гроссулярового уменьшаются до 18.7 и 2.3 мол. %, соответственно.

Тренды изменения составов перекристаллизованных гранатов из экспериментов по взаимодействию  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C сходны с таковыми по взаимодействию  $Grt_{EC}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (рисунок 5.16). При температуре 950 °C в гранатах доля магнезиального компонента (пироп + кноррингит) уменьшается до 44.7 мол. % относительно 71.2 мол. % в исходном, а содержание гроссулярового минала увеличивается от 14.2 мол. % в исходном до 32.8 мол.%. В интервале 1150-1550 °C содержание гроссулярового компонента в гранатах уменьшается до 3.3 мол. %, а доля магнезиального увеличивается до 86.6 мол. %. Содержание хрома в перекристаллизованных гранатах слабо повышается с увеличением температуры, отношение Cr/(Cr+Al) мол. возрастает от 0.17-0.19 при 950-1150 °C до 0.20 при 1250-1550 °C.

Несмотря на контрастный состав исходных систем (в первую очередь, по содержаниям хрома и магния), полученные в экспериментах перекристаллизованные гранаты демонстрируют ряд общих характеристик. Во-первых, кристаллы полученных гранатов зональны, что выражено в наличии центральных частей с составами идентичным или близким к исходному, и периферических с составами, отличающимися от центральных частией по содержаниям магния и кальция. В периферических частях кристаллов при T = 950 °C понижено содержание магния относительно исходного, а в интервале 1050-1550 °C – напротив, повышено. Во-вторых, в температурном диапазоне 950-1150 °C границы между центральными и периферическими зонами кристаллов граната маркируются включениями кианита, коэсита, магнезиального карбоната и карбонатно-силикатного расплава. В интервале 1250-1550 °C включения расплава, кианита и фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приурочены к центральным частям кристаллов граната.



**Рисунок 5.15.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при P= 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %). Стрелками показаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры. Alm – альмандин, Sps – спессартин, Grs – гроссуляр, Prp – пироп.



**Рисунок 5.16.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната. Стрелками показаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры. Alm – альмандин, Sps – спессартин, Grs – гроссуляр, Prp – пироп, Uv – уваровит, Knr - кноррингит.

## 5.3.2. Новообразованные карбонаты и карбонатно-силикатные расплавы

Следует отметить, что среда минералообразования в экспериментах в системе гранат-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C представлена, наиболее вероятно, расплавом, обогащённым летучими компонентами (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O). Для ясности фаза, чьи продукты закалки были идентифицированы в будет именоваться «расплавом».

Продукты закалки расплавов, полученные в экспериментах в интервале температур 950-1150 °С имеют дендритную структуру с большим количеством пустот, что позволяет предположить большую долю летучих компонентов, отделившихся в процессе закалки. Для более точной катионного состава расплавов оценки данных можно использовать инфильтрованные фазы В графитовой капсуле, так как графит капсул, являясь поликристаллическим агрегатом, играет роль своеобразной флюидной ловушки. Суммируя данные анализов инфильтрованных фаз и закалённых расплавов, можно утверждать, что полученные в экспериментах выплавки обладают более высоким X<sub>Ca</sub> (X<sub>Ca</sub> = Ca/(Ca+Mg+Fe) мол.),

чем исходные и сосуществующие с ними гранаты. Вне зависимости от состава системы, с повышением температуры и увеличением степени плавления  $X_{Ca}$  в расплавах уменьшается от 0.5-1 при 950 °C до 0.15-0.3 при 1550 °C, а катионный состав расплавов закономерно приближается к катионному составу исходных гранатов (рисунки 5.17, 5.18, 5.19а). Также при повышении температуры от 950 до 1550 °C в карбонатно-силикатных расплавах увеличивается содержание силикатного компонента от 20 до 39 масс. % SiO<sub>2</sub> и уменьшается содержание CO<sub>2</sub> от 75 до 18 масс. % (рисунок 5.20), что хорошо согласуется с увеличением объёмной доли выплавки от 5 до >90 об. %.



**Рисунок 5.17.** Тройные диаграммы составов карбонатов и закалённых карбонатно-силикатных расплавов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при P= 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %).

Карбонаты, образующиеся в температурном интервале 950-1150 °C отвечают по составу Fe,Ca-содержащему магнезиту. Х<sub>Mg</sub> ожидаемо выше для системы Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C, однако содержания кальция в карбонатах слабо отличаются для изученных систем (рисунки 5.17, 5.18).



**Рисунок 5.18.** Тройные диаграммы составов карбонатов и закалённых карбонатно-силикатных расплавов, полученных в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при P= 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, а также состав исходного граната (мол. %).


Рисунок 5.19. Тройные диаграммы составов инфильтрованных фаз в графитовых капсулах, а также полученных в экспериментах карбонатно-силикатных расплавов (мол. %).



**Рисунок 5.20.** Тройные диаграммы составов карбонатно-силикатных расплавов, полученных в экспериментах по взаимодействиям Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (a) и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (б) (масс. %). Стрелками показано изменение составов расплавов с увеличением температуры.

## 5.3.3. Хромсодержащий кианит и фаза (Al,Cr)2O3

Специфической особенностью кианита, синтезированного в экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в температурном интервале 950-1450 °C являются высокие концентрации хрома. При этом отношение Cr/(Cr+Al) возрастает от 0.22 при 950 °C до 0.31-0.35 при 1250-1450 °C (рисунок 5.21). Образующаяся при температурах 1450 и 1550 °C фаза (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет приблизительно равные соотношения алюминия и хрома, при повышении температуры содержание хрома в ней несколько снижается (рисунок 5.21).



Рисунок 5.21. Зависимость отношения Cr/(Cr+Al) в гранате, кианите и фазе (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры.

### 5.4. Реконструкция взаимодействия мантийных гранатов с водно-углекислым флюидом

По результатам экспериментов возможно провести реконструкцию процессов взаимодействия в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6.3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C. Зафиксированные увеличение размерности кристаллов граната, а также их зональность указывают на перекристаллизацию граната в расплаве. В температурном интервале 950-1150 °C интенсивность перекристаллизации, представленная как отношение площади внешней зоны кристаллов гранатов (в сечении) к общей площади сечения составляет 40-60 %. Отсутствие участков кристаллов с реликтовым составом, идентичным исходному, при T  $\geq$  1250 °C и выше позволяет утверждать, что при этих температурах гранаты полностью перекристаллизованы. На основе полученных данных установлено четыре схемы взаимодействия гранатов с водно-углекислым флюидом:

Grt + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$\rightarrow$$
Mg-Carb + Ky + Coe + Расплав + Grt<sub>r</sub> [950-1150 °C] (3)  
Grt<sub>EC</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Grt<sub>r</sub> + Расплав + Ky [1250-1450 °C] (4)

## Grt<sub>LZ</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ Grt<sub>r</sub> + Расплав ± Ky ± (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1250-1550 °C] (5) Grt<sub>EC</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ Расплав [1550 °C] (6)

(Grt – гранат, Grt<sub>EC</sub> – эклогитовый гранат, Grt<sub>LZ</sub> – лерцолитовый гранат, Grt<sub>r</sub> -

перекристаллизованный гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Mg-Carb – магнезиальный карбонат) При взаимодействии по схеме (3) в диапазоне температур 950-1150 °C происходит образование кианита, коэсита, магнезиального карбоната и высококальциевого карбонатно-силикатного расплава, а также перекристаллизация граната. Взаимодействие гранат- $H_2O$ -CO<sub>2</sub> по схеме (4) в температурном интервале 1250-1450 °C приводит к перекристаллизации граната и формированию кианита и карбонатно-силикатного расплава. При этом в перекристаллизованном гранате уменьшается доля гроссулярового компонента, а расплав обогащается кальцием. Схема (5) соответствует взаимодействию лерцолитовый гранат-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, сопровождающемуся формированием карбонатно-силикатного расплава и высокоглинозёмистой хромсодержащей фазы (хромкианита и/или фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также полной перекристаллизацией граната со снижением в нём концентраций кальция при температурах 1250-1550 °C. Схема (6) отвечает полному плавлению в системе с эклогитовым гранатом при T = 1550 °C.

Принципиальным отличием системы гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C от системы гранат-CO<sub>2</sub>-C является формирование в первой карбонатно-силикатного расплава. Имеющиеся в системе летучие компоненты растворяются в расплаве, и он в дальнейшем играет роль среды кристаллизации для твёрдых фаз (гранат, карбонат, кианит, коэсит, фаза (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и принимает участие в перераспределении катионов.

Таким образом, в серии экспериментов продемонстрировано, что при Р,Т-параметрах литосферной мантии эклогитовые и лерцолитовые гранаты взаимодействовуют с водноуглекислым флюидом с образованием карбонатов и карбонатно-силикатных расплавов, что сопровождается перераспределением двухвалентных катионов (в первую очередь, кальция и магния) между гранатом и карбонатами/расплавами. Кальций перераспределяется преимущественно в карбонатно-силикатный расплав, магний – в кристаллическую фазу (гранат и карбонат), при этом коэффициент распределения магния D<sub>Me</sub>[Grt/Carb] < 1.

## 5.5. Результаты исследования материала графитовых капсул после экспериментов

С учётом установленной ранее проницаемости графита по отношению к карбонатносиликатным расплавам при Р,Т-параметрах верхней мантии (Palyanov et al., 2015) было проведено детальное изучение графитовых капсул после экспериментов методами рентгеноспектрального анализа и растровой электронной микроскопии для установления закономерностей инфильтрации вещества системы в стенки капсул при различных температурах и длительностях экспериментов.

Инфильтрация расплавов выражена в образовании в стенках графитовых капсул кристаллов силикатных, карбонатных и оксидных фаз субмикронного размера. Валовый состав инфильтрованных фаз в каждом отдельно взятом эксперименте близок или идентичен составу полученного расплава (рисунок 5.19). Распределение этих фаз в стенках капсул неоднородно, что хорошо демонстрируют элементные карты (рисунок 5.22) и профили распределения компонентов (рисунок 5.23). Наибольшие концентрации инфильтрованных фаз установлены для слоя стенок графитовых капсул толщиной ~100-150 мкм на контакте с образцом, наименьшие – в их центральных частях (рисунки 5.22, 5.23). На границе графита с платиновыми ампулами также обнаруживается небольшое увеличение доли инфильтрованных фаз (рисунок 5.23), что свидетельствует о просачивании расплавов через всю стенку графитовой капсулы толщиной в 500 мкм и последующем образовании плёнки расплава между платиной и графитом. При температуре 1050 °C и длительности 80 часов максимальное содержание новообразованных фаз в графите достигает 3.5 масс.%. При температуре 1250 °С и длительности 60 часов это значение составляет 11 масс. %, а при температуре 1550 °С и длительности 5 часов – порядка 15 масс. % (рисунок 5.23). Таким образом, интенсивность инфильтрации увеличивается с повышением температуры экспериментов и увеличением их длительности.

В настоящей работе в продемонстрировано, что графитовые капсулы, применяемые при постановке петрологических экспериментов, являются проницаемыми по отношении к флюидным и расплавным фазам в изученном диапазоне Р,Т-параметров. При отсутствии внешних герметичных ампул (например, платиновых) подобное явление будет приводить к неконтролируемым потерям вещества, особенно в длительных высокотемпературных экспериментах.

При анализе материала платиновых ампул методом энергодисперсионной спектрометрии установлено, что содержания в нём железа находятся ниже пределов обнаружения. Данный факт свидетельствует о том, что методика, включающая платиновые ампулы с внутренними графитовыми капсулами, эффективно препятствует экстракции железа из фаз исследуемых систем в платину ампул.



**Рисунок 5.22.** Карты распределения кремния, кальция, магния и алюминия в стенках графитовой капсулы после эксперимента по взаимодействию Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при 1250 °C, t = 60 часов.



**Рисунок 5.23.** Представительные профили распределения кальция, магния, алюминия, железа и кремния в стенках графитовых капсул после экспериментов согласно данным энергодисперсионной спектроскопии. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

## 5.6. Основные выводы

Проведено экспериментальное моделирование взаимодействия эклогитовых и лерцолитовых гранатов с водно-углекислым флюидом при давлении 6.3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C. Сделаны следующие выводы:

**1.** Установлены процессы перекристаллизации, а также частичных карбонатизации и плавления гранатов. Выделены четыре схемы взаимодействия гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>:

Grt + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Mg-Carb + Ky + Coe + Расплав + Grt<sub>r</sub> [950-1150 °C] (3)

 $Grt_{EC} + CO_2 + H_2O \rightarrow Grt_r + Расплав + Ky [1250-1450 °C] (4)$ 

 $Grt_{LZ} + CO_2 + H_2O \rightarrow Grt_r + Paсплав \pm Ky \pm (Al,Cr)_2O_3 [1250-1550 °C] (5)$ 

Grt<sub>EC</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Расплав [1550 °C] (6)

(Grt – гранат, Grt<sub>EC</sub> – эклогитовый гранат, Grt<sub>LZ</sub> – лерцолитовый гранат, Grt<sub>r</sub> -

перекристаллизованный гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Mg-Carb – магнезиальный карбонат) При взаимодействии по схеме (3) в диапазоне температур 950-1150 °C происходят образование кианита, коэсита, магнезиального карбоната и высококальциевого карбонатно-силикатного расплава, а также перекристаллизация граната. Взаимодействие гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> по схеме (4) в температурном интервале 1250-1450 °C приводит к перекристаллизации граната и формированию кианита и карбонатно-силикатного расплава. При этом в перекристаллизованном гранате уменьшается доля гроссулярового компонента, а расплав обогащается кальцием. Схема (5) соответствует взаимодействию лерцолитовый гранат-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, сопровождающемуся формированием карбонатно-силикатного расплава и высокоглинозёмистой хромсодержащей фазы (хромкианита и/или фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также полной перекристаллизацией граната со снижением в нём концентраций кальция при температурах 1250-1550 °C. Схема (6) отвечает полному плавлению в системе с эклогитовым гранатом при T = 1550 °C. Средой кристаллизации в экспериментах являлся обогащённый летучими компонентами (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) карбонатносиликатный расплав.

2. Экспериментально установлены индикаторные характеристики гранатов, перекристаллизованных в водно-углекислом флюиде. Выявлены тренды изменения составов гранатов зависимости от температуры, заключающиеся в повышении содержания гроссулярового компонента при температуре 950 °C и уменьшении его содержания в интервале температур 1050-1550 °C. Включения в перекристаллизованных гранатах представлены Mg-карбонатом, кианитом, коэситом, фазой (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, закалённым карбонатно-силикатным расплавом и CO<sub>2</sub>.

**3.** Во всём диапазоне температур отмечена инфильтрация карбонатно-силикатного расплава в стенки графитовых капсул. Установлено, что инфильтрация осуществляется через всю толщину стенок графитовых капсул, а интенсивность инфильтрации повышается с увеличением температуры экспериментов. Максимальные концентрации инфильтрованных фаз в графите составляют от 3,5 масс. % при 950 °C до 15 масс. % при 1550 °C. Таким образом, графит капсул

действует в качестве флюидной ловушки и предоставляет дополнительный материал для исследований. Методика, включающая герметичную платиновую ампулу с графитовой футеровкой позволяет избежать неконтролируемых потерь вещества и экстракции железа в платину в длительных высокотемпературных высокобарических петрологических экспериментах и представляется оптимальной для моделирования систем с расплавами и флюидами.

## ГЛАВА 6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФАЗ ЭЛЕМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В СИСТЕМАХ ГРАНАТ-СО<sub>2</sub>-С И ГРАНАТ-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-С ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

6.1. Особенности фаз элементарного углерода, полученных при взаимодействии гранат-СО<sub>2</sub>-С и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C

## 6.1.1. Взаимодействия Grtec-CO2-C и GrtLz-CO2-C

Сопоставление полученных данных в системах с лерцолитовым и эклогитовым гранатом продемонстрировало, что различия в поведении фаз элементарного углерода в них отсутствуют. Закономерности роста алмаза в зависимости от температуры и длительности экспериментов приведены в таблице 6.1. В результате детального изучения граней {100} и {111} затравочных кристаллов алмаза установлено, что образование наросших слоёв происходило только в диапазоне 1250-1550 °C, а при более низких температурах не отмечено ни роста, ни растворения. Нуклеация алмаза в исследованном Р,Т-интервале не зафиксирована. Во всех экспериментах установлено образование кристаллов метастабильного графита на границе образцов и графитовых капсул и в интерстициях карбонатно-силикатных агрегатов. Средой кристаллизации графита и алмаза являлся СО<sub>2</sub>-флюид с растворёнными компонентами.

		Рост алмаза на	Толщина наросшего слоя алмаза,		
T, ⁰C	Т, часов	затравочных	МКМ		
		кристаллах	{111}	{100}	
950	100	-	-	-	
1050	100	-	-	-	
1150	80	-	-	-	
1250	60	+	1	2	
1350	15	+	2	3	
1450	10	+	1.5	3	
1550	5	+	2	4	

**Таблица 6.1.** Результаты экспериментов по взаимодействию гранат-CO<sub>2</sub>-C, P = 6.3 ГПа.

Размер кристаллов графита увеличивается при повышении температуры от 2-5 мкм (950-1150 °C, рисунок 6.1 а), до 10-15 мкм (1250 °C, рисунок 6.1 б) и 20-30 мкм (1350-1550 °C, рисунки 6.1в,г и 6.2а-в).



**Рисунок 6.1.** РЭМ-фотографии (BSE-режим) образцов, полученных в экспериментах в системах Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C (в, г, д, и) и Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C (а, б, е, ж, з). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

а, б, в – кристаллы графита на контакте агрегатов граната, кианита, коэсита и карбонатов с графитовой капсулой;

г – скол агрегата перекристаллизованного графита.

Grt – гранат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Carb – карбонат, Gr – графит.



**Рисунок 6.2.** РЭМ-фотографии (BSE-режим) образцов, полученных в экспериментах в системах Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C (в, г) и Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C (а, б). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

а – уплощённые кристаллы графита в интерстициальном пространстве агрегатов граната;

б – срастания уплощённых кристаллов графита с гранатом;

в – кристаллы графита на контакте агрегатов граната, кианита, коэсита и карбонатов с графитовой капсулой;

г – закономерные и незакономерные нарастания кристаллов графита на грань октаэдра затравочного кристалла алмаза.

Grt – гранат, Q – закалочные фазы, Gr – графит, Dm – алмаз.

По морфологии и структурному положению можно выделить несколько основных типов кристаллов графита:

(1) Уплощённые кристаллы в межзерновом пространстве силикатных и карбонатносиликатных агрегатов (рисунок 6.2 а);

(2) Сростки пинакоидальных кристаллов на контакте карбонатно-силикатных агрегатов с графитовыми капсулами (рисунок 6.1 а, б, в, 6.2 в);

(3) Включения и вростки идиоморфных кристаллов в перекристаллизованных гранатах (рисунок 6.2 б);

(4) Срастания с затравочными кристаллами алмаза (рисунок 6.2 г).

При 1250 °C на гранях {111} затравочных кристаллов алмаза отмечено закономерное нарастание кристаллов графита (5-20 мкм) с гранями пинакоида {0001} параллельными граням октаэдра. На гранях куба кристаллов алмаза зафиксировано нарастание пластинчатых кристаллов графита, расположенных незакономерно. Форма кристаллов графита шестиугольная до округлой и, как правило, контуры кристаллов параллельны ребрам октаэдрических граней алмаза. После растворения графита на поверхности кристаллов алмаза установлены углубления в форме шестиугольников и ровных протяжённых линий (рисунок 6.3 а, б). Подобное взаимоотношение может быть проинтерпретировано как следствие блокировки участков граней алмаза при его совместном росте с метастабильным графитом. Толщина наросшего слоя алмаза составляет порядка 1 мкм на гранях {111} и около 2 мкм на гранях {100} (таблица 6.1). В температурном диапазоне 1350-1550 °C на гранях октаэдра зафиксировано образование треугольных вициналей, параллельных контурам {111}. Комбинация этих вициналей ведёт к полицентрическому строению граней октаэдра (рисунок 6.3 в, г, 6.4 а, б, 6.5 а, б). На гранях куба кристаллов алмаза обнаружен грубый рельеф, сформированный октаэдрическими вершинниками, являющийся результатом регенерации по схеме {100}→{111}, т.е. дорастания граней октаэдра за счёт граней куба (рисунок 6.4 г, 6.5 в, г). Как на гранях куба, так и на гранях октаэдра затравочных кристаллов алмаза обнаружено нарастание пластинок метастабильного графита размером 20-30 мкм. При этом расположение кристаллов графита на гранях куба незакономерное, а на гранях октаэдра – ориентированное, с гранями пинакоида графита {0001} параллельными граням {111} алмаза (рисунок 6.3 д, е, 6.4 в). Толщина наросшего слоя алмаза - 1-2 мкм на гранях {111} и 2-4 мкм на гранях {100} (таблица 6.1). Присутствие вициналей на гранях {111} и октаэдрических вершинников на гранях {100} затравочных кристаллов алмаза свидетельствует о стабильности октаэдрической формы роста в изученных системах при Р,Т-параметрах экспериментов.



**Рисунок 6.3.** Оптические микрофотографии (DIC-режим) (а, в, г, д) и РЭМ-фотографии (SEрежим) (б, е) граней затравочных кристаллов алмаза после экспериментов в системах Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-С (а, б, д, е) и Grt-<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-С (в, г). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, б, д, е – углубления, оставшиеся на гранях {111} после растворения кристаллов графита; в, г – треугольные вицинали на гранях {111};

б 1450 °С, 10 ч. 1450 °С, 10 ч. а 150 мкм (111) 45 мкм (111) 1450 °С, 10 ч. в 1450 °С, 10 ч. 30 мкм (111) 30 мкм

**Рисунок 6.4.** Оптические микрофотографии (DIC-режим) (а-в) и РЭМ-фотография (SE-режим) (г) граней затравочных кристаллов алмаза после экспериментов в системах Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C (а-в) и Grt-<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C (г). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, б – треугольные вицинали на гранях {111};

в – отпечатки, оставшиеся на гранях {111} после растворения кристаллов графита;

г – рельеф, сформированный октаэдрическими вершинниками на гранях {100}.

160



**Рисунок 6.5.** Оптические микрофотографии (DIC-режим) (а, б) и РЭМ-фотографии (SE-режим) (в, г) граней затравочных кристаллов алмаза после экспериментов в системах Grt-<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках.

а, б – треугольные вицинали на гранях {111};

в – нарастание идиоморфных кристаллов граната на грань {100} алмаза.

г – рельеф, сформированный октаэдрическими вершинниками на грани {100};

## 6.1.2. Взаимодействия Grtec-H2O-CO2-C и GrtLz-H2O-CO2-C

Закономерности роста алмаза и графита в зависимости от температуры и длительности экспериментов приведены в таблице 6.2.

	Т, часов	Метастабильный графит	Нуклеация алмаза	Рост алмаза	Толщина наросшего	
T, °C				на	слоя алмаза, мкм	
				затравочных	{111}	{100}
				кристаллах		
950	100	+	-	-	-	-
1050	100	+	-	-	-	-
1150	80	+	-	+	1	1
1250	60	+	-	+	1	2.5
1350	15	+	+	+	2	4
1450	10	+	+	+	4	7
1550	5	+	+	+	3	4

**Таблица 6.2.** Результаты экспериментов по взаимодействию гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, P = 6.3 ГПа.

Кристаллизация метастабильного графита зафиксирована во всём диапазоне температур (950-1550 °C). Вне зависимости от температуры можно выделить несколько типов выделений графита:

(1) Идиоморфные пинакоидальные кристаллы в интерстициальном пространстве силикатных и карбонатно-силикатных агрегатов (рисунок 6.6 а);

(2) Вкрапленность уплощённых кристаллов в карбонатно-силикатном расплаве (рисунки 6.6 б-е, 6.7 а);

(3) Агрегаты уплощённых кристаллов на контакте карбонатно-силикатного расплава с графитовыми капсулами (рисунок 6.7 д);

(4) Включения идиоморфных кристаллов в перекристаллизованных гранатах (рисунок 6.6 б, 6.7 а, в);

(5) Закономерные и незакономерные срастания с затравочными кристаллами алмаза (рисунок 6.7 г, е).

Размер кристаллов метастабильного графита варьирует от 5 до 100 микрон, при этом для более высокотемпературных экспериментов (1250-1550 °C) характерно преобладание более крупных кристаллов.

При температурах 950 и 1050 °C, несмотря на значительную длительность экспериментов (100 часов), на гранях затравочных кристаллов алмаза не зафиксировано ни роста, ни растворения. В интервале температур 1150-1550 на затравочных кристаллах алмаза установлен рост. При температурах 1150 и 1250 °C на гранях {111} затравок отмечено нарастание кристаллов графита размером от 10 до 50 мкм, как незакономерное, так и закономерное, с гранями пинакоида



**Рисунок 6.6.** РЭМ-фотографии (BSE-режим) образцов, полученных в экспериментах в системах Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (а, б, г, д) и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (в, е). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а – кристаллы графита в интерстициальном пространстве карбонатно-силикатного агрегата; б – включения уплощённых кристаллов графита в гранате на контакте с карбонатно-силикатным расплавом; в-е – вкрапленность идиоморфных кристаллов графита в карбонатно-силикатном расплаве. Grt – гранат, Ку – кианит, Cr-Ку – хромсодержащий кианит, Coe – коэсит, Carb – карбонат, Gr – графит.

{0001} графита параллельными граням {111} алмаза. Форма кристаллов графита шестиугольная, со сглаженными очертаниями вплоть до округлых. После растворения графита на поверхности кристаллов алмаза установлены углубления шестиугольной формы и в форме хаотично ориентированных бороздок (рисунок 6.8 а, б). Подобное взаимоотношение может быть интерпретировано как следствие блокировки участков граней алмаза в результате совместного роста алмаза и метастабильного графита. Толщина наросшего слоя алмаза составляет порядка 1 мкм на гранях {111} и 1-2.5 мкм на гранях {100} (таблица 6.2). В температурном диапазоне 1350-1550 °С на гранях октаэдра зафиксировано образование треугольных вициналей, параллельных контурам {111} (рисунок 6.8 е), а также ростовых слоёв (рисунок 6.8 в). На гранях куба алмаза установлен грубый рельеф, сформированный октаэдрическими кристаллов вершинниками (рисунок 6.9 а, д, е), свидетельствующий о регенерации по схеме  $\{100\} \rightarrow \{111\}$ . На гранях куба и октаэдра затравочных кристаллов алмаза обнаружено нарастание пластинчатых кристаллов метастабильного графита размером до 100 мкм (рисунок 6.7 г, е). В экспериментах при температурах 1450 и 1550 °C на гранях октаэдра установлено образование близповерхностных расплавных включений (рисунок 6.9 г). Из-за сильной люминесценции анализ включений методами ИК- и КР-спектроскопии не представляется возможным. Толщина наросшего слоя алмаза - 2-4 мкм на гранях {111} и 4-7 мкм на гранях {100} (таблица 6.2).

Спонтанная нуклеация алмаза зафиксирована только на контакте графита с платиновой капсулой в диапазоне температур 1350-1550 °С. Кристаллы алмаза размером до 500 мкм имеют октаэдрический габитус (рисунок 6.8 г, д, 6.9 в), часто с блочным строением граней (рисунок 6.8 г, 6.9 б) и образуют сростки с метастабильным графитом (рисунок 6.8 д, 6.9 б, в).

Средой кристаллизации фаз элементарного углерода при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C являлся карбонатно-силикатный расплав, обогащённый летучими компонентами (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Сопоставление полученных данных в системах с лерцолитовым и эклогитовым гранатами продемонстрировало, что различия в поведении фаз элементарного углерода отсутствуют. Морфология кристаллов алмаза, образовавшихся вследствие спонтанной нуклеации, а также присутствие вициналей на гранях {111} и октаэдрических вершинников на гранях {100} затравочных кристаллов алмаза свидетельствуют об устойчивости октаэдра как формы роста в изученных системах при P,T-параметрах экспериментов.



**Рисунок 6.7.** РЭМ-фотографии (BSE-режим а, б, д и SE-режим, г, е) и оптическая микрофотография (режим тёмного поля, в) образцов, полученных в экспериментах в системах Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (б, д, е) и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (а, в, г). Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а – вкрапленность идиоморфных кристаллов графита в карбонатно-силикатном расплаве; б – агрегаты кристаллов графита на контакте силикатов с карбонатно-силикатным расплавом; в – включения идиоморфных кристаллов графита в гранате; г, е – срастания пинакоидальных кристаллов графита с алмазом; д – крупные кристаллы графита на контакте графитовой капсулы с карбонатно-силикатным расплавом. Grt – гранат, Ку – кианит, Gr – графит, Dm – алмаз.



**Рисунок 6.8.** Микрофотографии кристаллов алмаза после экспериментов в системах Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (а, г) и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (б, в, д-е), 6.3 ГПа. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. а, б – следы совместного роста алмаза и графита на гранях {100} кристаллов алмаза (оптическая микрофотография, DIC-режим); в – фронт роста на грани {111} кристалла алмаза (РЭМ-фотография, SE-режим); г, д – кристаллы алмаза в платине (РЭМ-фотографии, SE-режим); е – треугольные вицинали на грани октаэдра затравочного кристалла алмаза (оптическая микрофотография, DIC-режим); Gr – графит, Dm – алмаз.



**Рисунок 6.9.** Микрофотографии кристаллов алмаза после экспериментов в системах Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (г-е) и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C (а-в), 6.3 ГПа. Температуры и длительности экспериментов указаны на рисунках. б, в – кристаллы алмаза в платине (РЭМ-фотографии, SE-режим); а, е – грубый рельеф из тетрагональных пирамид (октаэдрических вершинников) на грани {100} затравочного кристалла алмаза; г – приповерхностные включения расплава на грани {111} затравочного кристалла алмаза (оптическая микрофотография, поляризованный отражённый свет); д – затравочный кристалл алмаза в закалённом расплаве (РЭМ-фотография, SE-режим). Gr – графит, Dm – алмаз.

#### 6.3. Основные выводы

1. Определены граничные условия роста алмаза в системах, приближенных по химическому составу к природным при Р,Т-параметрах природного алмазообразования. При взаимодействии гранат-CO<sub>2</sub>-C средой кристаллизации фаз элементарного углерода является углекислый флюид с растворёнными компонентами, при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C – обогащённый летучими карбонатно-силикатный расплав.

**2.** Зафиксировано, что при взаимодействии гранат-СО<sub>2</sub>-С при давлении 6.3 ГПа кристаллизация метастабильного графита из СО<sub>2</sub>-флюида с растворёнными компонентами осуществляется во всем исследованном диапазоне температур (950-1550 °C), а рост алмаза на затравочных кристаллах — в диапазоне 1250-1550 °C, скорости роста увеличиваются с повышением температуры от 0,015 мкм/час при 1250 °C до 0,8 мкм/час при 1550 °C. Стабильной формой роста алмаза является октаэдр.

**3.** Установлено, что при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6.3 ГПа кристаллизация метастабильного графита из карбонатно-силикатного расплава осуществляется в диапазоне температур 950-1550 °C, а рост алмаза на затравочных кристаллах – в интервале 1150-1550 °C, скорости роста увеличиваются от 0,013 мкм/час при 1150 °C до 0,8 мкм/час при 1550 °C. При температурах 1350-1550 °C зафиксирована также спонтанная нуклеация алмаза на границе платиновых ампул с графитовыми капсулами. Устойчивой формой роста алмаза является октаэдр.

**4.** Минимальные температуры начала роста алмаза на затравочных кристаллах ниже в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, чем в системе гранат-CO<sub>2</sub>-C, а средние скорости роста – напротив, выше. Также в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C зафикисрована спонтанная нуклеация алмаза. Таким образом, по отношению к алмазообразованию система гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C более эффективна, чем система гранат-CO<sub>2</sub>-C, что объясняется катализирующим влиянием воды на рост и нуклеацию алмаза.

## ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГРАНАТОВ С СО<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-ФЛЮИДАМИ

# 7.1. Особенности реакций декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов, и их значение для мантийной петрологии

 $CO_2$  - это один из важнейших летучих компонентов в мантии Земли (Schrauder, Navon, 1993; Isshiki et al., 2004). Присутствие углекислого флюида влияет на стабильность расплавов и кристаллических фаз, а также на физические свойства мантийного вещества (плотность, электропроводность и т.д.) (Nakajima et al., 2009). В зависимости от условий среды (P,T, $fO_2$ -параметры, состав вмещающих пород)  $CO_2$  может трансформироваться в графит/алмаз, карбонаты, карбиды и углеводороды. Другими фазами-концентраторами окисленной формы углерода являются карбонаты. Экспериментальные работы демонстрируют достаточно широкие поля стабильности карбонатов (Weidner, 1972, 1982; Katsura, Ito, 1990; Шацкий и др., 2015), подтверждая имеющиеся представления о том, что карбонатное вещество при субдукции способно погружаться на значительные глубины. Стабильность  $CO_2$  и карбонатов при высоких давлениях и температурах является ключевым фактором для понимания процессов мантийного метасоматоза, эволюции состава глубинных пород, алмазообразования и глобального цикла углерода.

Один из факторов, определяющих стабильность карбонатов и СО2 в мантии Земли – карбонатизации-декарбонатизации. Декарбонатизация параметры реакций приводит к высвобождению углекислого флюида и его дальнейшей миграции, тогда как реакции карбонатизации, напротив, приводят к иммобилизации углерода в форме карбонатов. Ранее экспериментально определены параметры реакций декарбонатизации, сопровождающихся образованием чистых форстерита (Newton, Sharp, 1975; Koziol, Newton, 1998), энстатита (Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Wyllie et al., 1983; Pal'yanov et al., 2005), диопсида (Luth, 1995) и пиропа (Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005). В настоящей работе установлены положения в Р,Ткоординатах линий декарбонатизации с образованием гранатов широкого диапазона составов. Экспериментально показано, что природные карбонаты в карбонатно-оксидно-силикатых ассоциациях вступают в реакции декарбонатизации в диапазонах температур 875-1100 °С (3,0 ГПа), 1075-1300 °С (6,3 ГПа) и 1200-1500 °С (7,5 ГПа). Температуры начала декарбонатизации демонстрируют зависимость от состава исходного карбоната и увеличиваются в ряду  $MnCO_3 \rightarrow$ FeCO<sub>3</sub> → MgCO<sub>3</sub> → CaCO<sub>3</sub>. Температуры декарбонатизации при этом ниже температур плавления соответствующих карбонатов на сотни градусов (рисунок 7.1). Таким образом,



**Рисунок 7.1.** Экспериментально определённые положения линий декарбонатизации, приводящие к образованию CO<sub>2</sub>-флюида и гранатов различного состава и фазовые диаграммы для систем FeO-CO<sub>2</sub>, MgO-CO<sub>2</sub>, CaO-CO<sub>2</sub> и CaO-MgO-CO<sub>2</sub> (по (Katsura, Ito, 1990; Weidner, 1972; Weidner, 1982; Spivak et al., 2012; Шацкий и др., 2015)). Геотермы 35, 40 и 45 мB/м<sup>2</sup> – по (Pollack, Chapman, 1977), «горячая» субдукция – по (Syracuse et al., 2010).

Rds – родохрозит, MgSd – магнезиосидерит, Mgs – магнезит, Sd - сидерит, Ank – анкерит, Dol – доломит, Carb – карбонат, Coe – коэсит, Crn – корунд, Sps – спессартин, Prp – пироп, Alm – альмандин, Grs – гроссуляр, Grt – гранат, Mag – магнетит, Gr – графит, Per – периклаз.

стабильность карбонатов в карбонат-оксид-силикатных ассоциациях определяется, в первую очередь, параметрами декарбонатизации, а не плавления.

## 7.1.1. Стабильность ассоциации гранат+СО2 при Р,Т-параметрах мантии Земли

Экспериментально продемонстрировано, что соотношение двухвалентных катионов (Mg, Fe, Ca, Mn) в гранатах и в сосуществующих с ними карбонатах из систем с карбонатами сложного состава (Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI) и (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII)) различается. При прохождении полной декарбонатизации это соотношение в гранатах и исходных карбонатах должно быть идентичным. Таким образом, осуществлена лишь частичная декарбонатизация, сопровождающаяся перераспределением двухвалентных катионов между новообразованным гранатом и перекристаллизованным карбонатом. При взаимодействиях

Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> новообразованные гранаты обогащаются железом относительно сосуществующих с ними карбонатов. При взаимодействиях MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>0,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> полученные гранаты обладают более высокими содержаниями железа и магния, чем сосуществующие с ними перекристаллизованные карбонаты. Это позволяет установить соотношение коэффициентов распределения двухвалентных катионов между гранатом и карбонатом как  $D_{Grt/Carb}(Fe) > D_{Grt/Carb}(Mg) > D_{Grt/Carb}(Ca)$ . Полученные экспериментальные данные позволяют также определить нижние температурные границы полей стабильности гранатов в сосуществовании с CO<sub>2</sub>-флюидом. Поля стабильности гранатов в P,T-координатах в системе гранат-CO<sub>2</sub> увеличиваются в ряду гроссуляр  $\rightarrow$  пироп  $\rightarrow$  альмандин  $\rightarrow$  спессартин.

Стабильность ассоциации гранат+СО2 в мантийных породах определяется двумя ключевыми факторами: параметрами реакций карбонатизации самого граната и параметрами карбонатизации сосуществующих с ним минералов (оливина, орто- и клинопироксенов). До тех пор, пока температура системы ниже температуры карбонатизации хотя бы одного минерала системы, СО<sub>2</sub> будет реагировать с образованием карбонатов и существование свободного углекислого флюида будет невозможным. В ультраосновных породах стабильность СО<sub>2</sub> зависит, в первую очередь, от параметров карбонатизации форстерита, энстатита и диопсида. Исходя из существующих оценок температуры и давления, необходимых для осуществления данных реакций, можно сказать, что сосуществование перидотитовых гранатов с СО<sub>2</sub> возможно лишь при очень высоких температурах, достижимых только при воздействии мантийного плюма, так как при более низких температурах силикаты ультрабазитов реагируют с углекислым флюидом с формированием магнезита и доломита (рисунок 7.2). В карбонатизированных эклогитах, однако, из-за стабилизации жадеитового компонента в пироксене (Grassi, Schmidt, 2011) возможность существования свободного СО2 должна контролироваться, в первую очередь, его реакцией с гранатом. Таким образом, можно предположить, что ассоциация эклогитовый гранат+СО<sub>2</sub>(+пироксен) стабильна при температурах выше 1100 °С (3,0 ГПа), 1300 °С (6,3 ГПа) и 1450 °С (7,5 ГПа) (рисунок 7.2).

#### 7.1.2. Формирование богатых марганцем гранатов в мантии Земли

Крайне интересным представляется обсудить возможный генезис мантийных гранатов, обогащённых марганцем и железом, подобным синтезированным в рамках данной работы. Такие гранаты обнаружены в трубке Финч (Deines et al., 1984; Smith et al., 1991, 2016; Appleyard et al., 2004) и в Дашине (Французская Гвиана) (Smith et al., 2016), а также в UHP-породах западной Гренландии и западных Альп (Groppo et al., 2009; Frezzotti et al., 2011; Glassley et al., 2014).



Рисунок 7.2. Экспериментально определённые положения линий декарбонатизации, приводящие к образованию  $CO_2$ -флюида и гранатов различного состава (наши данные), и линий карбонатизации форстерита (Newton, Sharp, 1975; Koziol, newton, 1998), энстатита (Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Wyllie et al., 1983; Pal'yanov et al., 2005) и диопсида (Luth, 1995).

Алмазы трубки Финч содержат включения высокожелезистых и высокомарганцовистых гранатов (Deines et al., 1984; Smith et al., 1991, 2016; Appleyard et al., 2004) с концентрациями железа 15-27 масс. % и марганца до 1,6 масс. %. Изотопный состав алмазов с такими включениями показывает, что источником углерода для них являлась океаническая кора, обогащенная железом и марганцем (Smith et al., 1991). Глубины и температуры образования включений гранатов оцениваются как 150-200 км и 900-1200 °C (Appleyard et al., 2004). Алмазсодержащие породы восточной Гренландии и восточных Альп демонстрируют повышенные содержания железа и марганца как результат гидротермального изменения протолита – пород океанического дна (Groppo et al., 2009; Frezzotti et al., 2011; Glassley et al., 2014). Алмазы этих пород формируют включения в гранатах, богатых спессартиновым компонентом, в сингенетической ассоциации с С-О-Н-флюидом, магнезитом и SiO<sub>2</sub> (Frezzotti et al., 2011). В алмазах из Дашина, Французская Гвинея, обнаружены уникальные включения эклогитовых гранатов с содержаниями MnO 12,8-18,8 масс. % (Smith et al., 2016). Источником

углерода для этих алмазов являлись породы океанического дна. Приведённые выше примеры подтверждают возможное участие океанической коры как в формировании гранатов с повышенными содержаниями марганца, так и в образовании алмаза. В качестве источника марганца в океанической коре могут выступать конкреции оксидов и гидроксидов Мп или, как показано в данной работе, родохрозит и другие марганцовистые карбонаты (например, кутнагорит).

## 7.1.3. Декарбонатизация, сопряжённая с образованием модельных гранатов карбонатизированного эклогита

Проведено экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации, сопряжённых с формированием гранатов, подобных гранатам карбонатизированных эклогитов I и II типов (Yaxley, Brey, 2004). Составы карбонатов, сосуществующих с гранатами в системах ECI и ECII, образуют три хорошо различимых тренда на треугольной диаграмме (рисунки 7.36 и 7.46), самый выраженный из которых соответствует ферромагнезиту. Наличие подобных трендов является следствием неполной гомогенизации исходной карбонатной смеси. Составы гранатов образуют тренд в заивисимости от температуры и давления с постоянным отношением (Alm+Sps)/Grs и увеличением содержания пиропового компонента (рисунки 7.3а и 7.4а). Установлено, что содержание магния в гранатах увеличивается с повышением температуры.

Сопоставление данных по составам полученных гранатов с природными гранатами из эклогитов (рисунок 7.5) показывает значительное совпадение полей составов ECI, и частичное – ECII (Viljoen et al., 2005), при этом поля составов синтезированных гранатов также демонстрируют пересечение на ~ 50% с составами гранатов из ксенолитов эклогитов, вынесенных на поверхность кимберлитовой трубкой Робертс Виктор (MacGregor, Carter, 1970). Эти данные свидетельствуют о том, что выполненные исследования по определению параметров декарбонатизации и оценке условий устойчивости гранатов из карбонатизированных эклогитов в присутствии CO<sub>2</sub>-флюида, могут использоваться для реконструкции природных метасоматических процессов.

## 7.1.4. Образование СО<sub>2</sub>-флюида в реакциях декарбонатизации и его роль в метасоматических процессах в мантии Земли

В системах Me<sup>2+</sup>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Me<sup>2+</sup>= Ca, Mg, Fe, Mn) при температурах, превышающих температуры начала декарбонатизации, в образцах установлено образование флюидных полостей размером до 100 мкм, образованных в результате сегрегации CO<sub>2</sub>-флюида. Углекислый флюид, формирующийся в результате реакций декарбонатизации, является достаточно активным



**Рисунок 7.3.** Составы гранатов (а) и сосуществующих с ними карбонатов (б), полученных в экспериментах в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECI). Alm - альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр.



Рисунок 7.4. Составы гранатов (а) и сосуществующих с ними карбонатов (б), полученных в экспериментах в системе (Mg,Fe,Ca,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ECII). Alm - альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр.



**Рисунок 7.5.** Сопоставление данных по составам полученных гранатов с природными гранатами из эклогитов группы I и группы II по (Viljoen, 2005) (a) и (McGregor, Carter, 1970) (б).

компонентом, способным участвовать в процессах метасоматического преобразования мантийных пород (Кадик, Луканин, 1986; Pal'yanov et al., 2000; Foley, 2010; Frezzotti, Tourett, 2014; Perchuk et al., 2019). Таким образом, с учётом геотерм, характерных для субдукционных областей, можно предположить, что CO<sub>2</sub>-флюид, образующийся при декарбонатизации минеральных ассоциаций слэба, содержащих родохрозит, сидерит и магнезиосидерит (рисунок 7.1), будет участвовать в метасоматической проработке перидотитов мантийного клина.

При этом магнезиальные, кальциевые и магнезиально-кальциевые карбонаты могут быть устойчивы до глубин нижней мантии (Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012; Oganov et al., 2013) и способны вступать в реакции декарбонатизации при Р,Т-параметрах верхней мантии Земли, так как кривые их декарбонатизации находятся в пределах мантийных геотерм в Р,Т-поле (рисунок 7.1). Исходя из этого, можно предположить, что магнезиальнокальциевые карбонаты могут служить источником CO<sub>2</sub>-флюида в пределах литосферной мантии. Также следует подчеркнуть, что при Р,Т-параметрах экспериментов образующийся CO<sub>2</sub>-флюид способствовал активной перекристаллизации исходных и новообразованных фаз, в пользу чего говорит, в частности, образование друз идиоморфных кристаллов коэсита во флюидных полостях. Способность CO<sub>2</sub>-флюида растворять и транспортировать оксидное и силикатное вещество также была продемонстрирована ранее (Palyanov et al., 2007; Bataleva et al., 2016). Таким образом, необходимо подчеркнуть возможную роль CO<sub>2</sub> как транспортного агента мантийного силикатного вещества.

# 7.2. Индикаторные признаки гранатов, подвергшихся мантийному метасоматозу с участием СО2- и H2O-CO2-флюидов

При обсуждении изучения метасоматических изменений гранатов в мантии Земли необходимо отметить, что гранат – это достаточно распространённый минерал как в породах ультраосновного (перидотиты), так и базитового (эклогиты и пироксениты) состава, сохраняющий свою стабильность до глубины 670 км (Haggerty, 1995). Достаточно часто кристаллы граната имеют зональное строение с различными химическими составами в разных зонах. Их характеристики могут быть использованы для реконструкции процессов эволюции вмещающих гранаты пород на протяжении миллионов и даже десятков миллионов лет (Wood et al., 2013). Как правило, возникновение в гранатах макроэлементной (по Mg, Fe, Ca, Mn) зональности объясняется неполным переуравновешиванием породы при изменении давления и/или температуры или же взаимодействием с метасоматическими агентами (флюидами и расплавами).

В настоящее время различают три типа мантийного метасоматоза: (1) модальный (modal), связанный с появлением явно новых метасоматических фаз (амфиболы, слюды, карбонаты и т.д.), (2) невидимый (stealth), выраженный в появлении новых фаз, неотличимых от первичных (гранаты, пироксены и т.д.), а также (3) скрытый (cryptic), сопряжённый с изменением состава существующих фаз (Harte, 1983; Dawson, 1984; O'Reilly, Griffin, 2013). Вариации в составах гранатов, установленные в данной работе, могут быть интерпретированы как индикаторы модального и скрытого метасоматоза, вызванного воздействием CO<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидов.

## 7.2.1. Взаимодействие гранат-СО2-С

Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие гранат-CO<sub>2</sub> может происходить по двум схемам:

$$Grt + CO_2 \rightarrow Mg-Carb + Ky + Coe + Grt_r (1)$$

$$Grt + CO_2 \rightarrow Grt_r + \Phi$$
люид (2)

(Grt<sub>r</sub> – перекристаллизованный гранат, Grt – гранат, Mg-Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Сое – коэсит, Флюид – СО<sub>2</sub> с растворёнными компонентами).

Схема (1) описывает карбонатизацию граната и его частичную перекристаллизацию в СО<sub>2</sub>-флюиде в диапазоне температур 950-1250 °C, которая приводит к формированию магнезиального карбоната, кианита и коэсита. В перекристаллизованном гранате при этом возрастает содержание кальция относительно исходного. Образцы, полученные в экспериментах,

состоят из 40 об. % граната и 60 об. % агрегата новообразованных фаз. По схеме (2), реализующейся в интервале 1350-1550 °C, взаимодействие гранатов и CO<sub>2</sub>-флюида не сопровождается карбонатизацией, а приводит только к частичному растворению граната во флюиде и его интенсивной перекристаллизации. При этом кальций преимущественно перераспределяется во флюидную фазу, а магний – в кристаллическую (гранат).

Проведенное экспериментальное моделирование подтверждает представления о том, что при Р,Т-параметрах мантии Земли типичные для мантийных ассоциаций гранаты не являются инертными по отношению к СО<sub>2</sub>-флюиду (рисунок 7.6). С учетом особенностей фаз, полученных при взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с СО<sub>2</sub>, можно предположить значительную роль граната в перераспределении двухвалентных катионов в системах эклогит-CO<sub>2</sub> и перидотит-CO<sub>2</sub>, что хорошо согласуется с данными экспериментального моделирования поведения карбонатизированных эклогитов и перидотитов (Dasgupta et al., 2004; Brey et al., 2008; Stagno, Frost. 2010), a именно близостью составов синтезированных гранатов, карбонатов и закалочных фаз (рисунки 7.7, 7.8, 7.9, 7.10). Широкие вариации состава гранатов из проведенных экспериментов и подобие полученных фаз гранатам и карбонатам из некоторых перидотитовых (Izraeli et al., 2004; Sapienza et al., 2009; Sobolev et al., 2016; Kotková et al., 2021) и эклогитовых (Izraeli et al., 2004; Sobolev et al., 2016) (в том числе и карбонатсодержащих) ассоциаций позволяет сделать предположение о значимости метасоматоза с участием углекислого флюида для эволюции глубинных пород (рисунки 7.7, 7.8, 7.9, 7.10). Соответствие упомянутых фаз включениям в алмазах указывает на возможное участие СО<sub>2</sub> в процессах алмазообразования (рисунки 7.7, 7.8, 7.9, 7.10). Также необходимо отметить потенциальную роль граната в формировании карбонатитовых расплавов, о чем свидетельствует соответствие составов закалочных фаз из экспериментов составам магнезиальных карбонатитов (рисунки 7.8; 7.10) (Woodley, Kempe, 1986).

Установлено, что индикаторными признаками гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием углекислого флюида, являются тренды изменения составов в зависимости от температуры, заключающиеся в увеличении содержания гроссулярового компонента в диапазоне температур 950-1250 °C и снижении в интервале 1350-1550 °C, а также характерные включения карбонатов, кианита, коэсита и CO<sub>2</sub>. Обнаружение подобных особенностей у гранатов мантийных пород может быть проинтерпретировано как следствие взаимодействия этих пород с CO<sub>2</sub>-флюидом.



**Рисунок 7.6.** Р,Т-параметры проведённых экспериментов, а также некоторых экспериментов, моделирующих карбонатизированные эклогиты (Dasgupta et al., 2004) и перидотиты (Brey et al., 2008; Stagno, Frost, 2010) и данные по термобарометрии ксенолитов перидотитов и пироксенитов (Kopylova te al., 1999), эклогитов ксенолитов и эклогитовых включений в алмазах (Simakov, 2008). Мантийные геотермы для тепловых потоков 35, 40 и 45 мВ/м<sup>2</sup> по (Pollack, Chapman, 1977).



## Dasgupta et al., 2004

**Рисунок 7.7.** Тройные диаграммы составов гранатов полученных в экспериментах в системе  $Grt_{EC}$ -CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы гранатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2003), гранатов эклогитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов (Sobolev et al., 2016) и гранатов из безводного карбонатизированного эклогита при P = 4-7 ГПа и T = 1075-1025 °C (Dasgupta et al., 2004). Стрелками указаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры.

Alm – альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр.



**Рисунок 7.8.** Тройные диаграммы составов карбонатов и фаз из закалённой части флюида, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{EC}$ -CO<sub>2</sub>-C при P = 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы магнезиальных карбонатитов (Woodley, Kempe, 1989), карбонатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2003), карбонатов и расплавов из безводного карбонатизированного эклогита при P = 4-7 ГПа и T = 1075-1025 °C (Dasgupta et al., 2004).


181

**Рисунок 7.9.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub> при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы гранатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004), гранатов из доломитсодержащих перидотитов (Sapienza et al., 2009), гранатов лерцолитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов (Sobolev et al., 2016), мультифазных включений в минералах перидотитов (Kotková et al., 2021), гранатов из карбонатизированных перидотитов для P = 6 ГПа, T = 1350-1600 °C и P = 7 ГПа, T = 1400-1500 °C (Brey et al., 2008) и гранатов, сосуществующих с графитом или алмазом в перидотитовой ассоциации, P = 6 ГПа, T = 1150-1400 °C и P = 7 ГПа, T = 1350-1600 °C (Stagno, Frost, 2010); Стрелками указаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры.

Alm – альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр, Uv – уваровит, Knr - кноррингит.



**Рисунок 7.10.** Тройные диаграммы составов карбонатных фаз и фаз из закалённой части флюида, полученных в экспериментах в системе Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub> при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы магнезиальных карбонатитов (Woodley, Kempe, 1989), карбонатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004), карбонатов из доломитсодержащих перидотитов (Sapienza et al., 2009), мультифазных включений в минералах перидотитов (Kotková et al., 2021), карбонатов и расплавов из карбонатизированных перидотитов для P = 6 ГПа, T = 1350-1600 °C и P = 7 ГПа, T = 1400-1500 °C (Brey et al., 2008), карбонатов и карбонатно-силикатных расплавов, сосуществующих с графитом или алмазом в перидотитовой ассоциации, P = 6 ГПа, T = 1150-1400 °C и P = 7 ГПа, T = 1350-1600 °C (Stagno, Frost, 2010).

#### 7.2.2. Взаимодействие гранат-Н2О-СО2-С

На основе полученных данных установлено четыре схемы взаимодействия гранатов с водно-углекислым флюидом:

Grt + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Mg-Carb + Ky + Coe + Расплав + Grtr (3) Grt<sub>EC</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Grt<sub>r</sub> + Расплав + Ky (4) Grt<sub>LZ</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Grt<sub>r</sub> + Расплав ± Ky ± (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) Grt<sub>EC</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Расплав (6)

(Grt – гранат, Mg-Carb – магнезиальный карбонат, Ку – кианит, Сое – коэсит, Grt<sub>r</sub> – перекристаллизованный гранат, Grt<sub>EC</sub> – гранат эклогитового парагенезиса).

Схема (3) соответствует взаимодействию гранат- $H_2O-CO_2$  в диапазоне температур 950-1150 °С, приводящему к образованию магнезиального карбоната, кианита, коэсита и высококальциевого карбонатно-силикатного расплава, а также к частичной перекристаллизации граната. Схема (4) отвечает взаимодействию эклогитовый гранат- $H_2O-CO_2$  в температурном интервале 1250-1450 °С. По этой схеме гранат полностью перекристаллизовывается и образуются расплав с высокими концентрациями кальция, а также ликвидусный кианит. Содержание кальция в перекристаллизованном гранате снижается. Схема (5) соответствует взаимодействию лерцолитовый гранат- $CO_2-H_2O$ , сопровождающемуся формированием карбонатно-силикатного расплава и высокоглинозёмистой хромсодержащей фазы (хромкианита и/или фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также полной перекристаллизацией граната со снижением в нём концентраций кальция. Схема (6) отображает полное плавление исходных веществ в системе Grt<sub>EC</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при 1550 °С.

Установленные в настоящем исследовании изменения составов мантийных гранатов могут быть рассмотрены как индикаторы скрытого и модального мантийного метасоматоза с водно-углекислого идентификации. участием флюида И использоваться для его Экспериментально продемонстрировано, что при Р,Т-параметрах литосферной мантии (рисунок 7.11) взаимодействие гранатов мантийных парагенезисов с H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидом приводит к образованию магнезиальных карбонатов, высококальциевых карбонатно-силикатных расплавов и высокоглинозёмистых фаз (кианита и/или (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом расплавная фаза обогащается кальцием относительно кристаллических (карбонат и гранат), а перекристаллизованные и частично перекристаллизованные гранаты приобретают специфичную зональность по Мg и Са и характеризуются наличием включений карбонатов и кианита/фазы (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полученные результаты позволяют предположить, что водно-углекислые флюиды играют значительную роль в перераспределении двухвалентных катионов при P,T-параметрах литосферной мантии и контроле состава карбонатно-силикатных расплавов, сосуществующих с эклогитовой и лерцолитовой ассоциациями, что хорошо согласуется с данными экспериментального моделирования  $H_2O-CO_2$ -содержащих эклогитовых (Elazar et al., 2019) и перидотитовых (Brey et al., 2009; Foley et al., 2009) систем (рисунки 7.12, 7.13, 7.14, 7.15). Кроме того, подобие составов синтезированных фаз гранатам и карбонатам из природных эклогитовых (Izraeli et al., 2004; Sobolev et al., 2016) и перидотитовых (Izraeli et al., 2004; Sapienza et al., 2009; Sobolev et al., 2016; Kotková et al., 2021) минеральных ассоциаций (рисунки 7.12, 7.13, 7.14, 7.15) указывает на существенно значимую роль водно-углекислого флюида в мантийном минералообразовании, включая кристаллизацию алмаза.



**Рис.** 7.11. Р,Т-параметры проведённых экспериментов и некоторых экспериментов в карбонатизированных эклогитах (Elazar et al., 2019) и перидотитах (Foley et al., 2009; Brey et al., 2009), а также оценки температур уравновешивания для ксенолитов североамериканских пироксенитов и перидотитов (Kopylova et al., 1999), ксенолитов эклогитов кратона Слэйв, трубки Удачная и эклогитовых включений в алмазах трубки премьер (Simakov, 2008); мантийные геотермы для тепловых потоков 35, 40 и 45 mW/m<sup>2</sup> по (Pollack and Chapman, 1977).



**Рисунок 7.12.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{EC}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при P= 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы гранатов из H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>-содержащих эклогитов для P = 4-6 ГПа и T = 900-1200 °C (Elazar et al., 2019), гранатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004) и гранатов эклогитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов (Sobolev et al., 2016). Стрелками указаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры.

Alm – альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр.

185



**Рисунок 7.13.** Тройные диаграммы составов карбонатов и закалённых карбонатно-силикатных расплавов, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{EC}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при P= 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы карбонатов и карбонатно-силикатных расплавов из H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>-содержащих эклогитов для P = 4-6 ГПа и T = 900-1200 °C (Elazar et al., 2019) и карбонатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004).



**Рисунок 7.14.** Тройные диаграммы составов гранатов, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы гранатов из лерцолитов в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Foley et al., 2009), гранатов из карбонатсодержащих перидотитов с добавками H<sub>2</sub>O (Brey et al., 2009), гранатов лерцолитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов (Sobolev et al., 2016), мультифазных включений в минералах перидотитов (Kotková et al., 2021), гранатов из доломитсодержащих перидотитов (Sapienza et al., 2009) и гранатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004). Стрелками указаны тенденции изменения составов гранатов в зависимости от температуры.

Alm – альмандин, Sps – спессартин, Prp – пироп, Grs – гроссуляр, Uv – уваровит, Knr - кноррингит.

187



188

**Рисунок 7.15.** Тройные диаграммы составов карбонатных фаз и закалённых карбонатносиликатных расплавов, полученных в экспериментах в системе  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1550 °C, состав исходного граната, а также составы карбонатов и близсолидусных расплавов из лерцолитов в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Foley et al., 2009), карбонатов и карбонатно-силикатных расплавов из карбонатсодержащих перидотитов с добавками H<sub>2</sub>O (Brey et al., 2009), мультифазных включений в минералах перидотитов (Kotková et al., 2021), карбонатов из доломитсодержащих перидотитов (Sapienza et al., 2009) и карбонатов из включений в алмазах (Izraeli et al., 2004).

# 7.3. Хромсодержащие фазы в системах GrtLz-CO2-C и GrtLz-H2O-CO2-C

# 7.3.1. Гранаты

Гранаты, полученные в экспериментах в системах  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub>-C и  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, характеризуются содержаниями хрома от 4 до 6 масс. %  $Cr_2O_3$ , при этом содержания кальция варьируют в широких пределах – от 1 до 13 масс. % CaO. В настоящее время основным инструментом классификации мантийных гранатов является диаграмма H.B. Соболева в координатах CaO –  $Cr_2O_3$  (масс. %) (Sobolev et al., 1973). Согласно этой диаграмме перекристаллизованные гранаты из экспериментов при 950-1150 °C в системе  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub>-C и при

950 °C в системе  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C соответствуют верлитовому парагенезису, для которого характерны высокие содержания кальция. Перекристаллизованные гранаты из экспериментов при 1250-1550 °C (система  $Grt_{LZ}$ -CO<sub>2</sub>-C) и при 1050-1550 °C (система  $Grt_{LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C) попадают в поле низкокальциевых гранатов гарцбургитового парагенезиса (7.16 и 7.17). Таким образом, метасоматоз гранатовых лерцолитов углекислым и водно-углекислым флюидами может приводить к смещению составов граната в верлитовую и гарцбургитовую (в зависимости от температуры и природы метасоматического агента) области, что, в свою очередь, способно вести к их неверной классификации. Также полученные данные хорошо согласуются с информацией о том, что гарцбургитовые включения в алмазе демонстрируют более высокие температуры образования, чем лерцолитовые и верлитовые (Shirey et al., 2013).



**Рисунок 7.16.** Классификационная диаграмма составов граната согласно данным Н.В. Соболева (Sobolev et al., 1973) с нанесёнными составами гранатов, полученных в системе Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C. Поля парагенезисов: Н – гарцбургитовый, L – лерцолитовый, W – верлитовый.



**Рисунок 7.17.** Классификационная диаграмма составов граната согласно данным Н.В. Соболева (Sobolev et al., 1973) с нанесёнными составами гранатов, полученных в системе Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-С. Поля парагенезисов: Н – гарцбургитовый, L – лерцолитовый, W – верлитовый.

### 7.3.2. Хромсодержащий кианит и фаза (Al,Cr)2O3

В экспериментах по взаимодействию Grt<sub>LZ</sub>-CO<sub>2</sub>-C и Grt<sub>LZ</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C были синтезированы высокохромистые глинозёмистые фазы – хросмодержащий кианит и фаза (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по составу отвечающая корунд-эсколаитовому твёрдому раствору.

Несмотря на то, что кианит с содержанием хрома более 1 масс. %  $Cr_2O_3$  известен лишь для высокобарических пород (Hauzenberger et al., 2016), в мантийных ксенолитах и породах сверхвысоких давлений находки хромсодержащего кианита и эсколаит-корундовых твёрдых растворов сравнительно редки. Известны включения в алмазе корунда с содержанием хрома в 1.30 (Meyer, Gübelin, 1981) и 8.57 (Watt et al., 1994) масс. %  $Cr_2O_3$ ; эсколаит описан в ксенолитах гроспидитов (Sobolev, 1977) и в срастании с алмазом (Logvinova et al., 2008) из трубки Удачная, а также в ксенолите Cr-омфацитита трубки Мозес Рок (Schulze et al., 2014). Хромсодержащий кианит мантийного происхождения установлен в гроспидитах трубки Удачная (Sobolev et al., 1968) и в ксенолите пироксенита трубки Мбуйи-Майи (Pivin et al., 2011). В породах эклогитовой фации метаморфизма хромсодержащий кианит описан в массиве Погорье (Hauzenberger et al., 2016).

Условия формирования корунд-эсколаитового твёрдого раствора (Chatterjee et al., 1982; Girnis et al., 2003; Баталева и др., 2012) и хромсодержащего кианита (Langer, Seifert, 1971) установлены экспериментально и при помощи термодинамических расчётов при высоких давлениях и температурах. Кристаллизация хромсодержащего кианита возможна при T  $\geq$  900 °C и P  $\geq$  1.8 ГПа (Langer, Seifert, 1971; Hauzenberger et al., 2016), раствор корунд-эсколаит с соотношением Cr/Al, близким к единице, при давлении 5 ГПа стабилен при T > 1000 °C (Chatterjee

190

et al., 1982). Образование описанных высокохромистых и высокоглиноёмистых фаз объясняют (а) преобразованием высокохромистого протолита, например, габбро-кумулятов, в условиях эклогитовой фации метаморфизма либо (б) мантийным метасоматозом, связанным с ультраосновными породами. Полученные в настоящей работе результаты демонстрируют, что одним из механизмов, которые ведут к формированию богатых Cr и Al фаз в условиях литосферной мантии, может являться метасоматоз гранатсодержащих ультраосновных пород CO<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидами, что также хорошо согласуется с данными, приведёнными в работе (Баталева и др., 2012).

#### 7.4. Формирование алмаза и графита в системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C

Материалы, полученные при изучении мантийных пород и включений в алмазах, позволяют предполагать, что CO<sub>2</sub>-содержащие флюиды играют одну из ключевых ролей в процессах эволюции пород мантии Земли, включая процессы кристаллизации алмаза (Stachel et al., 1998; Sokol et al., 2001; Томиленко и др., 2001; Shirey et al., 2013; Frezzotti, Touret, 2014; Sieber et al., 2022). CO<sub>2</sub>- и CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюиды имеют широкое распространение в мантии, в пользу чего говорят находки включений, содержащих CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в алмазах (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1993; Томиленко и др., 2001; Sobolev et al., 2019; Weiss et al., 2022), мантийных силикатах – оливине, пироксенах, гранатах (Andersen, Neumann, 2001; Буйкин и др., 2014; Frezzotti, Touret, 2014; Elazar et al., 2021), а также в минералах из ультравысокобарических метаморфическиих комплексов (Klemd et al., 1992; Petrík et al., 2016; Mikhno et al., 2017).

Первые экспериментальные исследования роста алмаза в системах с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидами проводились в упрощённых модельных системах, не учитывающих вариаций составов мантийных минералов, находящихся в парагенетической связи с алмазом. В данной работе экспериментально смоделированы процессы роста алмаза и метастабильного графита в системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, подобных природным средам алмазообразования. Для более полного понимания влияния состава системы на процессы роста и зарождения алмаза необходимо сравнить полученные результаты с ранее опубликованными данными по росту алмаза в CO<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)-содержащих системах и обсудить полученные значения скоростей роста.

# 7.4.1. Сравнение полученных результатов с предшествующими исследованиями поведения фаз элементарного углерода в СО<sub>2</sub>-содержащих системах

#### 7.4.1.1. Взаимодействие гранат-СО2-С

Экспериментально продемонстрировано, что при взаимодействии гранат-CO<sub>2</sub>-C рост алмаза на затравочных кристаллах осуществляется в температурном интервале 1250-1550 °C. При более низких температурах, несмотря на значительные длительности экспериментов (80-100

часов) изменений в морфологии затравочных кристаллов алмаза не установлено. Во всех экспериментах зафиксировано образование кристаллов метастабильного графита.

Рост алмаза в исходно безводных системах с CO<sub>2</sub>-флюидом экспериментально изучен ранее в работах (Пальянов и др., 2000; Sun et al., 2000; Sokol et al., 20016; Yamaoka et al., 2002; Пальянов и др., 2010) в диапазоне давлений 5.7-7.7 ГПа и температур 1300-2000 °С. При этом наиболее ранние исследования были направлены на установление принципиальной возможности кристаллизации алмаза в системе CO<sub>2</sub>-C и проведены в небуферированных условиях. В работе (Пальянов и др., 2010), как и в настоящем исследовании, применена методика постановки экспериментов с гематитовым буферирующим контейнером, препятствующим диффузии водорода в платиновые ампулы, которая позволяет поддерживать стабильность состава флюида. Скорости роста алмаза на затравочных кристаллах, зафиксированные в (Пальянов и др., 2010), составили от 0.25 до 9.3 мкм/час для граней {100} и от 1 до 4.7 мкм/час для граней {111} в диапазоне температур от 1300 до 1600 °C (длительность от 15 до 80 часов, давления 6,3-7,5 ГПа).

В данной работе показано, что максимальная скорость роста алмаза на затравочных кристаллах в системе гранат-CO<sub>2</sub>-C составляет 0.03 мкм/час при 1250 °C, а с повышением температуры увеличивается и достигает 0.8 мкм/ч при 1550 °C (рисунок 7.18), что существенно ниже, чем для системы CO<sub>2</sub>-C при равном давлении. С учётом частичного растворения и перекристаллизации гранатов в исследованных системах, можно предположить, что разница в скоростях роста алмаза на затравочных кристаллах в системах CO<sub>2</sub>-C и гранат-CO<sub>2</sub>-C связана с ингибирующим влияниям растворённого во флюиде карбонатно-силикатного вещества. Подобная закономерность была установлена ранее для системы H<sub>2</sub>O-C по сравнению с системами SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C и MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C (Sokol, Pal'yanov, 2008).



**Рисунок 7.18.** Зависимость скорости роста алмаза от температуры в системах Grt<sub>EC</sub>-CO<sub>2</sub>-C и Grt-LZ-CO<sub>2</sub>-C при давлении 6.3 ГПа.

### 7.4.1.2. Взаимодействие гранат-Н2О-СО2-С

Установлено, что при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C рост алмаза на затравочных кристаллах осуществляется в температурном интервале 1150-1550 °C. При 950 и 1050 °C (длительность 100 часов) зафиксировано отсутствие изменений в морфологии затравочных кристаллов алмаза. Нуклеация алмаза отмечена в диапазоне температур 1350-1550 °C на границе графитовой капсулы с платиновой ампулой. Во всех экспериментах установлено образование кристаллов метастабильного графита.

Нуклеация алмаза в системе H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C была описана ранее в работах (Pal'yanov et al., 1999; Пальянов и др., 2000; Akaishi, и Yamaoka, 2000; Akaishi et al., 2000; Kumar et al., 2000, 2001; Sokol et al., 2001б) в интервале давлений 5,7-7,7 ГПа и температур 1200-1600 °C. В системе доломит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C при давлении 5,7 ГПа рост алмаза на затравках отмечен при температурах 1300 °C и выше, а спонтанная кристаллизация – при 1420 °C (Sokol et al., 2001а). В системе диопсид-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C кристаллизация алмаза установлена при 1700-1750 °C и 7 ГПа (Sokol et al., 2001b). Кроме того, в работе (Palyanov et al., 2005) зафиксирована кристаллизация алмаза и рост алмаза на затравочных кристаллах в системе MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с внешним источником водорода при 6 ГПа, 1500 °C. С учётом реакции водорода с окисленными формами углерода в ходе эксперимента, эту систему также можно описать как пироп-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. В системе MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C рост алмаза на затравки отмечен при давлении 7 ГПа и температурах 1500 и 1600 °C.

Следует отметить, что ранние исследования были направлены на установление принципиальной возможности кристаллизации алмаза в системах  $H_2O-CO_2$ -С, карбонат- $H_2O-CO_2$ -С и силикат- $H_2O-CO_2$ -С и проведены в достаточно простых модельных системах. В настоящей работе определены параметры роста алмаза в системах с водно-углекислым флюидом, приближенных по своему составу к природным, и установлены скорости роста при различных температурах. Максимальная скорость роста алмаза на затравочных кристаллах в системе гранат- $H_2O-CO_2$ -С увеличивается с повышением температуры от 0,013 мкм/час при 1150 °С до 0,8 мкм/ч при 1550 °С (рисунок 7.19). При этом для системы кимберлит-С при давлении 7,5 ГПа и температурах 1400-1570 °С (Пальянов и др., 2015) установленные скорости роста выше, чем в настоящей работе, что можно связать с катализирующим влиянием щелочей, содержание которых в кимберлитовых расплавах достаточно высоко, на рост и нуклеацию алмаза. Стоит отметить, что во всех упомянутых в данном разделе работах, как и в настоящем исследовании, стабильной формой роста алмаза является оказарь.



**Рисунок 7.19.** Зависимость скорости роста алмаза на затравочных кристаллах в системах  $Grt_{EC}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C и  $Grt_{-LZ}$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C от температуры, P = 6.3 ГПа.

Кристаллы алмаза на контакте платиновой ампулы с графитовой капсулой, очевидно, образовывались за счёт перекристаллизации углерода капсул через плёнку карбонатносиликатного расплава, а фронт кристаллизации был направлен от платины в сторону графитовых капсул, аналогично (Пальянов и др., 2015). При этом нельзя исключать роли платины как катализатора алмазообразования; данный вопрос требует дальнейших исследований.

# 7.4.2. Сравнительный анализ поведения фаз элементарного углерода в системах гранат-СО<sub>2</sub>-С и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C

Необходимо отметить, что средой кристаллизации алмаза при взаимодействии гранат-CO<sub>2</sub>-C являлся CO<sub>2</sub>-флюид с растворёнными компонентами, тогда как при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C – карбонатно-силикатный расплав, обогащённый летучими (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O). Скорости роста алмаза при взаимодействии гранат-CO<sub>2</sub>-C увеличиваются с повышением температуры от 0,015 мкм/час при 1250 °C до 0,8 мкм/час при 1550 °C, при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C – от 0,013 мкм/час при 1150 °C до 0,8 мкм/час при 1550 °C (рисунок 7.20), и в среднем выше для взаимодействия гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. Нуклеация алмаза зафиксирована только для системы гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. Таким образом, система гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C является более продуктивной в отношении роста и нуклеации алмаза, чем система гранат-CO<sub>2</sub>-C, что хорошо объясняется катализирующим влиянием воды.



**Рисунок 7.20.** Зависимости скоростей роста алмаза на затравочных кристаллах в системах Grt-CO<sub>2</sub>-C и Grt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C от температуры, P = 6.3 ГПа.

При этом, несмотря на различные среды и скорости кристаллизации алмаза, стабильной формой его роста как при взаимодействии гранат-CO<sub>2</sub>-C, так и при взаимодействии гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C, является октаэдр – наиболее распространённая ростовая форма природного алмаза.

# 7.4.3. Приложение полученных экспериментальных данных об образовании алмаза и графита к природным объектам

В данной работе установлены условия роста алмаза и метастабильного графита во флюидсиликатных системах с составами, максимально приближенными к природным. Также необходимо отметить, что Р,Т-параметры экспериментов отвечают давлениям и температурам формирования природных алмазов (Nimis, 2022; рисунок 7.21). Средами кристаллизации алмаза являлись карбонатно-силикатный расплав (взаимодействие гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C) и флюид с растворёнными компонентами (взаимодействие гранат-CO<sub>2</sub>-C).



**Рисунок 7.21.** Р,Т-параметры экспериментов и оценки Р,Т-условий образования алмазсодержащих мантийных пород и включений в алмазах (Nimis, 2022). Линия равновесия графит/алмаз по (Day, 2012). Мантийные геотермы для тепловых потоков 35, 40 и 45 мВ/м<sup>2</sup> по (Pollack, Chapman, 1977).

Так как в продуктах экспериментов в системе гранат-CO<sub>2</sub>-C в диапазоне температур 1350-1550 °C присутствовали и гранат, и флюид с растворёнными компонентами, справедливым будет утверждение, что сосуществующий с гранатом флюид был насыщен по отношению к силикатному веществу. То же можно утверждать и про карбонатно-силикатный расплав, сосуществующий с силикатами и оксидами в экспериментах в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C в температурном интервале 950-1550 °C. При этом, несмотря на насыщенность расплава/флюида силикатным компонентом и его ингибирующую роль в росте и нуклеации алмаза (Пальянов и др., 2005; Sokol, Pal'yanov, 2008), он демонстрирует способность растворять и переносить элементарный углерод, кристаллизующийся в виде графита и/или алмаза.

При установленных скоростях роста алмаза можно приблизительно рассчитать время, которое потребуется на образование октаэдрического кристалла алмаза весом 1 карат. Формирование такого кристалла из карбонатно-силикатного расплава займёт от 17,5 лет при 1150

196

°C до 4,5 месяцев при 1550 °C, а из углекислого флюида с растворёнными компонентами – от 15,2 лет при 1250 °C до 7 месяцев при 1550 °C. С учётом подобия состава систем и Р,Т-параметров экспериментов природным, такие значения можно назвать наиболее реалистичными скоростями роста большинства алмазов в литосферной мантии.

Отдельно необходимо обсудить взаимоотношение графита и алмаза в системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. Несмотря на то, что все эксперименты (длительностью до 100 часов) были поставлены при P,T-параметрах, отвечающих полю стабильности алмаза (рисунок 7.17), в их продуктах при всех температурах наблюдался метастабильный графит. Отпечатки кристаллов графита на гранях кристаллов алмаза однозначно говорят об одновременном росте этих двух фаз. Кристаллизация графита при этом, вероятнее всего, связана как с кинетическим фактором, так и с составом системы (Пальянов и др., 2000; Пальянов и др., 2005; Sokol, Pal'yanov, 2007). Таким образом, можно предположить, что совместное нахождение графита и алмаза в природных образцах не обязательно свидетельствует об их образовании на линии равновесия графит/алмаз или о переходе породы в поле стабильности графита, а способно являться следствием кристаллизации графита как метастабильной фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При исследовании реакций декарбонатизации, сопровождающихся формированием гранатов установлено, что в зависимости от состава карбоната декарбонатизация происходит в диапазонах температур 875-1100 °C (3,0 ГПа), 1075-1300 °C (6,3 ГПа) и 1200-1500 °C (7,5 ГПа). Температуры декарбонатизации демонстрируют зависимость от состава исходного карбоната и увеличиваются в ряду MnCO<sub>3</sub> → FeCO<sub>3</sub> → MgCO<sub>3</sub> → CaCO<sub>3</sub>. Минимальные температуры карбонатизации модельных гранатов эклогитового парагенезиса составляют 1000 °C на глубинах 90 км, 1150-1250 °C – на 200 км, и 1400 °C на глубинах порядка 225 км.

2. Экспериментально продемонстрировано, что взаимодействие гранатов мантийных парагенезисов с CO<sub>2</sub>-флюидом при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 950-1550 °C приводит к частичному растворению, перекристаллизации и карбонатизации гранатов в CO<sub>2</sub>-флюиде, а также формированию ассоциации карбоната, кианита и коэсита. Индикаторными признаками гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием углекислого флюида, являются их зональность по кальцию и магнию, а также характерные включения карбонатов и CO<sub>2</sub>. В перекристаллизованных гранатах выявлены тренды изменения составов в зависимости от температуры с увеличением содержания гроссулярового минала при T ≤ 1250 °C, и уменьшением – при T ≥ 1350 °C (P = 6,3 ГПа).

3. Установлено, что при взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с водно-углекислым происходят их частичное плавление, растворение, перекристаллизация и флюидом карбонатизация, формируются кианит, коэсит, магнезиальный карбонат, корунд-эсколаитовый твёрдый карбонатно-силикатный расплав. Характерными раствор И признаками перекристаллизованных гранатов являются включения карбонатов, СО<sub>2</sub> и корунд-эсколаитового твёрдого раствора, а также специфическая зональность по кальцию и магнию. Тренды изменения составов перекристаллизованных гранатов в зависимости от температуры заключаются в увеличении содержания гроссулярового компонента при T = 950 °C, и в его уменьшении – при T  $\geq$  1050 °C (P = 6,3 ГПа).

**4**. В системе гранат-CO<sub>2</sub>-углерод при давлении 6.3 ГПа кристаллизация метастабильного графита осуществляется во всем исследованном диапазоне температур (950-1550 °C), а рост алмаза на затравочных кристаллах — в диапазоне 1250-1550 °C. Средой кристаллизации является CO<sub>2</sub>-флюид с растворёнными компонентами, скорости роста алмаза увеличиваются от 0,03 мкм/ч при 1250 °C до 0,8 мкм/ч при 1550 °C, стабильная форма роста – октаэдр. Установлено, что в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-углерод при давлении 6.3 ГПа кристаллизация метастабильного графита осуществляется в диапазоне температур 950-1550 °C, а рост алмаза на затравочных кристаллах – в интервале 1150-1550 °C. Среда кристаллизации – обогащённый летучими карбонатно-силикатный расплав, скорости роста алмаза на затравки возрастают с повышением температуры от 0.013 мкм/час при 1150 °C до 0.8 мкм/час при 1550 °C. Устойчивой формой роста алмаза является октаэдр.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баталева Ю. В., Пальянов Ю.М., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Условия образования Сг-пиропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // Доклады Академии наук, 2012, т. 442, № 1, с. 96-101.
- 2. Бобров А.В., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Первая находка кианитового эклогита в кимберлитовой трубке им. В. Гриба (Архангельская провинция) //Доклады Академии наук, 2005, т. 402, № 4, с. 515-518.
- 3. Бобров А.В., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение системы Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Na<sub>2</sub>MgSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при 7.0 и 8.5 ГПа в связи с проблемой образования Na-содержащих гранатов // Доклады Академии наук, 2008, т. 419, № 2, с. 242-246.
- 4. Буйкин А.И., Соловова И.П., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Аверин А.А. РVТ-параметры флюидных включений и изотопный состав С, О, N, Аг в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида // Геохимия, 2014, № 10, с. 867-884.
- 5. Буланова Г.П., Павлова Л.П. Ассоциация магнезитового перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Доклады АН СССР, 1987, v. 295, № 6, р. 1454-1456.
- 6. Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин М.В., Соболев Н.В., Томиленко А.А. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Доклады Академии наук, 2018, т. 481, № 3, с. 310-314.
- 7. Виноградова Ю. Г., Шацкий А. Ф., Литасов К. Д. Термодинамический анализ реакций CO<sub>2</sub>-флюида с гранатами и клинопироксенами при 3–6 ГПа // Геохимия, 2021, т. 66, № 9, с. 811-817.
- Дымшиц А.М., Бобров А.В., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение фазового перехода пироксен-гранат в системе Na<sub>2</sub>MgSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при давлениях 13-20 ГПа: первый синтез натриевого майджорита // Доклады Академии наук, 2010, т. 434, № 3, с. 378-381.
- 9. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. Москва, изд-во Наука, 1986, 98 с.
- 10. Колесниченко М.В, Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Литасов К.Д., Шацкий В.С. Роль эклогитов в перераспределении воды в субконтинентальной мантии сибирского кратона: результаты определения содержаний воды в минералах эклогитов из трубки удачная // Геология и геофизика, 2018, т. 59, № 7, с. 951-971.
- 11. Лебедева Н.М., Носова А.А., Сазонова Л.В., Ларионова Ю.О. Метасоматические преобразования ксенолитов мантийных эклогитов и гранатовых пироксенитов из кимберлитов трубки им. В. Гриба, Архангельская провинция // Петрология, 2022, т. 30, № 5, с. 498-519.
- 12. Логвинова А.М., Тэйлор Л., Федорва Е.Н., Елисеев А.П., Вирт Р., Ховарт Д., Реутский В.Н., Соболев Н.В. Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия): роль субдукции в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1-2, с. 397-415.
- 13. Малиновский И.Ю., Пальянов Ю.Н., Шурин Я.И. и др. Перспективы аппаратуры высокого давления типа БАРС в производстве монокристаллов алмаза для электронной техники // Перспективы применения алмаза в электронике и электронной технике: тезисы докладов, Москва, Электроатомиздат, 1991, с. 35-36.
- 14. Малиновский И.Ю., Шурин Я.И., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Беспрессовые аппараты «разрезная сфера» (БАРС) для выращивания монокристаллов алмаза // Труды III международной конференции «Кристаллы: рост, структура, применение», 1997, Александров, т. 2, с. 283-291.
- 15. Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Соболев Н. В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46, № 12, с. 1290-1303.

- 16. Пальянов Ю. Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Пальянова Г.А., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза и графита в СОН-флюиде при РТ-параметрах природного алмазообразования // Доклады Академии наук, 2000, Т. 375, №. 3, С. 384-388.
- 17. Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Годовиков А.А., Соболев Н.В. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // Доклады АН СССР, 1990, т. 315, №5, с. 1221-1224.
- 18. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Крук А.Н. Условия кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1-2, с. 254-272.
- 19. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия в системе CO<sub>2</sub>-C при мантийных РТ-параметрах // Доклады Академии наук, 2010, т. 435, № 2, с. 240-243.
- 20. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов В.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура синтетического алмаза // Геология и геофизика, 1997, т. 38, №5, с. 54-78.
- 21. Перчук А. Л., Сердюк А. А., Зиновьева Н. Г. Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: эффекты метасоматоза и частичного плавления // Петрология, 2019, т. 27, № 5, с. 503-524.
- 22. Перчук А.Л., Шур М.Ю., Япаскурт В.О., Подгорнова С.Т. Экспериментальное моделирование мантийного метасоматоза сопряженного с эклогитизацией корового вещества в зоне субдукции // Петрология, 2013, т. 21, № 6, с. 632-632.
- 23. Похиленко Н. П., Соболев Н. В., МакДональд Дж. А., Холл А. Е., Ефимова Е. С., Зедгенизов Д. А.: Логвинова А. М., Реймерс Л. Ф. Кристаллические включения в алмазах из кимберлитов района Снэп-Лейк (кратон Слейв, Канада): новые свидетельства аномального строения литосферы // Доклады Академии наук, 2001, т. 380, № 3, с. 374-379.
- Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 361—383.
- 25. Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 4, с. 549-567.
- 26. Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Митюхин С.И. Свидетельства эволюции среды кристаллизации алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Доклады академии наук, 2006, т. 407, № 5, с. 660-663.
- 27. Сафонов О. Г., Бутвина В. Г. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H<sub>2</sub>O-KCl: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза // Петрология, 2013, т. 21, № 6, с. 654-654.
- 28. Соболев В. С., Най Б. С., Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал, Якутия // Доклады АН СССР, 1969а, Т. 188, № 5, с. 1141-1143.
- 29. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. // Новосибирск, Новосибирское отделение издательства "Наука", 1974. – 264 с.
- 30. Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н., Собоев Е. В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Доклады АН СССР, 1969б, т. 189, № 1, с. 192-165.
- 31. Соболев Н. В., Логвинова А. М., Ефимова Э. С. Включения эклогитовых гранатов, обогащенных марганцем, в алмазах: свидетельство рециклирования земной коры // Доклады Академии наук, 2013, т. 453, №. 3, с. 326-326.
- 32. Соболев Н. В., Сереткин Ю. В., Логвинова А. М., Павлушин А. Д., Угапьева С. С. Кристаллографическая ориентировка и геохимические особенности минеральных включений в алмазах // Геология и геофизика, 2020, т. 61, №. S5-6, с. 774-793.

- 33. Сокол А.Г., Пальянов Ю.М., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных р,т параметрах. часть 1. Состав флюида // Геохимия, 2004, № 9, с. 949-958.
- 34. Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатнофлюидных системах при мантийных Р, Т параметрах. Часть 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия, 2004, № 11, с. 1157-1172.
- 35. Томиленко А. А., Рагозин А. Л., Шацкий В. С., Шебанин А. П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // Доклады Академии наук, 2001, т. 378, №. 6, с. 802-805.
- 36. Туркин А.И, Чепуров А.А, Жимулев Е.И, Лин В.В., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование образования зональных магнезиальных гранатов в условиях изменяющегося в среде кристаллизации содержания Са, Аl и Cr под воздействием водного флюида // Геохимия, 2021, т. 66, № 8, с. 731-744.
- 37. Чепуров А. А., Туркин А. И. Экспериментальное изучение кристаллизации высококальциевого хромистого граната в системе серпентин-хромит-СаО // Международный научно-исследовательский журнал, 2017, № 11-3 (65), с. 184-187.
- 38. Чепуров А. А., Туркин А. И. Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным // Отечественная геология, 2017, № 3, с. 69-73.
- 39. Шарыгин И.С., Головин А.В., Корсаков А.В., Похиленко Н.П. Тихит в мантийных ксенолитах из кимберлитов: первая находка и новый генетический тип // Доклады Академии наук, 2016, т. 467, № 1, с. 81-81.
- 40. Шацкий А. Ф., Литасов К. Д., Пальянов Ю. Н. Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при Р-Т параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1-2, с. 149-187.
- 41. Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Доклады Академии наук, 2010, т. 432, № 6, с. 811-814.
- 42. Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. Свидетельства присутствия субдукционного компонента в алмазоносной мантии Сибирского кратона // Геология и геофизика, 2016, т. 57, № 1, с. 143-162.
- 43. Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Митюхин С.И., Соболев Н.В. Свидетельства метасоматического образования алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Доклады академии наук, 2005, т. 402, № 2, с. 239-242.
- 44. Шацкий в.С., Ягоутц э., Козьменко О.А., Блинчик Т.М., Соболев Н.в. Возраст и происхождение эклогитов Кокчетавского массива (Северный Казахстан) // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (12), с. 47—58.
- 45. Agashev A. M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Yu., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya // Lithos, 2013, v. 160, p. 201-215.
- Agashev A. M., Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P., Shcukina E.V. Geochemistry of eclogite xenoliths from the Udachnaya Kimberlite Pipe: Section of ancient oceanic crust sampled // Lithos, 2018, v. 314c p. 187-200.
- 47. Akaishi M., Kumar M.D.S., Kanda H., Yamaoka S. Formation process of diamond from supercritical H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> fluid under high pressure and high temperature conditions // Diamond and Related Materials, 2000, v. 9, № 12, p. 1945-1950.
- 48. Akaishi M., Yamaoka S. Crystallization of diamond from C–O–H fluids under high-pressure and high-temperature conditions // Journal of Crystal Growth, 2000, v. 209, № 4, p. 999-1003.

- 49. Andersen T., Neumann E. R. Fluid inclusions in mantle xenoliths // Lithos, 2001, v. 55, №. 1-4, p. 301-320.
- 50. Angiboust S., Agart P., Yamato P., Raimbourg H. Eclogite breccias in a subducted ophiolite: A record of intermediate-depth earthquakes? // Geology, 2012, v. 40, №. 8, p. 707-710.
- 51. Appleyard, C.; Viljoen, K.; Dobbe, R. A study of eclogitic diamonds and their inclusions from the Finsch kimberlite pipe, South Africa // Lithos, 2004, v. 77, p. 317–332.
- 52. Arima M., Kozai Y., Akaishi M. Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions // Geology, 2002, v. 30, № 8, p. 691-694.
- 53. Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, v. 114, №. 3, p. 331-348.
- 54. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivineorthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to mineralogy and petrology, 1991, v. 107, p. 27-40.
- 55. Bardukhinov L.D., Spetsius Z.V., Kislov E.V., Ivanov A.S., Mokhorov R.V. Parageneses of garnet inclusions in diamonds from Yakutia kimberlites based on Raman and IR spectroscopy data // Geology of ore deposits, 2019, v. 91, p. 606-612.
- 56. Bataleva Y. V., Palyanov Yu. N., Borzdov Yu. M., Sobolev N. V. Sulfidation of silicate mantle by reduced S-bearing metasomatic fluids and melts // Geology, 2016, v. 44, №. 4, p. 271-274.
- 57. Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Synthesis of diamonds with mineral, fluid and melt inclusions // Lithos, 2016, v. 265, p. 292-303.
- 58. Baxter E. F., Caddick M. J. Garnet growth as a proxy for progressive subduction zone dehydration // Geology, 2013b, v. 41, №. 6, p. 643-646.
- 59. Baxter E. F., Caddick M. J., Ague J. J. Garnet: Common mineral, uncommonly useful // Elements, 2013a, v. 9, №. 6, p. 415-419.
- 60. Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Canadian Mineralogist, 1991, v. 29, p. 833-855.
- 61. Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Bindi L., Dymshits A.M. Phase relations and formation of sodiumrich majoritic garnet in the system Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>–Na<sub>2</sub>MgSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at 7.0 and 8.5 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2008, v. 156, p. 243-257.
- 62. Boettcher A.L., Mysen B.O., Allen J.C. Techniques for the control of water fugacity and oxygen fugacity for experimentation in solid media high-pressure apparatus // Journal of geophysical research, 1973, № 80 (26), p. 5898-5901.
- 63. Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.-L., Perrillat J.-P., Guyot F., Fiquet G. New host for carbon in the deep Earth // PNAS, 2011, v. 10 (13), p. 5184—5187.
- 64. Boulard E., Liu Y., Koh A.L., Reagan M.M., Stodolna J., Morard G., Mezouar M., Mao W.L. Transformations and Decomposition of MnCO<sub>3</sub> at Earth's Lower Mantle Conditions // Frontiers in Earth Science, 2016, v. 4, p. 107.
- 65. Brenker F. E., Stachel T., Harris J. W. Exhumation of lower mantle inclusions in diamond: ATEM investigation of retrograde phase transitions, reactions and exsolution // Earth and Planetary Science Letters, 2002, v. 198, №. 1-2, p. 1-9.
- 66. Brenker F. E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szimanski A., Janssens K., Szaloki I., nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters, 2007, v. 260, №. 1-2, p. 1-9.
- 67. Brey G. P., Bulatov V.K., Girnis A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa // Journal of Petrology, 2008, v. 49, № 4, p. 797-821.
- 68. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // Lithos, 2009, v. 112, p. 249-259.
- 69. Bulanova G. P. The formation of diamond // Journal of Geochemical Exploration, 1995, v. 53, №. 1-3, p. 1-23.
- 70. Bulanova G. P., Walter M. J., Smith C. B., Kohn S. C., Armstrong L. S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil:

subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2010, v. 160, No. 4, p. 489-510.

- 71. Chatterjee N.D., Leistner H., Terhart L., Abraham K., Klaska R. Thermodynamic mixing properties of corundum–eskolaite, α-(Al,Cr<sup>+3</sup>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, crystalline solutions at high temperatures and pressures // American Mineralogist, 1982, v. 67, № 7-8, p. 725-735.
- 72. Choudhary S., Sen K., Kumar S., Rana S., Ghosh S. Forsterite reprecipitation and carbon dioxide entrapment in the lithospheric mantle during its interaction with carbonatitic melt: a case study from the Sung Valley ultramafic–alkaline–carbonatite complex, Meghalaya, NE India // Geological Magazine, 2021, v. 158, № 3, p. 475-486.
- 73. Dasgupta R., Hirschmann M. M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // Nature, 2006, v. 440, № 7084, p. 659-662.
- 74. Dasgupta R., Hirschmann M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth and Planetary Science Letters, 2010, v. 298, №. 1-2, p. 1-13.
- 75. Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // Earth and planetary sciences letters, 2004, v. 227, № 1-2, p. 73-85.
- 76. Davies G. R., Nixon P. H., Pearson D. G., Obata M. Tectonic implications of graphitized diamonds from the Ronda, peridotite massif, southern Spain // Geology, 1993, v. 21, № 5, p. 471-474.
- 77. Dawson, J.B.. Contrasting types of upper-mantle metasomatism? // In: Kimberlites: Kimberlites and Related Rocks (Developments in Petrology), 1984. Elsevier, v. 11, Issue 2, pp. 289–294.
- Day H.W. A revised diamond-graphite transition curve // American Mineralogist, 2012, v. 97, № 1, p. 52-62.
- 79. De Hoog J. C. M., Stachel T., Harris J. W. Trace-element geochemistry of diamond-hosted olivine inclusions from the Akwatia Mine, West African Craton: implications for diamond paragenesis and geothermobarometry // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2019, v. 174, p. 1-28.
- Deines, P.; Gurney, J.; Harris, J. Associated chemical and carbon isotopic composition variations in diamonds from Finsch and Premier kimberlite, South Africa. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, v. 48, p. 325–342.
- 81. Dobretsov N. L., Sobolev N. V., Shatsky V. S., Coleman R. G., Ernst W. G. Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt // Island Arc, 1995, v. 4, №. 4, p. 267-279.
- 82. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Green II H. W. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // Earth and Planetary Science Letters, 2006, v. 243, №. 1-2, p. 85-93.
- 83. Downes H. Origin and significance of spinel and garnet pyroxenites in the shallow lithospheric mantle: Ultramafic massifs in orogenic belts in Western Europe and NW Africa // Lithos, 2007, v. 99, №. 1-2, p. 1-24.
- 84. Droop G. T. R. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria // Mineralogical magazine, 1987, v. 51, № 361, p. 431-435.
- 85. Ducea M. N., Saleeby J., Morrison J., Valencia V.A. Subducted carbonates, metasomatism of mantle wedges, and possible connections to diamond formation: an example from California // American Mineralogist, 2005, v. 90, № 5-6, p. 864-870.
- 86. Eggler D. H. Stability of dolomite in a hydrous mantle, with implications for the mantle solidus // Geology, 1978, v. 6, №. 7, p. 397-400.
- 87. Eggler D.H. The effect of CO<sub>2</sub> upon partial melting of peridotite in the system Na<sub>2</sub>O—CaO— Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> system // American journal of science, 1978, v. 278, p. 305—343.

- 88. Eggler D.H., Baker D.R. Reduced volatiles in the system C-O-H, implications to mantle melting, fluid formation and diamond genesis // in: Akimoto S., Manghani M.H. (eds.), High pressure research in geophysics, 1982, Central Academic publ. Tokyo, p. 237-250.
- 89. Elazar O., Frost D., Navon O., Kessel R. Melting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-bearing eclogite at 4–6 GPa and 900–1200° C: implications for the generation of diamond-forming fluids // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, v. 255, p. 69-87.
- 90. Elazar O., Kessel R., Huang J.-X., Marquardt K., Navon O. Silicic microinclusions in a metasomatized eclogite from Roberts Victor mine, South Africa // Lithos, 2021, v. 388, p. 106057.
- 91. Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // Journal of Petrology, 2010, v. 52 (7-8), p. 1363-1391.
- 92. Foley S.F., Yaxley G.M., Rosenthal A., Buhre S., Kiseeva E.S., Rapp. R.P., Jacob D.E. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 40 and 60 kbar // Lithos, 2009, v. 112, p. 274-283.
- 93. Frezzotti M. L., Peccerillo A. Diamond-bearing COHS fluids in the mantle beneath Hawaii // Earth and Planetary Science Letters, 2007, v. 262, № 1-2, p. 273-283.
- 94. Frezzotti M. L., Touret J. L. R. CO<sub>2</sub>, carbonate-rich melts, and brines in the mantle // Geoscience Frontiers, 2014, v. 5, №. 5, p. 697-710.
- 95. Frezzotti M.L., Peccerillo A., Panza G. Carbonate metasomatism and CO<sub>2</sub> lithosphere– asthenosphere degassing beneath the Western Mediterranean: an integrated model arising from petrological and geophysical data // Chemical Geology, 2009, v. 262, № 1-2, p. 108-120.
- 96. Frezzotti, M.L.; Selverstone, J.; Sharp, Z.D.; Compagnoni, R. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps // Nature geoscience. 2011, v. 4, p. 703–706
- 97. Frost D. J., McCammon C. A. The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2008, v. 36, p. 389-420.
- 98. Frost D. J., Wood B. J. Experimental measurements of the fugacity of CO<sub>2</sub> and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650 °C // Geochimica et cosmochimica acta, 1997, v. 61, № 8, p. 1565-1574.
- 99. Frost D.J. The carbon cycle in Earth's interior and the formation of diamonds. // In : Bayerisches Geoinstitut Annual report 2012, ed. Stefan Keyssner and Petra Buchert, 262 p.
- 100. Geiger C. A. Garnet: A key phase in nature, the laboratory, and technology // Elements, 2013, v. 9, №. 6, p. 447-452.
- 101. Giardini A. A., Melton C. E. The nature of cloud-like inclusions in two Arkansas diamonds // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1975, v. 60, № 9-10, p. 931-933.
- 102. Girnis A.V., Brey G.P., Doroshev A.M., Turkin A.I., Simon N. The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revisited: reanalysis of Doroshev et al.'s (1997) experiments and new experiments // European Journal of Mineralogy, 2003, v. 15, № 6, p. 953-964.
- 103. Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E. Trace element partitioning between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis // Lithos, 2013, v. 160, p. 183-200.
- 104. Glassley, W.E.; Korstgård, J.A.; Sørensen, K.; Platou, S.W. A new UHP metamorphic complex in the ~1.8 Ga Nagssugtoqidian Orogen of West Greenland // American Mineralogist, 2014, v. 99, p. 1315–1334.
- 105. Glinnemann J., Kusaka K., Harris J. W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond // Zeitschrift f
  ür Kristallographie-Crystalline Materials, 2003, v. 218, № 11, p. 733-739.
- 106. Grassi D., Schmidt M. W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // Journal of Petrology, 2011, v. 52, № 4, p. 765-789.

- 107. Green D. H., Ringwood A. E. An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1967, v. 31, № 5, p. 767-833.
- 108. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U. Nomenclature of the garnet supergroup // American mineralogist, 2013, v. 98, p. 785-811.
- 109. Griffin W. L., O'Reilly S. Y. Cratonic lithospheric mantle: is anything subducted? // Episodes, 2007, v. 30, №. 1, p. 43.
- 110. Groppo, C.; Beltrando, M.; Compagnoni, R. P-T path of the UHP Lago di Cignana and adjoining HP meta-ophiolitic units: Insights into the evolution of subducting Tethyan slab. J. // Metamorphic Geology, 2009, v. 27, p. 207–231.
- 111. Gunn S. C., Luth R. W. Carbonate reduction by Fe-SO melts at high pressure and high temperature // American Mineralogist, 2006, v. 91, №. 7, p. 1110-1116.
- 112. Guthrie Jr G.D., Veblen D.R., Navon O., Rossman G.R. Submicrometer fluid inclusions in turbid-diamond coats // Earth and Planetary Science Letters, 1991, v. 105, № 1-3, p. 1-12.
- 113. Haggerty S. E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and supernovae // Science, 1999, v. 285, № 5429, p. 851-860.
- Haggerty S. E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // Nature, 1986, v. 320, №. 6057, p. 34-38.
- Haggerty S. E. Upper mantle mineralogy // Journal of Geodynamics, 1995, v. 20, № 4, p. 331-364.
- Hammouda T., Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // Geology, 2000, v. 28, №. 3, p. 283-285.
- 117. Harte B. Mantle peridotites and processes: the kimberlite sample // in: Continental basalts and their xenoliths, 1983, Norry M.J. (eds), Shiva, Nantwich.
- 118. Hauzenberger C.A., Taferner H., Konzett J. Genesis of chromium-rich kyanite in eclogite-facies Cr-spinel-bearing gabbroic cumulates, Pohorje Massif, Eastern Alps // American Mineralogist, 2016, v. 101, № 2, p. 448-460.
- 119. Hidas K, Guzmics T., Szabo C., Kovacs I., Bodnar R.J., Zajacz Z., Nedli Z, Vaccari L., Perucchi A. Coexisting silicate melt inclusions and H<sub>2</sub>O-bearing, CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in mantle peridotite xenoliths from the Carpathian–Pannonian region (central Hungary) // Chemical Geology, 2010, v. 274, № 1-2, p. 1-18.
- Höfer H.E., Lazarov M., Brey G.P., Woodland A.B. Oxygen fugacity of the metasomatizing melt in a polymict peridotite from Kimberley // Lithos, 2009, v. 112, p. 1150-1154.
- 121. Howarth G. H., Barry P.H., Pernet-Fisher J.F., Baziotis I.P., Pokhilenko N.P., Pokhilenko L.N., Bodnar R.J., Taylor L.A., Agashev A.M. Superplume metasomatism: Evidence from Siberian mantle xenoliths // Lithos, 2014, v. 184, p. 209-224.
- 122. Hunter R.H., McKenzie D. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition // Earth and Planetary Science Letters, 1989, v. 92, № 3-4, p. 347-356.
- 123. Ionov D. A., Ashcepkov I. V., Stosch H.-G., Witti-Eickscen G., Seck H. A. Garnet peridotite xenoliths from the Vitim volcanic field, Baikal region: The nature of the garnet— Spinel peridotite transition zone in the continental mantle // Journal of Petrology, 1993a, v. 34, №. 6, p. 1141-1175.
- 124. Ionov D. A., Doucet L. S., Xu Y., Golovin A. V., Oleinikov O. B. Reworking of Archean mantle in the NE Siberian craton by carbonatite and silicate melt metasomatism: evidence from a carbonate-bearing, dunite-to-websterite xenolith suite from the Obnazhennaya kimberlite // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, v. 224, p. 132-153.
- 125. Ionov D. A., Dupuy C., O'Reilly S., Kopylova M. G., Genshaft Yu. S. Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism // Earth and Planetary Science Letters, 1993b, v. 119, №. 3, p. 283-297.

- 126. Ionov D. A., O'Reilly S., Genshaft Yu. S., Kopylova M. G. Carbonate-bearing mantle peridotite xenoliths from Spitsbergen: phase relationships, mineral compositions and trace-element residence // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1996, v. 125, №. 4, p. 375-392.
- 127. Ionov D. Trace element composition of mantle-derived carbonates and coexisting phases in peridotite xenoliths from alkali basalts // Journal of Petrology, 1998, v. 39, №. 11-12, p. 1931-1941.
- 128. Ishida H., Ogasawara Y., Ohsumi K., Saito A. Two stage growth of microdiamond in UHP dolomite marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan // Journal of Metamorphic Geology, 2003, v. 21, № 6, p. 515-522.
- 129. Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle // Nature, 2004, v. 427, № 6969, p. 60-63.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // Ceochimica and cosmochimica acta, 2004, v. 68, № 00, p. 2561-2575.
- Jacob D. E. Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites // Lithos, 2004, v.
   77, №. 1-4, p. 295-316.
- 132. Jacob D.E., Mikhail S. Polycrystalline diamonds from kimberlites: Snapshots of rapid and episodic diamond formation in the lithospheric mantle // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2022, v. 88, № 1, p. 167-189.
- 133. Javoy M. The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate // Geophysical Research Letters, 1997, v. 24, № 2, p. 177-180.
- 134. Jollands M.C., Hanger B.J., Yaxley G.M., Hermann J., Killburn M.R. Timescales between mantle metasomatism and kimberlite ascent indicated by diffusion profiles in garnet crystals from peridotite xenoliths // Earth and Planetary Science Letters, 2018, v. 481, p. 143-153.
- 135. Jones A. P., Genge M., Carmody L. Carbonate melts and carbonatites // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, v. 75, №. 1, p. 289-322.
- 136. Katayama I., Maruyama S., Parkinson C.D., Terada K., Sano Y. Ion micro-probe U–Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // Earth and Planetary Science Letters, 2001, v. 188, № 1-2, p. 185-198.
- 137. Katsura T., Ito E. Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO3MgCO3 system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // Earth and Planetary Science Letters, 1990, v. 99, № 1-2, p. 110-117.
- 138. Kiseeva E.S., Wood B.J., Ghosh S., Stachel T. The pyroxenite-diamond connection // Geochemical perspectives letters, 2015, v. 2, №. 1.
- 139. Kjarsgaard B.A., de Wit M., Heaman L.M., Pearson D.G., Stiefenhofer J., Janusczcak N., Shirey S.B. A review of the geology of global diamond mines and deposits // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2022, v. 88, № 1, p. 1-117.
- 140. Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. et al. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids //Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, v. 71, № 3, p. 723-744.
- 141. Klemd R., Van den Kerkhof A.M., Horn E.E. High-density CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inclusions in eclogite-facies metasediments of the Münchberg gneiss complex, SE Germany // Contrib. Mineral. Petrol., 1992, v. 111 (3), p. 409–419.
- 142. Knoche R., Sweeney R. J., Luth R. W. Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1999, v. 135, №. 4 p. 332-339.
- 143. Kolesnichenko M.V., Zedgenizov D.A., Litasov K.D., Safonova I.Yu., Ragozin A.L. Heterogeneous distribution of water in the mantle beneath the central Siberian Craton:

Implications from the Udachnaya Kimberlite Pipe // Gondwana Research, 2017, v. 47, p. 249-266.

- 144. Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H. Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, northern Canada //Journal of Petrology, 1999, v. 40, № 1, p. 79-104.
- 145. Kopylova M.G., Russell J.K., Stanley C., Cookenboo H. Garnet from Cr-and Ca-saturated mantle: implications for diamond exploration // Journal of Geochemical Exploration, 2000, v. 68, № 3, p. 183-199.
- 146. Korsakov A. V., Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // Earth and Planetary Science Letters, 2006, v. 241, №. 1-2, p. 104-118.
- 147. Kotková J., Čopjaková R., Škoda R. Multiphase solid inclusions reveal the origin and the fate of carbonate-silicate melts in metasomatised peridotites // Lithos, 2021, v. 398, p. 106309.
- 148. Koziol A. M., Newton R. C. Experimental determination of the reaction; magnesite + enstatite = forsterite + CO<sub>2</sub> in the ranges 6-25 kbar and 700-1100 degrees C // American Mineralogist, 1998, v. 83, № 3-4, p. 213-219.
- 149. Koziol A. M., Newton R. C. Experimental determination of the reaction; magnesite + enstatite = forsterite+ CO<sub>2</sub> in the ranges 6-25 kbar and 700-1100 degrees C // American Mineralogist, 1998, v. 83, № 3-4, p. 213-219.
- 150. Kuethe J.R. The classification of eclogites and how the role of fluids, mineralogy and chemistry helps to determine their processes of formation // Eclogites: Classification, Mineralogy and Tectonics, conference paper, 2016.
- 151. Kumar M.D.S., Akaishi M., Yamaoka S. Effect of fluid concentration on the formation of diamond in the CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–graphite system under HP–HT conditions // Journal of crystal growth, 2001, v. 222, № 1-2, p. 9-13.
- 152. Kumar M.D.S., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond from supercritical H<sub>2</sub>O– CO<sub>2</sub> fluid at high pressure and high temperature // Journal of Crystal Growth, 2000, v. 213, № 1-2, p. 203-206.
- 153. Langer K., Seifert F. High Pressure—High Temperature—Synthesis and Properties of Chromium Kyanite, (Al,Cr)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Zeitschrift f
  ür anorganische und allgemeine Chemie, 1971, v. 383, № 1, p. 29-39.
- 154. Laverne C. Occurrence of siderite and ankerite in young basalts from the Galápagos Spreading Center (DSDP Holes 506G and 507B) // Chemical Geology, 1993, v. 106, №. 1-2, p. 27-46.
- 155. Laurora A., Mazzuchelli M., Rivalenti G., Vannucci R., Zanetti A., Berbieri M. A., Cingolani C. A. Metasomatism and melting in carbonated peridotite xenoliths from the mantle wedge: the Gobernador Gregores case (Southern Patagonia) // Journal of Petrology, 2001, v. 42, № 1, p. 69-87.
- 156. Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A. Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // American Mineralogist, 2008, v. 93v № 4, p. 685-690.
- 157. Luth R. W. Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle // Science, 1993, v. 261, №. 5117, p. 66-68.
- 158. Luth R. W. Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO<sub>2</sub> to 6 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, v. 122, №. 1, p. 152-158.
- 159. Luth R. W., Palyanov Y. N., Bureau H. Experimental petrology applied to natural diamond growth // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2022, v. 88, № 1, p. 755-808.
- 160. Luth R.W. Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO<sub>2</sub> to 6 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, v. 122 (1—2), p. 152—158
- 161. Luth R.W. Natural versus experimental control of oxidation state: Effects on the composition and speciation of C-O-H fluids // American mineralogist, 1989, № 74, p. 50–57.

- 162. Luth R.W., Fei Y., Brtka C.M., Mysen B.O. Carbon and carbonates in the mantle // In : Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R.(Joe) Boyd, The Geochemical Society, Houston, Geochemical Society Special Publication, 1999, v. 6, p. 297-316.
- 163. Macgregor I. D., Carter J. L. The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor mine, South Africa // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1970, v. 3, p. 391-397.
- 164. Malaspina N., Poli S., Fumagalli P. The oxidation state of metasomatized mantle wedge: insights from C–O–H-bearing garnet peridotite // Journal of Petrology, 2009, v. 50, № 8, p. 1533-1552.
- 165. Malinovsky I.Yu., Shurin Yu.I., Run E.N. et al. A new type of the "split-sphere" apparatus (BARS) // Conference "Phase transformation at high pressure and temperatures: applications of geophysical and petrological problems": extended abstracts, Japan, Misasa, 1989, p. 12.
- 166. Martin A.M., Hammouda T. Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa a potential mechanism for diamond formation during subduction // European Journal of Mineralogy, 2011, v. 23, p. 5—16.
- 167. Martin L.A.J., Ballèvre M., Boulvais P., Halfpenny A., Vanderhaeghe O., Duchêne S., Deloule E. Garnet re-equilibration by coupled dissolution–reprecipitation: evidence from textural, major element and oxygen isotope zoning of 'cloudy'garnet // Journal of Metamorphic Geology, 2011, v. 29, № 2, p. 213-231.
- Marty B., Tolstikhin I. N. CO<sub>2</sub> fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // Chemical Geology, 1998, v. 145, №. 3-4, p. 233-248.
- 169. Mason E., Edmonds M., Turchyn A. V. Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions // Science, 2017, v. 357, №. 6348, p. 290-294.
- 170. McCandless T.E., Gurney J.J. Sodium in garnet and potassium in clinopyroxene: criteria for classifying mantle eclogites // In: Ross et al. (eds) Kimberlites and related rocks. 2. Their mantle/crust setting, diamonds and diamond Exploration, 1989. Geological Society of Australia Special Publication 14, Blackwell Scientifc Publications, Australia, p. 827-832.
- 171. McDonough W. F., Rudnick R. L. Mineralogy and composition of the upper mantle // Reviews in mineralogy, 1998, v. 37, p. 139-164.
- 172. Melton C. E., Giardini A. A. Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1975, v. 60, № 5-6, part 1, p. 413-417.
- 173. Merlini M., Crichton W.A., Hanfland M., Gemmi M., Müller H., Kupenko I., Dobrovinsky L. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, v. 109, № 34, p. 13509-13514.
- 174. Meyer H. O. A., McCallum M. E. Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // The Journal of Geology, 1987, v. 94, №. 4, p. 600-612.
- Meyer H.O.A., Gübelin E. Ruby in diamond // Gems and Gemology, 1981, v. 17, p. 153-
- 176. Mikhno A. O., Musiyachenko K. A., Shchepetova O. V., Korsakov A. V., Rashchenko S. V. CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions associated with diamonds in zircon from the UHP Kokchetav gneisses // Journal of Raman Spectroscopy, 2017, v. 48, №. 11, p. 1566-1573.
- 177. Molina J. F., Poli S. Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>-bearing basalts // Earth and Planetary Science Letters, 2000, v. 176, № 3-4, p. 295-310.
- 178. Nakagawa M., Santosh M., Maruyama S. Manganese formations in the accretionary belts of Japan: implications for subduction–accretion process in an active convergent margin // Journal of Asian Earth Sciences, 2011, v. 42, №. 3, p. 208-222.
- 179. Nakajima J., Tsuji Y., Hasegawa A., Kita S., Okada T., Matsuzawa T. Tomographic imaging of hydrated crust and mantle in the subducting Pacific slab beneath Hokkaido, Japan:

Evidence for dehydration embrittlement as a cause of intraslab earthquakes // Gondwana Research, 2009, v. 16, № 3-4, p. 470-481.

- 180. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature, 1991, v. 353, № 6346, p. 746-748.
- 181. Navon O., Hutcheon I. D., Rossman G. R., Wasserburg G. J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature, 1988, v. 335, №. 6193, p. 784-789.
- 182. Nestola F., Jacob D. E., Pamato M. G., Pasqualetto L., Oliveira B., Greene S., Perritt S., Chinn I., Milani S., Kueter N., Sgreva N., Nimis P., Secco L., Harris J. W. Protogenetic garnet inclusions and the age of diamonds // Geology, 2019, v. 47, № 5, p. 431-434.
- 183. Newton R.C., Sharp W.E. Stability of forsterite + CO<sub>2</sub> and its bearing on the role of CO<sub>2</sub> in the mantle // Earth and Planetary Science Letters, 1975, v. 26, p. 239—244.
- 184. Nimis P. Pressure and temperature data for diamonds // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2022, v. 88, № 1, p. 533-565.
- 185. Nixon P. H. Mantle xenoliths, 1987.
- 186. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism // Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. Berlin—Heidelberg, Springer, 2013, p. 471—533.
- 187. Oganov A. R., Hemley R. J., Hazen R. M., Jones A. P. Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, v. 75, №. 1, p. 47-77.
- 188. Page F.Z., Armstrong L.S., Essene E.J., Mukasa S.B. Prograde and retrograde history of the Junction School eclogite, California, and an evaluation of garnet–phengite–clinopyroxene thermobarometry // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, v. 153, p. 533-555.
- 189. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature, 1999, v. 400, № 6743, p. 417–418.
- Pal'yanov Yu. N., Sokol A. G., Tomilenko A. A., Sobolev N. V. Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // European Journal of Mineralogy, 2005, v. 17, №. 2, p. 207-214.
- 191. Pal'yanov Yu. N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // American mineralogist, 2002, v. 87, p. 1009-1013.
- 192. Palyanov Y. N., Bataleva Yu. V., Sokol A. G., Sobolev N. V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, v. 110, №. 51, p. 20408-20413.
- 193. Palyanov Y. N., Borzdov Yu.M., Bataleva Yu.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, v. 260, № 1-2, p. 242-256.
- 194. Pal'Yanov Y. N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature, 1999, v. 400, № 6743, p. 417-418.
- 195. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // Crystal growth and design, 2010, v. 10, p. 3169-3175.
- 196. Palyanov Yu.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // Lithos, 2009, № 112S, p. 690-700.
- 197. Pearson D. G., Boyd F.R., Haggerty S.E., Pasteris J.D., Field S.W., Nixon P.H., Pokhilenko N.P. The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: a petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1994, v. 115, p. 449-466.
- 198. Pearson D. G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Shimizu M. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, v. 59, № 5, p. 959-977.

- Perchuk A.L., Serdyuk A.A., Zinovieva N.G. Subduction sediment–lherzolite interaction at 2.9 GPa: Effects of metasomatism and partial melting // Petrology, 2019, № 27 (5), p. 467—488.
- 200. Petrík I., Janák M., Froitzheim N., Georgiev N., Yoshida K., Sasinková V., Konečný P., Milovská S. Triassic to Early Jurassic (c. 200 Ma) UHP metamorphism in the Central Rhodopes: Evidence from U-Pb-Th dating of monazite in diamond-bearing gneiss from Chepelare (Bulgaria) // Journal of metamorphic geology, 2016, v. 34, № 3, p. 265-291.
- 201. Pivin M., Berger J., Demaiffe D. Nature and origin of an exceptional Cr-rich kyanitebearing clinopyroxenite xenolith from Mbuji-Mayi kimberlite (DRC) // European Journal of Mineralogy, 2011, v. 23, № 2, p. 257-268.
- 202. Plank T., Manning C. E. Subducting carbon // Nature, 2019, v. 574, № 7778, p. 343-352.
- Plank T., Manning C. E. Subducting carbon // Nature, 2019, v. 574, №. 7778, p. 343-352.
  Pokhilenko N. P., Pearson D. G., Boyd F. R., Sobolev N. V. Megacrystalline dunites: sources of Siberian diamonds // Carnegie Institution of Washington Yearbook, 1991, v. 90, p. 11-18.
- 205. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // Lithos, 2004, v. 77, № 1-4, p. 57-67.
- 206. Pokhilenko N.P. Polymict breccia xenoliths: Evidence for the complex character of kimberlite formation // Lithos, 2009, v. 112, p. 934—941.
- 207. Pollack H.N., Chapman D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness // Tectonophysics, 1977. v. 38, № 3-4, p. 279-296.
- 208. Pyle J.M., Haggerty S. E. Eclogites and the metasomatism of eclogites from the Jagersfontein Kimberlite: Punctuated transport and implications for alkali magmatism // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, v. 62, № 7, p. 1207-1231.
- 209. Ringwood A.E., Major A. Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites // Earth and Planetary Science Letters, 1971, v. 12, № 4, p. 411-418.
- 210. Ringwood A. E. A model for the upper mantle // Journal of Geophysical Research, 1962, v. 67, №. 2, p. 857-867.
- 211. Ringwood A. E. A model for the upper mantle: 2 // Journal of Geophysical Research, 1962, v. 67, №. 11, p. 4473-4478.
- 212. Robinson J. A. C., Wood B. J. The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus // Earth and Planetary Science Letters, 1998, v. 164, №. 1-2, p. 277-284.
- 213. Robinson P.T., Flower m.F.J., Schminke H.-U., Ohnmacht W. Low temperature alteration of ocean basalts, DSDP LEG 37 // In book: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 37, National Science Foundation, 1985, v. 83.
- 214. Roedder E. Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1965, v. 50, № 10, p. 1746-1782.
- 215. Sapienza G.T., Scambelluri M., Braga R. Dolomite-bearing orogenic garnet peridotites witness fluid-mediated carbon recycling in a mantle wedge (Ulten zone, Eastern Alps, Italy) // Contributions to mineralogy and petrology, 2009, v. 158, № 3, p. 401-420.
- 216. Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, v. 58, №. 2, p. 761-771.
- 217. Schrauder M., Navon O. Solid carbon dioxide in a natural diamond // Nature, 1993, v. 365, № 6441, p. 42-44.
- 218. Schulze D. J. et al. Mantle-derived guyanaite in a Cr-omphacitite xenolith from Moses Rock diatreme, Utah // American Mineralogist, 2014, v. 99, №. 7, p. 1277-1283.
- 219. Shatsky V. S., Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sovolev N.V. Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav massif,

northern Kazakhstan: natural and experimental evidence // International Geology Review, 2005, v. 47, № 10, p. 999-1010.

- 220. Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // Lithos, 2008, v. 105, № 3-4, p. 289-300.
- 221. Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // Lithos, 2008, v. 105 (3—4), p. 289—300.
- 222. Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Wirth R., Kalinina V.V., Sobolev N.V. Diamond-rich placer deposits from iron-saturated mantle beneath the northeastern margin of the Siberian Craton //Lithos, 2020, v. 364, p. 105514.
- 223. Shatsky, V. S., Sobolev, N. V., & Vavilov, M. A. (n.d.). Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // Ultrahigh Pressure Metamorphism, 1994, 427–455.
- 224. Shirey S. B., Cartigny P., Frost D. J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D., Sobolev N. V., Walter M. J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, v. 75, №. 1, p. 355-421.
- 225. Sieber M. J., Yaxley G. M., Hermann J. COH-fluid induced metasomatism of peridotites in the forearc mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2022, v. 177, №. 4, p. 1-22.
- 226. Simakov S., Scribano V., Melnik N., Pechnikov V., Drozdova I., Vyalov V., Novikov M. Nano and Micro Diamond Formation in Nature: Ultrafine Carbon Particles on Earth and Space. // Springer Nature, 2023.
- 227. Simakov S., Stegnitskiy Y. A new pyrope-based mineralogical-petrological method for identifying the diamond potential of kimberlite/lamproite deposits // Ore and Energy Resource Geology, 2021, v. 7, p. 100013.
- 228. Simakov S.K. Garnet–clinopyroxene and clinopyroxene geothermobarometry of deep mantle and crust eclogites and peridotites // Lithos, 2008, v. 106, № 1-2, p. 125-136.
- 229. Skora S., Lapen T. J., Baumgartner L. P., Johnson C. M., Hellebrand E., Mahlen N. J. The duration of prograde garnet crystallization in the UHP eclogites at Lago di Cignana, Italy // Earth and Planetary Science Letters, 2009, v. 287, №. 3-4, p. 402-411.
- 230. Smith D., Ehrenberg S. N. Zoned minerals in garnet peridotite nodules from the Colorado Plateau: implications for mantle metasomatism and kinetics // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1984, v. 86, № 3, p. 274-285.
- 231. Smith E.M., Kopylova M.G., Frezzotti M.L., Afanasiev V.P. Fluid inclusions in Ebelyakh diamonds: Evidence of CO<sub>2</sub> liberation in eclogite and the effect of H<sub>2</sub>O on diamond habit // Lithos, 2015, v. 216—217, p. 106—117.
- 232. Smith, C.; Gurney, J.; Harris, J.; Otter, M.; Kirkley, M.; Jagoutz, E. Neodymium and strontium isotope systematics of eclogite and websterite paragenesis inclusions from single diamonds, Finsch and Kimberley Pool, RSA. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, v. 55, p. 2579–2590.
- 233. Smith, C.B.; Walter, M.J.; Bulanova, G.P.; Mikhail, S.; Burnham, A.D.; Gobbo, L.; Kohn, S.C. Diamonds from Dachine, French Guiana: A unique record of early Proterozoic subduction // Lithos, 2016, v. 265, p. 82–95.
- 234. Sobolev A. V., Hofmann A. W., Nikogosian I. K. Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas // Nature, 2000, v. 404, № 6781, p. 986-990.
- 235. Sobolev Jr N.V., Kuznetsova I.K., Zyuzin N.I. The petrology of grospydite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia // Journal of Petrology, 1968, v. 9, №. 2, p. 253-280.
- 236. Sobolev N. V., Kaminsky F. V., Griffin W. L., Yefimova E. S., Win T. T., Ryan C. G., Botkunov A. I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // Lithos, 1997, v. 39, №. 3-4, p. 135-157.

- 237. Sobolev N. V., Lavrent'ev Yu. G., Pokhilenko N. P., Usova L. V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1973, v. 40, №. 1, p. 39-52.
- 238. Sobolev N.V., Lavrent'ev J.G. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1971, v. 31, p. 1-12.
- 239. Sobolev N. V., Logviniva A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N<sub>2</sub> and hydrocarbons in fluid inclusions // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, v. 266, p. 197-219.
- 240. Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature, 1990, v. 343, № 6260, p. 742-746.
- 241. Sobolev N.V. Proceedings of the Institute of Geology and Geophysics, volume 183. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. 1974, Nauka, Novosibirsk (in Russian).
- 242. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Lithos, 2009, v. 112 (S2), p. 701-713
- 243. Sobolev N.V., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Reutsky V.N. Polycrystalline diamond aggregates from the Mir kimberlite pipe, Yakutia: Evidence for mantle metasomatism // Lithos, 2016, v. 265, p. 257-266.
- 244. Sobolev, N.V., Taylor, L.A., Snyder, G.A. Quantifying the effects of metasomatism in mantle xenoliths: Constraints from secondary chemistry and mineralogy in Udachnaya eclogites, Yakutia // International Geology Reviews, 1999, v. 41, p. 391–416.
- 245. Sokol A. G., Borzdov Yu.M., Pal'yanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite-carbon and dolomite-fluid-carbon systems // European Journal of Mineralogy, 2001, v. 13, № 5, p. 893-900.
- 246. Sokol A. G., Pal'yanov Y. N. Diamond formation in the system MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–C at 7.5 GPa and 1,600 °C // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2008, v. 155, p. 33-43.
- 247. Sokol A. G., Palyanova G.A., Palyanov Yu.N., Tomilemko A.A., Melenevsky V.N. Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, v. 73, № 19, p. 5820-5834.
- 248. Sokol A.G., Borzdov Y.M., Pal'yanov Y.N., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite-carbon and dolomite-fluid-carbon systems // European Journal of Mineralogy, 2001a, v. 13, № 5, p. 893-900.
- 249. Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M. Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond and related materials, 2001b, v. 10, № 12, p. 2131-2136.
- 250. Sokol, A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. Composition of primary kimberlite magma: constraints from melting and diamond dissolution experiments // Contributions to mineralogy and petrology, 2015, v. 170, № 3, p. 1-18.
- 251. Spivak A. V, Litvin Yu.A., Ovsyannokov S.V., Dubrovinskaya N.A., Dubrovinsky L.S. Stability and breakdown of Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> melt associated with formation of <sup>13</sup>C-diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // Journal of Solid State Chemistry, 2012, v. 191, p. 102-106.
- 252. Stachel T., Brey G. P., Harris J. W. Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth // Elements, 2005, v. 1, № 2, p. 73-78.
- 253. Stachel T., Harris J. W. Diamond precipitation and mantle metasomatism–evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1997a, v. 129, № 2-3, p. 143-154.

- Stachel T., Harris J. W. Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana)
   a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1997b, v. 127, № 4, p. 336-352.
- 255. Stachel T., Harris J. W. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // Ore Geology Reviews, 2008, v. 34, №. 1-2, p. 5-32.
- 256. Stachel T., Harris J. W., Brey G. P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, v. 132, №. 1, p. 34-47.
- 257. Stachel T., Harris J. W., Brey G. P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2000, v. 140, №. 1, p. 16-27.
- 258. Stachel T., Luth R. W. Diamond formation—Where, when and how? // Lithos, 2015, v. 220, p. 200-220.
- 259. Stagno V. Carbon, carbides, carbonates and carbonatitic melts in the Earth's interior // Journal of the Geological Society, 2019, v. 176, №. 2, p. 375-387.
- 260. Stagno V., Frost D.J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurement of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // Earth and planetary sciences letters, 2010, v. 300, № 1-2, p. 72-84.
- 261. Štípská P., Powell R. Constraining the P–T path of a MORB-type eclogite using pseudosections, garnet zoning and garnet-clinopyroxene thermometry: an example from the Bohemian Massif // Journal of Metamorphic Geology, 2005, v. 23, № 8, p. 725-743.
- 262. Sun L., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond in the system of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and graphite at high pressure and high temperatures // Journal of crystal growth, 2000, v. 213, № 3-4, p. 411-414.
- 263. The Mantle and Core: Treatise on Geochemistry, Volume 2, Elsevier, 2005, v. 2.
- 264. Thomsen T. B., Schmidt M. W. Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate– carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // Earth and Planetary Science Letters, 2008, v. 267, № 1-2, p. 17-31.
- 265. Tiraboschi C., Miozzi F., Tumiati S. Carbon-saturated COH fluids in the upper mantle: a review of high-pressure and high-temperature ex situ experiments // European Journal of Mineralogy, 2022, v. 34, №. 1, p. 59-75.
- 266. Tomlinson E.L., McMillan P.F., Zhang M., Jones A.P., Redfern S.A.T. Quartz-bearing C–O–H fluid inclusions diamond: Retracing the pressure–temperature path in the mantle using calibrated high temperature IR spectroscopy // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, v. 71, № 24, p. 6030-6039.
- 267. Truckenbrodt J., Ziegenbein D., Johannes W. Redox conditions in piston-cylinder apparatus: The different behavior of boron nitride and unfired pyrophyllite assemblies // American Mineralogist, 1997, v. 82, №. 3-4, p. 337-344.
- 268. Trull T., Nadeau S., Pineau F., Polve M., Javoy M. C-He systematics in hotspot xenoliths: Implications for mantle carbon contents and carbon recycling // Earth and Planetary Science Letters, 1993, v. 118, № 1-4, p. 43-64.
- 269. Viljoen K. S. Graphite-and diamond-bearing eclogite xenoliths from the Bellsbank kimberlites, Northern Cape, South Africa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, v. 121, p. 414-423.
- 270. Vinogradova Y.G., Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. The equilibrium boundary of the reaction Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> + 3CO<sub>2</sub> = Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> + 2SiO<sub>2</sub> + 3MgCO<sub>3</sub> at 3-6 GPa // American mineralogist, 2024, v. 109, № 2, p. 384-391.
- 271. Wallace M. E., Green D. H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition // Nature, 1988, v. 335, № 6188, p. 343-346.
- 272. Wang A., Pasteris J. D., Meyer H. O. A., Dele-Duboi M. L. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // Earth and Planetary Science Letters, 1996, v. 141, №. 1-4, p. 293-306.

- 273. Watson E.B., Brenan J.M. Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation // Earth and Planetary Science Letters, 1987, v. 85, № 4, p. 497-515.
- 274. Watson E.B., Brenan J.M., Baker D.R. Distribution of fluids in the continental lithospheric mantle // in book: M.A. Menzies (Ed.), The Continental Lithospheric Mantle, Clarendon, Oxford, 1990, pp. 111–125.
- 275. Watt G.R., Harris J.W., Harte B., Boyd S.R. A high-chromium corundum (ruby) inclusion in diamond from the Sao Luiz alluvial mine, Brazil // Mineralogical Magazine, 1994, v. 58, № 392, p. 490-493.
- 276. Weidner J. R. Equilibria in the system Fe-CO; Part I, Siderite-magnetite-carbon-vapor equilibrium from 500 to 10,000 bars // American Journal of Science, 1972, v. 272, № 8, p. 735-751.
- 277. Weidner J. R. Iron-oxide magmas in the system Fe-CO // The Canadian Mineralogist, 1982, v. 20, № 4, p. 555-566.
- 278. Weiss Y., Czas J., Navon O. Fluid inclusions in fibrous diamonds // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2022, v. 88, № 1, p. 475-532.
- 279. Wendlandt R.F., Huebner S.J., Harrison W.J. The redox potential of boron nitride and implications for its use as a crucible material in experimental petrology // American mineralogist, 1982, v. 67 (1-2), p. 170—174.
- 280. Wood B. J., Kiseeva E. S., Matzen A. K. Garnet in the Earth's mantle // Elements, 2013, v. 9, № 6, p. 421-426.
- 281. Woodland A. B., Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // Earth and Planetary Science Letters, 2003, v. 214, № 1-2, p. 295-310.
- 282. Woolley A.R., Kempe D.R.C. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution // Carbonatites: Genesis and Evolution / Ed. K. Bell. London, Unwin Hyman, 1989, p. 1—14.
- 283. Wyllie P. J. Magmas and volatile components // American Mineralogist, 1979, v. 64, №. 5-6, p. 469-500.
- 284. Wyllie P. J., Huang W.-L., Otto J., Byrnes A. P. Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 30 kbar // Tectonophysics, 1983, v. 100, №. 1-3, p. 359-388.
- Wyllie P.J. Magmas and volatile components // American Mineralogist, 1979, v. 64, p. 469—500.
- 286. Yamaoka S., Kumar M.D.S., Kanda H., Akashi M. Crystallization of diamond from CO<sub>2</sub> fluid at high pressure and high temperature // Journal of crystal growth, 2002, v. 234, № 1, p. 5-8.
- Yaxley G. M., Brey G. P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2004, v. 146, p. 606-619.
- 288. Yaxley G. M., Green D. H. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime // Earth and Planetary Science Letters, 1994, v. 128, №. 3-4, p. 313-325.
- 289. Zhang R. Y., Liou J.G., Ernst W.G., Coleman R.G., Sobolev N.V., Shtasky V.S. Metamorphic evolution of diamond-bearing and associated rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Journal of Metamorphic Geology, 1997, v. 15, № 4, p. 479-496.