УДК 549.057, 549.211:212, 549.26, 549.742

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ—КАРБОНАТ, УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИНДИКАТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗА

Ю.Н. Пальянов^{1,2}, Ю.В. Баталева¹, Ю.М. Борздов¹, И.Н. Куприянов¹, Д.В. Нечаев¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

Экспериментальные исследования, направленные на определение условий образования алмаза и графита в результате редокс-взаимодействия восстановленных пород мантии и окисленных пород слэба в широком диапазоне температур, включающем условия как «холодной», так и «горячей» субдукции, проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 6.3 ГПа, в интервале 800—1550 °С, длительностью 35—105 ч, с применением «сэндвич»-методики. Установлено, что взаимодействие Fe,Ni-металла и карбоната происходит за счет возникновения и продвижения редокс-фронта со скоростями от 1.3 (800 °C) до 118 мкм/ч (1550 °C). При T < 1200 °C данное взаимодействие приводит к формированию чередующихся реакционных зон (от восстановленного центра к окисленной периферии): металл → металл + вюстит/магнезиовюстит → магнезиовюстит + графит ± Mg, Fe, Ca-карбонаты → магнезит + арагонит. При этом в восстановленной части образцов зафиксировано формирование Ni, Fe-металлической фазы, резко обогащенной Ni (до 65—70 мас. %, относительно исходных 10 мас. %). В условиях более высоких температур установлено образование Fe,Ni-металл-углеродного (≥ 1200 °C) и карбонатного (≥ 1330 °C) расплавов. Присутствие никеля исключает образование карбида в восстановленной части образца и обеспечивает стабильную кристаллизацию алмаза в интервале температур 1400—1550 °C как в металл-углеродном, так и в карбонатном расплавах. Экспериментально продемонстрировано, что для алмазов из металл-углеродного расплава типичны включения тэнита и магнезиовюстита, морфология этих алмазов определяется послойно растущими гранями октаэдра, а их индикаторными характеристиками являются азот-вакансионные и никелевые (884 нм) центры при 1400 °С или никель-азотные центры (S3, 598 нм, 727 нм, 746 нм и др.) при 1550 °С. При этом для алмазов, образовавшихся в карбонатном расплаве, морфология определяется гранями куба и октаэдра (вицинальный рост), в качестве включений установлены карбонаты, а в спектрах фотолюминесценции таких алмазов зафиксированы азот-вакансионные центры H3, NV⁰ и NV-. Экспериментально показано, что индикатором температуры металл-карбонатного взаимодействия является степень структурного совершенства графита, которая возрастает в интервале 800—1550 °С.

Высокобарический высокотемпературный эксперимент, экспериментальное моделирование, алмаз, графит, карбонатный расплав, металл-углеродный расплав, редокс-взаимодействие, редокс-фронт

EXPERIMENTAL MODELING OF THE MANTLE–SLAB INTERACTION IN THE METAL–CARBONATE SYSTEM, CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION AND INDICATOR CHARACTERISTICS OF DIAMOND

Yu.N. Palyanov, Yu.V. Bataleva, Yu.M. Borzdov, I.N. Kupriyanov, D.V. Nechaev

Experimental studies aimed at determining the conditions for the formation of diamond and graphite as a result of the redox interaction of reduced mantle rocks and oxidized rocks of the slab in a wide temperature range, including the conditions of both "cold" and "hot" subduction, were carried out on a "split-sphere" multianvil high-pressure apparatus (BARS) in the (Fe,Ni)–(Mg,Ca)CO₃ system, at 6.3 GPa and 800–1550 °C for 35–105 h, using the «sandwich» assembly. We have established that the interaction of Fe,Ni metal and carbonate is due to the creation and propagation of a redox front, at rates from 1.3 (800 °C) to 118 μ m/h (1550 °C). At *T* < 1200 °C, this interaction leads to the formation of alternating reaction zones (from the reduced center to the oxidized periphery): metal \rightarrow metal + wüstite/magnesiowüstite \rightarrow magnesiowüstite + graphite \pm Mg,Fe,Ca carbonates \rightarrow magnesite + aragonite. In this case, in the reduced part of the samples, the formation of a Ni,Fe metal phase strongly enriched in Ni (up to 65–70 wt.% vs. the initial 10 wt.%) was recorded. At higher temperatures, the formation of Fe,Ni metal–carbon (\geq 1200 °C) and carbonate (\geq 1330 °C) melts was observed. We have found that the presence of nickel precludes the formation of carbides in the reduced part of the sample and ensures stable diamond crystallization at 1400–1550 °C both in metal–carbon and carbonate melts. Our experiments demonstrate that diamonds from the metal–carbon melt are characterized by inclusions of taenite and magnesiowüstite. The morphology of these diamonds is determined by the {111} layer-by-layer grown faces, and their

© Пальянов Ю.Н.[⊠], Баталева Ю.В., Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Нечаев Д.В., 2023

[™]e-mail: palyanov@igm.nsc.ru

indicator characteristics are nitrogen–vacancy and nickel-related (884 nm) centers at 1400 °C or nickel–nitrogen centers (S3, 598 nm, 727 nm, 746 nm, etc.) at 1550 °C. For diamonds formed in the carbonate melt, the morphology is determined by the {100} and {111} (vicinal-growth) faces; carbonates are identified as inclusions; and nitrogen–vacancy centers H3, NV⁰, and NV[–] are fixed in the photoluminescence spectra. Experiments show that the indicator of the metal–carbonate interaction temperature is the degree of structural perfection of graphite, which increases in the range of 800–1550 °C.

High-pressure, high-temperature experiment, experimental modeling, diamond; graphite, carbonate melt, metal–carbon melt, redox interaction, redox front

введение

Процессы субдукции в значительной степени определяют минералогию, петрологию и геохимию глубинных зон Земли, а также значимо влияют на глобальные циклы элементов и, прежде всего, углерода. В современных теоретических и экспериментальных работах, посвященных выявлению закономерностей распределения значений f_{02} в мантийных породах [Ballhaus, Frost, 1994; Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007; Rohrbach, Schmidt, 2011; Shirey et al., 2013, 2019], показано, что на глубинах ≥ 250—300 км, при достижении давлений порядка 7.5 ГПа, мантия приобретает восстановленный характер, со значениями f₀₂ на 5 логарифмических единиц (лог. ед.) ниже уровня буфера фаялит-магнетит—кварц (FMQ). В данных условиях в мантийных породах становится устойчивым металлическое железо, Fe,Ni-сплавы, карбиды и железо-углеродные расплавы; по экспериментальным данным, на глубинах более 250 км в мантийных породах концентрация металлического железа может составлять 1400 ppm [Rohrbach et al., 2007; Rohrbach, Schmidt, 2011]. Субдуцируемые карбонатсодержащие породы, напротив, являются окисленными, и на мантийных глубинах фугитивность кислорода во флюидах и расплавах, образующихся в слэбе, может достигать очень высоких значений, до FMQ + 5 лог. ед. [Scambelluri, Philippot, 2001; Frezzotti et al., 2011; Walters et al., 2020; Zhang et al., 2021; Гирнис и др., 2022; Ague et al., 2022]. Исследования взаимодействий восстановленных пород мантии и окисленных пород слэба как ключевых породообразующих процессов, которые в присутствии углерода могут сопровождаться кристаллизацией алмаза (например, [Rohrbach, Schmidt, 2011]), представляют значительный интерес для мантийной петрологии. Возможность образования алмаза в результате данных взаимодействий определяется существованием в Земле глубинных зон, содержащих Fe,Ni-металл и возможностью субдукции на эти глубины карбонатных минералов. В последние десятилетия появляется все больше информации, базирующейся на всестороннем изучении природных алмазов и включений в них, подтверждающей генетическую связь части алмазов с субдуцированными карбонатами. Интересно отметить, что «субдукционный» изотопный след характерен и для многих алмазов с включениями Fe,Ni-металла или карбидов (например, [Bulanova et al., 2010; Smith et al., 2018; Shatsky et al., 2020]).

Относительно «простую» модель мантийно-корового взаимодействия ранее мы экспериментально изучили на примере системы Mg, Ca-карбонат—железо [Palyanov et al., 2013] и разработали методику, позволившую создавать в ампуле значительный градиент фугитивности кислорода, а также обеспечить условия для возникновения и продвижения редокс-фронта. В результате этих исследований экспериментально обоснован редокс-механизм образования алмаза как в восстановительных (расплав металла), так и в окислительных условиях (расплав карбоната) за счет единого источника углерода исходного карбоната. В последующих экспериментальных работах по изучению взаимодействия карбонат-металл в качестве карбонатов использовали магнезит, кальцит, доломит, Na₂CO₂, и K₂CO₂, а в качестве металла — элементарное железо [Баталева и др., 2015; Мартиросян и др., 2015; Martirosyan et al., 2016; Shatskiy et al., 2023]. Во всех проведенных высокобарических, высокотемпературных исследованиях при использовании железа в качестве восстановителя для карбоната установлена преимущественная кристаллизация карбида железа, а не алмаза. Анализ имеющихся экспериментальных и теоретических данных (см. обзор [Rohrbach et al., 2014]) показывает, что использование Fe,Ni-сплава вместо элементарного железа в качестве восстановителя для карбоната может полностью устранить проблему карбидообразования и создать условия для преимущественной кристаллизации углеродных фаз — алмаза и графита. Вхождение примеси никеля в карбиды железа существенно, на сотни градусов, снижает температуры их стабильности. В частности, при давлениях 5—6 ГПа температуры тройной эвтектики Fe—Ni—C составляют по разным оценкам от 1077 до 1227 °C, а двойной эвтектики Fe—C — между 1250 и 1345 °C [Strong, Chrenko, 1971; Turkevich, Kulik, 1995; Kocherzhinski, Kulik, 1996; Solozhenko et al., 2002]. Следует также подчеркнуть, что железо-никелевый сплав обнаружен во включениях (в том числе центральных) в алмазах и минералах мантийных алмазсодержащих пород, в ассоциации с вюститом, графитом и \pm сульфидами [Bulanova, 1995; Davies et al., 1999; Jacob et al., 2004; Bulanova et al., 2010; Smith et al., 2016, 2018].

Учитывая эти обстоятельства, в настоящей работе мы представляем результаты экспериментов по взаимодействию (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃, направленных, прежде всего, на выяснение условий образования углеродных фаз — алмаза и графита; и выявление их индикаторных характеристик, а также закономерностей фазообразования при металл-карбонатном взаимодействии в широком диапазоне температур от 800 до 1550 °C, включающем условия как «холодной», так и «горячей» субдукции [Syracuse et al., 2010; Perchuk et al., 2019].

МЕТОДИКА

Исходные вещества. В качестве исходных реагентов использовали природные магнезит и доломит (Саткинское месторождение, Челябинская область) чистотой > 99.5 %, а также порошки химически чистых Fe⁰ и Ni⁰ (99.999 %). Пропорции исходных магнезита и доломита составляли 4:1 (валовой состав карбоната — Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO₃), а пропорции железа и никеля — 9:1 (Fe₉₀Ni₁₀). Информация по навескам исходных веществ приведена в табл. 1.

Высокобарические эксперименты. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2017] с использованием ячейки высокого давления в форме тетрагональной призмы размером 21.1 × 21.1 × 25.4 мм. Конфигурация ячейки и геометрия нагревателя (длина 18.8 мм, диаметр 12 мм) обеспечивали присутствие низкоградиентной зоны [Pal'yanov et al., 2002] в центральной части нагревателя, где располагалась ампула с исследуемым веществом. Детали по калибровкам давления и температуры в ячейке высокого давления приведены в работах [Pal'yanov et al., 2002; Sokol et al., 2015].

Экспериментальные исследования выполнены с применением методического подхода, разработанного для моделирования процессов алмазообразования при взаимодействии окисленного карбонатсодержащего субдуцируемого материала с восстановленными мантийными породами, в системе щелочноземельный карбонат—железо [Palyanov et al., 2013]. В серии экспериментов, проведенной в настоящей работе, использован сплав железа и никеля, в связи с тем, что Ni оказывает ингибирующее действие на кристаллизацию карбида, за счет чего расширяется потенциальная область кристаллизации алмаза в результате редокс-взаимодействия. Серия экспериментов проведена в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при давлении 6.3 ГПа, в интервале температур 800—1550 °С и длительностях от 35 до 105 ч (см. табл. 1). При сборке в платиновую ампулу (Ø 10 мм, высотой 8 мм) помещали контейнер из карбонатов (Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO₃), в центре которого располагали цилиндр, спрессованный из порошков Fe и Ni (Fe₉₀Ni₁₀).

№ экс- пери- мента	Исходные вещества, мг	<i>Т,</i> °С	<i>t,</i> ч	Чередование реакционных зон в образцах (от центра к периферии)	<i>v</i> , мкм/ч
1089	Fe(516) + Ni(57) + + (Mg,Ca)CO ₃ (970)	800	70	$(Fe,Ni) \rightarrow Ws + (Ni,Fe) \rightarrow Sd + Dol + Ms + Mws + Gr \rightarrow Ms + Arg$	1.3
1090	Fe(516) + Ni(57) + + (Mg,Ca)CO ₃ (970)	900	105	$(Fe,Ni) \rightarrow Ws + (Ni,Fe) \rightarrow Mws + Gr \rightarrow Dol + Arg \rightarrow Ms + Arg$	4
1025	Fe(516) + Ni(57) + + (Mg,Ca)CO ₃ (970)	1000	35	$(Fe,Ni) \rightarrow Ws + (Ni,Fe) \rightarrow Ws + Gr \rightarrow Mws + Gr \rightarrow Arg + Gr \rightarrow Ms + Arg$	16
1024	Fe(516) + Ni(57) + + (Mg,Ca)CO ₃ (970)	1200	35	$\begin{array}{l} Liq_{Fe,Ni-C} \rightarrow \ Liq_{Fe,Ni-C} + Mws \rightarrow Mws + Gr \rightarrow Mws + Gr + Arg \rightarrow \\ \rightarrow Arg \rightarrow Dol + Ms \end{array}$	30
1106	Fe(774) + Ni(86) + + (Mg,Ca)CO ₃ (748)	1330	35	$\begin{array}{l} Liq_{Fe,Ni-C} \rightarrow \ Liq_{Fe,Ni-C} + Mws \rightarrow Mws + Gr \rightarrow Mws + Liq_{Carb} \ + Gr \rightarrow \\ \rightarrow Arg + Marg + Dol \end{array}$	57
1104	Fe(774) + Ni(86) + + (Mg,Ca)CO ₃ (748)	1400	35	$\begin{array}{l} Liq_{Fe,Ni-C} + Dm \rightarrow \ Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + Dm + Gr \rightarrow Mws + Gr \rightarrow \\ \rightarrow \ Liq_{Carb} + Mws + Gr \rightarrow Arg + Mws + Gr \end{array}$	90
1103	Fe(774) + Ni(86) + + (Mg,Ca)CO ₃ (748)	1470	35	$\begin{array}{l} Liq_{Fe,Ni-C} + Dm \rightarrow \ Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + Dm \rightarrow Mws + Gr \rightarrow \ Liq_{Carb} + \\ + Mws + Dm + Gr \rightarrow Arg + Mws/Fpc + Gr \end{array}$	110
1099	Fe(774) + Ni(86) + + (Mg,Ca)CO ₃ (748)	1550	35	$\begin{array}{l} Liq_{Fe,Ni-C} + Dm \rightarrow \ Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + Dm \rightarrow Mws + Gr \rightarrow \ Liq_{Carb} + \\ + Mws + Dm + Gr \rightarrow Arg + Fpc + Gr \end{array}$	118

Таблица 1. Параметры и результаты экспериментов в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 6.3 ГПа, в интервале температур 800—1550 °С и длительностью 35—105 ч

Примечание. Здесь и далее: Ws — вюстит, Mws — магнезиовюстит, Arg — арагонит, Ms — магнезит, Dol — доломит, Sd — сидерит, Gr — графит, Dm — алмаз, Fpc — ферропериклаз, (Fe,Ni) — Fe,Ni-металл, Marg — магнезиоарагонит, Liq_{Fe,Ni-C} — металлический расплав, Liq_{Carb} — Ca-карбонатный расплав; v — скорость продвижения редокс фронта (измеряли исходя из ширины реакционных зон от контакта с металлом, в центральном вертикальном сечении образца).

Реализованная сэндвич-схема размещения реагентов позволяет создать градиент фугитивности кислорода в образцах, исключает взаимодействие металлического железа с Pt и обеспечивает полную герметичность, тем самым создает возможность экспериментального исследования механизма образования элементарного углерода (графита и алмаза) за счет редокс-взаимодействия Fe,Ni-металла и карбоната. Применение Pt-ампул большого объема и высокая длительность опытов (до 105 ч) имеет ряд преимуществ при проведении экспериментов с градиентом фугитивности кислорода и продвижением редоксфронта внутри ампулы, в частности, позволяет осуществить всестороннее исследование каждого участка полученных образцов комплексом современных аналитических методов.

Аналитические исследования выполнены в ИГМ СО РАН и ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. После завершения экспериментов образцы распиливали и первично исследовали на оптических стереомикроскопах Stemi 508 и Axio Imager Z2m (Carl Zeiss Microscopy). Фазовые и химические составы образцов, а также фазовые взаимоотношения изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии (TESCAN MIRA 3 LMU) и микрозондового анализа (Jeol JXA-8100). Для аналитических исследований методами микрозондового анализа и энергодисперсионной спектроскопии образцы заливали эпоксидной смолой и полировали. Для изучения методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии образцы напыляли углеродом или хромом в зависимости от решаемой задачи; для микрозондового анализа приполированные образцы напыляли углеродом. Карбонатные, оксидные и металлические фазы анализировали при ускоряющем напряжении от 15 до 20 кВ, токе зонда 20 нА, времени счета 10-20 с на каждой аналитической линии и диаметре зонда из пучка электронов 3—4 мкм. Для исследования состава закаленных расплавов, представленных агрегатом микродендритов, размер пучка электронов увеличивали до 20-50 мкм. В случае напыления образцов углеродом измерение содержания СО₂ в карбонатах/карбонатных расплавов осуществлялось исходя из дефицита сумм. При напылении хромом концентрации СО₂ в карбонатах измерялись напрямую. Все платиновые ампулы после экспериментов анализировали методом энергодисперсионной спектроскопии на предмет диффузии в них железа из центральной части образца. В большинстве случаев концентрации железа в Pt-ампуле находились ниже предела обнаружения, а при наиболее высоких температурах не превышали 0.2 мас. %. Морфологию кристаллов алмаза изучали на сканирующем микроскопе Tescan MIRA3 LMU SEM и оптическом микроскопе Axio Imager 2, включая метод дифференциально-интерференционного контраста (DIC). Исследование структурных особенностей графита выполнено методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР регистрировались с помощью спектрометра Horiba J.Y. LabRAM HR800, оснащенного микроскопом Olympus BX41. В качестве источника возбуждения применяли твердотельный лазер с диодной накачкой, излучающий на длине волны 532 нм (Torus, Laser Quantum). Для фокусировки лазерного луча на образец и для сбора сигнала комбинационного рассеяния использовался объектив Olympus 50× (NA = 0.50). Плотность мощности лазерного пучка на образцах составляла приблизительно 5×10^4 Br/ см². Спектры измеряли со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Спектрометр калибровали по эмиссионным линиям 540.06 и 585.25 нм неоновой газоразрядной лампы. Спектры КР измерялись со временем накопления 10 с (на одно спектральное окно) и усреднялись по семи измерениям. Точность позиционирования полос в спектрах КР составляла примерно ±1 см⁻¹. Дефектно-примесный состав кристаллов алмаза, полученных в экспериментах по редокс-взаимодействию (Fe,Ni)-(Mg,Ca)CO₃ изучен методами оптической спектроскопии, включая инфракрасное (ИК) поглощение и фотолюминесценцию (ФЛ). Спектры ИК-поглощения измерены с использованием ИК-фурье спектрофотометра Bruker Vertex 70, оснащенного ИК-микроскопом Hyperion 2000. Спектры ФЛ измерялись с помощью лабораторного стенда на базе монохроматора Horiba JY iHR320 с CCD детектором Syncerity. В качестве источника возбуждения использовались лазеры с длинами волн излучения 395 и 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Строение полученных образцов и химические составы фаз. Результаты и параметры проведенных экспериментов, а также химические составы фаз представлены в табл. 1—3. Данные по изотопному составу углерода в полученных углеродных и углеродсодержащих фазах, а также особенности фракционирования углерода в процессах, проходящих в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃, детально рассмотрены в работе [Реутский и др., 2023]. Установлено, что характерными особенностями строения всех образцов являются общие закономерности чередования реакционных зон, а также тенденции изменения фазовых и химических составов от восстановленного центра к окисленной периферии.

Структура относительно низкотемпературных образцов (от 800 до 1000 °C) представлена на рис. 1, *а*. В данном интервале температур установлено следующее чередование реакционных зон (здесь и далее: от центра к периферии) (рис. 1, *в*): металл \rightarrow металл + вюстит/магнезиовюстит \rightarrow магнезиовюстит + графит \pm Mg,Fe,Ca-карбонаты \rightarrow магнезит + арагонит. В восстановленной части образцов, где

N₂					Состав, мас. %							Формульные единицы						
экс- пери- мента	<i>T</i> , ℃	Зона образца	Фаза	N _A	FeO	MgO	CaO	NiO	CO ₂	Σ	n(O)	Fe	Mg	Са	Ni	С	Σ	
1089	800	Mws + (Fe,Ni)	Mws	14	90 ₍₃₎	10(3)	0.3(0)		_	99.8	1	0.83(4)	0.16(4)	0.00	_	_	1.00	
		Marg + Fms + + $Mws + Gr$	Marg	15	0.2	2	52		45.1	100.0	3	0.00	0.05	0.03		1.01	1 00	
		+ MWS + OI	Fms	10	1.3	44.2	0.1		54.5	100.0		0.00(0)	0.03(3)	0.00	_	1.01 ₍₁₎	1.97	
			Mws*		88.3	12.0	0.3			100.6	1	0.80	0.20		_		1.00	
			Mws**		64.6	22.4	0.2		_	87.2	1	0.61	0.38		_		1.00	
			Mws***	20	79(5)	20(3)	0.6	_		99.5	1	0.68(5)	0.31(5)	0.01(1)	_		1.00	
		Arg + Ms	Arg	9		0.6(1)	55.3		44.1(4)	100.0	3		0.01	0.99(0)		1.00(0)	2.00	
		_	Fms	10	1.0(6)	43(1)	1.1(9)		55.1(4)	100.0	3	0.01(1)	0.89(2)	0.02(2)	_	1.04(0)	1.96	
1090	900	Mws + (Ni,Fe)	Mws	6	92.3	7.6	_	_	0.0	99.9	1	0.87	0.13	_		_	1.00	
		Mws + Gr	Mws*	_	89.7	9.9	_	_	0.0	99.7	1	0.83	0.17		_		1.00	
			Mws**	—	86.9	12.8	_	_	0.0	99.7	1	0.79	0.21		—	_	1.00	
		Dol + Arg	Ms	9	0.7	44.3	0.5	_	54.5	100.0	3	0.01	0.92	0.01	—	1.03	1.97	
			Marg	4	0.3	6.6	45.7	_	47.4	100.0	3	0.00	0.16	0.78	—	1.03	1.97	
		Ms + Arg	Marg	10	1.7	5.8	49.5		43.0	100.0	3	0.02	0.14	0.88	_	0.97	2.03	
1025	1000	Ws + (Ni,Fe)	Ws*	—	46.5	—	_	53.3	-	99.7	1	0.48	_	_	0.52	-	1.00	
			Ws*	—	82.4	—		17.5	—	99.9	1	0.83	_		0.17	—	1.00	
			Ws***	14	66 ₍₁₆₎	—	_	34(16)	—	99.7	1	0.67(15)	_	_	0.33(15)	-	1.00	
		Mws + Gr	Mws*	—	84.0	12.6		2.8	—	99.4	1	0.77	0.21		0.02	-	1.00	
			Mws**	—	65.5	33.2	0.8	0.0	—	99.6	1	0.52	0.47	0.01	—	-	1.00	
			Mws***	17	77 ₍₅₎	21(6)	0.2(2)	1.7(10)	-	99.6	1	0.67 ₍₇₎	0.32(8)		0.01(1)	-	1.00	
		Dol + Arg	Dol	12	0.4(1)	22.0(2)	28.3(1)		49.9 ₍₃₎	100	1	0.01(0)	0.99(0)	0.91(0)	_	2.04 ₍₀₎	3.96	
			Arg	10	0.8(6)	0.8(4)	53 ₍₂₎		45 ₍₁₎	100	3	0.01(1)	0.02(1)	0.94(5)		1.02(1)	1.98	
		Ms + Arg	Marg	10		0.2	55.3		44.5	100	3		0.01	0.98		1.01	1.99	
			Fms	14	0.6	42.2	2.8		54.4	100	3	0.01	0.88	0.04	—	1.03	1.97	
			Dol	14	0.3	21.3	29.6		48.8	100	6	0.01	0.97	0.97		2.03	3.97	
1024	1200	$Mws + Liq_{Fe,Ni-C}$	Mws*		96.3	2.1		1.1	_	99.6	1	0.95	0.04		0.01	_	1.00	
			Mws**	-	93.5	4.6		1.6	-	99.7		0.91	0.08		0.01	_	1.00	
		N I C	Mws***	20	95.6 ₍₉₎	2.8 ₍₉₎	0.1	1.2(2)	_	99.6		0.94 ₍₂₎	0.05(2)		0.01 ₍₀₎	_	1.00	
		Mws + Gr	Mws*		85.6	11.9	0.1	2.0		99.6		0.78	0.20		0.02	_	1.00	
			MWS**		49.9	49.4	0.3			99.7		0.36	0.64		0.01	_	1.00	
		$M_{Wa} + C_{\pi} +$	NWS	54	//(11)	22(11)	0.3(3)	0.8(6)	_	99.0	1	0.00(9)	0.33(9)		0.01(1)	_	1.00	
		+ Arg	Mws*	_	49.5	49.6	0.4	_	_	99.5	1	0.36	0.64	_			1.00	
			Mws**	—	29.4	67.3	2.9		-	99.6	1	0.19	0.79	0.02	_	—	1.00	
			Mws***	16	41(7)	52 ₍₇₎	6 ₍₆₎	_	-	99.5	1	0.29(6)	0.66(6)	0.05(5)	_	-	1.00	
			Arg	10	3(1)	0.7 ₍₆₎	52 ₍₃₎		45 ₍₂₎	100.0	3	0.04(2)	0.02(1)	0.92(6)	_	1.01(2)	1.99	
		Arg	Arg	10	2(1)	0.8(8)	52 ₍₄₎		45 ₍₂₎	100.0	3	0.03(1)	0.02(2)	0.92(9)	_	1.02(3)	1.98	
		Dol + Ms	Dol	11	1.3(2)	17(3)	33(3)		48.1(8)	100.0	6	0.03(1)	0.8(1)	1.1(1)	_	2.03(1)	3.97	
			Ms	10	1.1 ₍₄₎	41 ₍₂₎	4(3)	—	54(1)	100.0	3	0.01(0)	0.86(3)	0.06(5)	—	1.03(1)	1.97	

Таблица 2. Составы полученных карбонатов, вюстита и магнезиовюстита (800-1200 °C)

Примечание. Здесь и далее: Fms — ферромагнезит. Здесь и в табл. 3: в скобках приведено стандартное отклонение для последнего знака. N_A — количество анализов. * Магнезиовюстит с наименьшим Mg# в реакционной зоне.

^{**} Магнезиовюстит с наибольшим Mg# в реакционной зоне.

^{***} Средние значения состава магнезиовюстита в реакционной зоне.

N⁰					Состав, мас. %						Формульные единицы						
экс- пери- мента	T, °C	Зона образца	Фаза	N _A	FeO	MgO	CaO	NiO	CO ₂	Σ	n(O)	Fe	Mg	Са	Ni	С	Σ
1106	1330	Liq _{Fe,Ni-C} + Mws	Mws*		96.8	2.0		0.8		99.6	1	0.96	0.04		0.01		1.00
			Mws*	_	93.8	4.7	—	1.4	_	99.9	1	0.91	0.08		0.01	_	1.00
			Mws***	25	96 ₍₂₎	3(2)	—	0.7(6)	_	99.6	1	0.94(3)	0.05(3)		0.01(1)	_	1.00
		Mws + Gr	Mws*	—	90.2	7.8	0.2	1.3	—	99.4	1	0.85	0.13	—	0.01	—	1.00
			Mws**	—	67.3	29.4	1.6	0.8	—	99.2	1	0.55	0.43	0.02	0.01	—	1.00
			Mws***	25	85 ₍₄₎	13 ₍₄₎	0.7 ₍₆₎	1.2(1)	—	99.5	1	0.77 ₍₆₎	0.21(5)	$0.01_{(1)}$	0.01(0)	—	1.00
		Liq _{Carb} + Mws + + Gr	Mws***	14	69 ₍₁₎	32.4 ₍₆₎	1.9(2)	0.1(1)	—	100.2	1	0.50(1)	0.48(1)	0.02(0)	_	—	1.00
			Liq _{Carb}	30	1.0(2)	0.5(4)	56.8 ₍₃₎	—	41.6 ₍₅₎	100.0	3	0.01(0)	0.01(0)	1.03(1)	_	0.97(1)	2.03
		Arg + Marg + + Dol	Arg	14	0.8(3)	0.8(8)	54.9 ₍₉₎	—	43.5 ₍₆₎	100.0	3	0.01(0)	0.02(2)	0.98(1)		0.99 ₍₁₎	2.01
			Marg	12		10.3(2)	43.5(4)	_	46.2	100.0	3		0.25(0)	0.74(1)		1.00(0)	2.00
			Dol	10		18.2(4)	34.5	_	52.7(4)	100.0	6		0.85(0)	1.15(0)	_	2.00(0)	4.00
1104	1400	$Liq_{Fe,Ni-C} +$ + Mws + Dm + Gr	Mws*	_	85.2	14.0	0.3	1.0		100.5	1	0.76	0.23		0.01		1.00
		· MWS · DIII · OI	Mws**		82.4	16.7	0.3	1.0	_	100.4	1	0.72	0.26		0.01		1.00
			Mws***	34	84	15.5	0.3	1.2	_	100.7	1	0.74	0.25		0.01		1.00
		Mws + Gr	Mws*		80.8	17.0	0.2	1.1		99.1	1	0.72	0.27		0.01		1.00
			Mws**		66.1	33.4	0.3	0.7		100.5	1	0.52	0.47		0.01		1.00
			Mws***	24	76 ₍₅₎	23(5)	0.2(1)	0.8(3)	_	100.0	1	0.65(7)	0.34(7)		0.01(0)	_	1.00
		$Liq_{Carb} + Mws +$ + Gr	Mws***	23	65 ₍₁₎	33.6 ₍₆₎	1.9(2)	0.1(1)	_	100.4	1	0.51 ₍₁₎	0.47(1)	0.02(0)	_	_	1.00
			Lig	30	0.9	0.6	56.7	_	41.7	100.0	3	0.01	0.01	1.03		0.97	2.03
		Arg + Mws + Gr	Mws*		61.2	36.3	1.6	_		99.1	1	0.48	0.51	0.02			1.00
		-	Mws**		27.1	71.8	0.9	_	_	99.8	1	0.17	0.82	0.01			1.00
			Mws***	24	40(13)	58(14)	1.2(3)	_	_	99.4	1	0.28(12)	0.70(12)	0.01(0)		—	1.00
			Arg	12	_	_	55.6 ₍₁₎	_	44.4 ₍₁₎	99.9	3	_	_	0.99(0)		1.01(0)	1.99
1103	1470	$\begin{array}{c} Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + \\ + Dm \end{array}$	Mws***	30	81 ₍₃₎	16 ₍₂₎	0.9 ₍₄₎	2.1 ₍₀₎	_	99.5	1	0.72 ₍₄₎	0.25 ₍₃₎	0.01(0)	0.02(0)	_	1.00
		Mws + Gr	Mws*		78.6	17.5	1.2	2.1	0.0	99.4	1	0.69	0.28	0.01	0.02	0.00	1.00
			Mws**		43.3	53.1	2.2	0.8	0.0	99.4	1	0.30	0.67	0.02	0.01	0.00	1.00
			Mws***	19	65 ₍₁₉₎	31(19)	1.9(13)	1.4(8)	—	99.5	1	0.55(21)	0.42(21)	0.02(1)	0.01(1)	—	1.00
		$\begin{array}{c} Liq_{Carb} + Mws + \\ + Gr + Dm \end{array}$	Liq _{Carb}	40	0.6(1)	0.7(3)	56.5 ₍₈₎	—	42 ₍₁₎	100.0	3	0.01(0)	0.02(1)	1.03(2)		0.97 ₍₂₎	2.03
1099	1550	$Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + Dm$	Mws***	26	81 ₍₁₎	15 ₍₁₎	1.4(2)	1.9(1)	_	99.2	1	0.72(1)	0.24(2)	0.02(0)	0.02(0)	_	1.00
		Mws + Gr	Mws*		81.7	15.2	1.1	1.4	_	99.5	1	0.73	0.24	0.01	0.01		1.00
			Mws**	_	41.2	55.3	2.5	0.3	_	99.3	1	0.29	0.69	0.02	_	_	1.00
			Mws***	24	63 ₍₁₄₎	33(14)	1.6(11)	1.0(4)	_	99.5	1	0.51(15)	0.46(15)	0.02(1)	0.01(0)	_	1.00
		$\operatorname{Liq}_{\operatorname{Carb}} + \operatorname{Mws}$	Liq _{Carb}	41	0.4(3)	0.3(2)	51.7(11)		47.6(6)	100.0	3	0.01(1)	0.01(1)	0.89(2)		1.05(1)	1.95
			Mws***	16	44 ₍₁₎	52 ₍₁₎	2.2(0)	0.8(0)		99.2	1	0.31(1)	0.66(1)	0.02(0)	0.01(0)		1.00
		$\operatorname{Arg} + \operatorname{Fpc} + \operatorname{Gr}$	Arg	10	$0.8_{(0)}$	0.5(0)	50.9 ₍₆₎	—	47.9 ₍₆₎	100.0	3	$0.01_{(0)}$	0.01(0)	0.88(1)	—	1.05(1)	1.95
			Fpc	10	47.2	51.1	1.6	—	-	99.9	1	0.33	0.65	0.01	—	-	1.00

Таблина 3.	Составы полученных карбонатных и оксилны	х фаз	(интерва	л 1330-	−1550 °C)
гаолица э.	Coerabbi nong rennbix kapoonarnbix n okendibi	A ques	(min cpbc		1000 0	,

исходно размещали металл Fe₉₀Ni₁₀, происходит формирование Fe,Ni-металлической фазы переменного состава (профили приведены на рис. 2, *a*, *б*).

В центральной части металлического цилиндра концентрации Ni являются наиболее низкими (0—12 мас. %), а по мере приближения к исходному контакту с карбонатом они возрастают и достигают 65—70 мас. % непосредственно на контакте, где в металле находятся кристаллы Ni-вюстита (Fe_{0.48-0.83} Ni_{0.17-0.52}O, 1000 °C, 35 ч) или магнезиовюстита (Fe_{0.83-0.87}Mg_{0.13-0.16}O, 800—900 °C, 70—105 ч).

Таблица 4. Ширина реакционных зон (мкм) в сэндвич-экспериментах в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 6.3 ГПа

	Номер эксперимента												
Dooruuouuog oouo	1089	1090	1025	1024	1106	1104	1103	1099					
г сакционная зона	800*	900	1000	1200	1330	1400	1470	1550					
	70**	105	35	35	35	35	35	35					
(Fe,Ni-C) + Mws	10—15	30—50	100	150	250—300	_							
$Liq_{Fe,Ni-C} + Mws + Dm$	_	_	_	—	—	500	500	500					
Mws + Gr	—	250—300	350	700	1100—1300	1300	1600	1000					
$Liq_{Carb} + Mws + Dm + Gr$	—	—	_	—	—		1800	2600					
Mws + Gr + Carb	70—80	80	100	100—150	300—400	1400	—	—					
Carb	2100	1900	1800	1500—1700	600—800	150	_	—					

Примечание. Carb — карбонат.

* Температура, °С

** Время, ч.

Узкие реакционные зоны, формирующиеся вокруг металла, в интервале 800—1000 °C состоят из мелкокристаллических агрегатов магнезиовюстита и графита (см. рис. 1, *в*). Данные зоны характеризуются увеличением толщины с повышением температуры (от 70 до 100 мкм, табл. 4), а также закономерным изменением состава магнезиовюстита — пониженной магнезиальностью на контакте с металлом (Mg# 0.2) и плавным ее повышением (Mg# 0.38—0.47) к контакту с карбонатной частью образцов (см.



Рис. 1. РЭМ-микрофотографии приполированных фрагментов образцов, полученных в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 900 (*a*, *в*) и 1200 °C (*б*, *г*—*e*):

a, б — вертикальное сечение платиновых ампул с образцами из экспериментов № 1090 и 1024, в которых установлено чередование реакционных зон от восстановленного центра к окисленной периферии — металл → металл + магнезиовюстит → магнезиовюстит + графит → карбонаты; *в* — увеличенный фрагмент рис. 1, *a*, иллюстрирующий структуру всех реакционных зон; *г* — контакт реакционных зон расплава Fe,Ni-C + магнезиовюстит → магнезиовюстит + графит; *д* — представительная структура поликристаллических агрегатов магнезиовюстит + графит; *e* — строение периферической (окисленной) карбонатной части ампулы, состоящей из поликристаллического агрегата магнезит + арагонит.



Рис. 2. Концентрационные профили по содержанию никеля в металлическом цилиндре от центра к периферии, в том числе в реакционной зоне с магнезиовюститом:

а — эксп. № 1084 (800 °С); б — № 1025 (1000 °С); в — № 1024 (1200 °С). Шаг между точками анализов для записи профиля составлял 3—4 мкм. Красным пунктиром отмечены границы реакционных зон.

табл. 2, профили приведены на рис. 3, a-6). Карбонаты в периферической (окисленной) зоне образцов в данном интервале температур преимущественно представлены магнезитом и арагонитом, в редких случаях выделяется реакционная зона доломит + арагонит (см. рис. 1, ϵ). Для всех карбонатов отмечены небольшие примеси FeO = 0.2—1.7 мас. %, а для магнезита — примесь CaO от 0.5 до 2.8 мас. % (см. табл. 2).

При 1200 °С установлено следующее чередование реакционных зон в образце: металл (закаленный расплав Fe,Ni-C) → металл (закаленный расплав Fe,Ni-C) + магнезиовюстит → магнезиовюстит + графит → магнезиовюстит + графит + арагонит → арагонит → магнезит + доломит + + арагонит. Как и при более низких температурах, в центральной части металлического цилиндра концентрации Ni являются пониженными (3—7 мас. %, относительно исход-

ных 10 мас. %), а по мере приближения к исходному контакту с карбонатом они резко возрастают и достигают 72 мас. % непосредственно на контакте, где закаленный расплав Fe,Ni-C сосуществует с вюститом (Fe_{0.91-0.95}Mg_{0.04-0.08}Ni_{0.01})O (см. рис. 2, e; 3, z; табл. 2). Широкая реакционная зона (700 мкм, см. табл. 4), сформированная вокруг металлического цилиндра, представлена поликристаллическим агрегатом магнезиовюстита и графита (см. рис. 1, δ , z, ∂) и по направлению от восстановленной к окисленной части образца характеризуется: 1) увеличением размерности обеих фаз; 2) изменением морфологии графита от субмикронных пластинок до сферических образований размером 15 мкм и 3) повышением концентраций MgO в магнезиовюстите от 12 до 49 мас. % (см. рис. 3, z). В более окисленной области образца, в ассоциации с графитом и арагонитом, Mg# магнезиовюстита/ферропериклаза подчиняется той же тенденции и концентрации MgO возрастают от 50 до 67 мас. %. Карбонаты, формирующиеся в периферической части образца (см. рис. 1, e), представлены магнезитом (~ 4 мас. % CaO, 1.1 мас. % FeO), доломитом (1.3 мас. % FeO) и арагонитом (0.5 мас. % FeO) (см. табл. 2).

При более высокой температуре 1330 °С реакционные зоны от восстановленной к окисленной части образца представлены ассоциациями: металл (закаленный расплав Fe,Ni-C) \rightarrow магнезиовюстит + + металл (закаленный расплав Fe,Ni-C) + графит \rightarrow магнезиовюстит + графит \rightarrow магнезиовюстит/ферропериклаз + графит + карбонатный расплав \rightarrow Mg,Ca,Fe-карбонаты (см. табл. 1). При этом центральная часть металлического цилиндра представлена закаленным расплавом, содержащим 1—3 мас. % Ni, а вблизи исходного контакта с карбонатом, где с расплавом сосуществует магнезиовюстит (Fe_{0.91–0.96} Mg_{0.04–0.08} Ni_{0.01})О и графит (рис. 4, *a*, *б*), концентрации Ni в расплаве возрастают до 61 мас. %. Окружающая металл реакционная зона из магнезиовюстита и графита (см. рис. 4, *в*) является очень широкой



Рис. 3. Профили изменения содержания MgO в магнезиовюстите (система Fe,Ni—(Mg,Ca)CO₃), от края металлического цилиндра к периферической зоне образцов, в зависимости от фазовых ассоциаций и температуры:

а — эксп. № 1084 (800 °С); *б* — № 1090 (900 °С); *в* — № 1025 (1000 °С); *г* — № 1024 (1200 °С); *д* — № 1106 (1330 °С); *е* — № 1104 (1400 °С).

(1.0-1.3 мм), а состав магнезиовюстита в ней варьирует от (Fe_{0.85}Mg_{0.13}Ni_{0.01})O (в восстановленной зоне в ассоциации с графитом) до (Fe_{0.55}Mg_{0.43}Ca_{0.02})O (в окисленной зоне на контакте с карбонатным расплавом) (см. рис. 3, ∂). Закаленный карбонатный расплав в ассоциации с магнезиовюститом является преимущественно кальциевым (см. табл. 3). Периферическая часть образца представлена доломитом, арагонитом и магнезиоарагонитом (см. табл. 3).

Строение образцов, полученных в более высокотемпературных экспериментах, представлено на рис. 5. При 1400 °C установлено следующее чередование реакционных зон: Fe,Ni-металлический расплав + алмаз \rightarrow Fe,Ni-металлический расплав + магнезиовюстит + алмаз + графит \rightarrow магнезиовюстит + графит (см. рис. 4, c) \rightarrow Ca-карбонатный расплав + магнезиовюстит + графит (см. рис. 4, d, e) \rightarrow арагонит + магнезиовюстит + графит. Fe,Ni-металли в ассоциации с алмазом, графитом и магнезиовюститом (Fe_{0.72–0.76}Mg_{0.23–0.26}Ni_{0.01})O содержит 45 мас. % Ni. Как и в более низкотемпературных экспериментах, в реакционной зоне магнезиовюстит + графит состав магнезиовюстита переменный, от (Fe_{0.72}Mg_{0.27}Ni_{0.01})O (восстановленная часть образца) до (Fe_{0.52}Mg_{0.46}Ca_{0.02})O (окисленная часть) (см. рис. 3, e). Кроме того, в этой зоне происходит увеличение размерности кристаллов от 10—15 мкм (восстановленная часть) до 200 мкм (окисленная часть, контакт с карбонатным расплавом) (см. рис. 4, c). В закаленном преимущественно кальциевом карбонатном расплаве находятся ликвидусные кристаллы магнезиовюстита (Fe_{0.51}Mg_{0.47}Ca_{0.02})O и графита (см. рис. 4, d, e; табл. 3). Магнезиовюстит из периферической реакцион-



Рис. 4. РЭМ-микрофотографии приполированных фрагментов образцов, полученных в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 1330 (*a*—*в*) и 1400 °C (*z*—*e*) (эксп. № 1106/7 и 1104/7):

a, б — восстановленная часть, реакционная зона вокруг металлического цилиндра, представленная поликристаллическим агрегатом магнезиовюстита, графита и закаленного расплава Fe,Ni-C; *в* — структура поликристаллического агрегата магнезиовюстит + графит; *г* — контакт зоны магнезиовюстит + графит и периферической части образца, в которой находится Ca-карбонатный расплав; *д*, *е* — ликвидусные кристаллы магнезиовюстита и графита в закаленном Ca-карбонатном расплаве.

ной зоны арагонит + магнезиовюстит + графит по составу варьирует от (Fe_{0.48}Mg_{0.51}Ca_{0.02})O (на контакте с карбонатным расплавом) до (Mg_{0.82}Fe_{0.17}Ca_{0.01})O (вблизи платиновой ампулы) (см. рис. 3, *e*).

Эксперименты, проведенные при 1470 и 1550 °С, демонстрируют подобные результаты. В полученных образцах от центра к периферии чередуются реакционные зоны (см. рис. 5): Fe,Ni-металлический расплав + алмаз \rightarrow Fe,Ni-металлический расплав + магнезиовюстит + алмаз \rightarrow магнезиовюстит + графит \rightarrow Ca-карбонатный расплав + магнезиовюстит + алмаз + графит \rightarrow арагонит + магнезиовюстит/ ферропериклаз + графит. Установлено, что в восстановленной части образцов происходит спонтанное образование крупных кристаллов алмаза (1.0—1.7 мм) в ассоциации с металлической фазой Fe₅₆Ni₄₄, а также агрегатом металл + магнезиовюстит (рис. 6, *a*; 7, *б*—*в*).

В широкой реакционной зоне магнезиовюстит + графит магнезиовюстит изменяет состав от $(Fe_{0.73}Mg_{0.24}Ca_{0.01}Ni_{0.01})O$ до $(Fe_{0.29}Mg_{0.69}Ca_{0.02})O$ (см. табл. 3). Карбонатный расплав, формирующийся в окисленной зоне образцов, характеризуется постоянным составом, отвечающим практически чистому $CaCO_3$ с примесями FeO и MgO, концентрации которых не превышают 2 мас. %. Спонтанная кристаллизация алмаза происходит на контакте карбонатного расплава и поликристаллического агрегата магнезиовюстит + графит, а также непосредственно в карбонатном расплаве в окисленной части образцов. В данных условиях в карбонатном расплаве образуются кубооктаэдрические и октаэдрические кристаллы алмаза (см. рис. 6, 6; 7, c, d), крупные кубооктаэдрические кристаллы магнезиовюстита ($Fe_{0.31}Mg_{0.66}$ $Ca_{0.02}O$, а также пластинки метастабильного графита (см. рис. 6, e; 7, e).

Результаты исследования графита методом КР-спектроскопии. Графит, полученный в ходе экспериментов, изучен с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света — эффективного метода для описания графитовых материалов [Pimenta et al., 2007]. Принципиальной характеристикой спектров комбинационного рассеяния всех графитовых материалов является пик КР первого порядка с



Рис. 5. Оптические микрофотографии вертикальных сколов образцов, полученных в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 1470 °C (*a*) и 1550 °C (*b*).

частотой ~1580 см⁻¹ (так называемая полоса G), соответствующий E_{2g} фононам в центре зоны Бриллюэна и полоса КР второго порядка (G') в диапазоне 2500—2800 см⁻¹. Кроме того, в спектрах комбинационного рассеяния графитовых образцов обычно присутствуют полоса D при ~1350 см⁻¹ и полоса D' при ~1620 см⁻¹. Обе эти моды запрещены в высококристаллическом графите и становятся активными только при наличии структурного беспорядка [Tuinstra, Koenig, 1970; Reich, Thomsen, 2004]. Возникновение полос D и D' связывают с процессом двойного резонансного (ДР) комбинационного рассеяния, включающего акты упругого рассеяния на дефектах кристалла [Reich, Thomsen, 2004; Ferrari, 2007]. Полоса G' является обертоном D полосы и разрешена по правилам отбора по волновому вектору. Отношение интегральных интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) зависит от дефектности графитовых материалов и широко используется для характеризации степени их структурного совершенства [Tuinstra, Koenig, 1970; Mernagh et al., 1984; Pimenta et al., 2007; Sadezky et al., 2005; Pawlyta et al., 2015].

На рисунке 8 показаны представительные спектры комбинационного рассеяния графита, полученного в ходе экспериментов. Видно, что образцы графита, извлеченные из опытов, проведенных при относительно низких температурах (800 и 900 °C), имеют в своих спектрах интенсивные полосы D (1350 см⁻¹), G (1580 см⁻¹) и D' (1620 см⁻¹), что свидетельствует о низком структурном качестве и/или очень малых размерах кристаллитов графита. С повышением температуры кристаллизации интенсивность полос, обусловленных беспорядком, уменьшается по сравнению с полосой G, и все полосы становятся уже. Обнаружено, что КР-спектры, измеренные в разных участках одного и того же образца гра-



Рис. 6. РЭМ-микрофотографии поверхностей сколов фрагментов образцов, полученных в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 1470 °C (эксп. № 1103):

a — кристаллы спонтанно образовавшегося алмаза в поликристаллических агрегатах магнезиовюстит + закаленный Fe,Ni-C расплав; *б*, *в* — кристаллы спонтанно образовавшегося алмаза и графита в окисленной части образца, представленной закаленным Са-карбонатным расплавом и магнезиовюститом.



Рис. 7. РЭМ-микрофотографии поверхностей сколов фрагментов образцов, полученных в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ при 1550 °C (эксп. № 1099):

a — фрагмент восстановленной части образца, представленный закаленным обогащенным Ni металлическим расплавом, а также небольшим количеством обособившегося Ca-карбонатного расплава; *б*, *в* — поверхность крупного спонтанно образовавшегося октаэдрического кристалла алмаза в восстановленной зоне образца, частично покрытая магнезиовюститом, а также закаленным расплавом Fe,Ni-C; *г*, *д* — крупные кубооктаэдрические кристаллы магнезиовюстита и кубооктаэдрические кристаллы алмаза в карбонатном расплаве в окисленной части образца; *e* — кристаллы графита и магнезиовюстита в карбонатном расплаве в окисленной части образца; *e* — кристаллы графита и магнезиовюстита в карбонатном расплаве в окисленной части образца.

фита, могут показывать несколько разные относительные интенсивности полос D, G и D', указывая на то, что образцы состоят из кристаллитов графита с разной степенью структурного беспорядка. Эти вариации, однако, не оказывают существенного влияния на общую тенденцию спектральных изменений с температурой кристаллизации.

Для количественной оценки степени структурного совершенства графита, синтезированного при различных температурах, для каждого КР-спектра определены интегральные интенсивности D и G полос и рассчитаны отношения $I_{\rm D}/I_{\rm G}$. Для этого проведено разложение спектров в диапазоне 1000—1750 см⁻¹ на компоненты D, G и D'. Следует отметить, что для образцов графита, полученных при 800 и 900 °C, для корректной подгонки в качестве дополнительных компонент использованы полосы с максимумами при ~1200 и ~1500 см⁻¹. Обе эти полосы обычно наблюдаются в КР-спектрах низкокристаллических углеродистых материалов, однако их происхождение до сих пор остается дискуссионным [Sadezky et al., 2005; Pawlyta et al., 2015]. Зависимость отношения $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ от температуры кристаллизации графита представлена на рис. 9.

Видно, что значения I_D/I_G , рассчитанные для образцов графита, полученных в одном эксперименте, различаются в достаточно широких пределах, что свидетельствует о структурной неоднородности графитовых кристаллитов. Тем не менее прослеживается достаточно четкая закономерность, заключающаяся в уменьшении величины отношения I_D/I_G с увеличением температуры кристаллизации. Таким образом, можно сделать вывод об увеличении степени упорядоченности графита, образованного при металл-карбонатном взаимодействии, по мере повышения температуры.

Рис. 8. Представительные КР-спектры кристаллов графита, полученных в экспериментах:

а — эксп. № 1089, б, *в* — № 1090, *г* — № 1025, *д* — № 1024, *е*, *ж* — № 1106, з, *и* — № 1104, *к*, *л* — № 1099.

Кристаллизация алмаза. Проведены комплексные исследования кристаллов алмаза, синтезированных при редоксвзаимодействии (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃. Кристаллы получены в экспериментах при температурах 1400, 1470 и 1550 °C как в центральных частях образцов (Fe,Ni-расплав, восстановительные условия), так и в периферических частях (карбонатный расплав, окисленные условия) за счет единого источника углерода — исходного карбоната.

Морфология алмазов из металлического расплава определяется свободно растущими гранями {111} и сложной поверхностью, сформированной в результате совместного роста магнезиовюстита и алмаза (рис. 10; 11, a, δ). Установлено, что алмазы, образованные из металл-углеродного расплава в интервале температур 1400—1550 °C, характеризуются октаэдрической формой роста. В таких кристаллах обнаружены включения тэнита и магнезиовюстита. Для алмазов, образованных в металл-углеродном расплаве, установлено, что средняя концентрация примесного азота в кристаллах закономерно увеличивается с ростом температуры и составляет <50 ррт при 1400 °C, 100-150 ррт при 1470 °C и 350—400 ррт при 1550 °C. Основной формой примесного азота являются одиночные замещаю-



щие атомы (С-центры). В центральных областях кристаллов, полученных при 1550 °С, дополнительно фиксируются азотные пары (А-центры), степень агрегации составляет 20—25 %.

Определены основные характеристики фотолюминесценции алмазов из металлического расплава. Установлено, что в зависимости от температуры кристаллизации в спектрах ФЛ доминируют полосы свечения, обусловленные либо азот-вакансионными и никелевыми (884 нм) центрами при 1400 °C, либо никель-азотными центрами (S3, 598 нм, 727 нм, 746 нм и др.) при 1550 °C (рис. 12).

На кристаллах алмаза из карбонатного расплава размером 20—40 мкм с зеркально-гладкими гранями {100} и {111} не выявлены особенности микроморфологии даже с применением метода DIC. Для получения информации об особенностях микрорельефа граней алмаза в этих условиях дополнительно проведен эксперимент при температуре 1400 °C с использованием затравочных кубооктаэдрических кристаллов размером 0.5 мм.



В результате установлено, что рост алмаза в карбонатном расплаве осуществляется за счет пологих вицинальных холмиков на гранях {111} и {100} (см. рис. 11, ∂ , e). Морфология спонтанных кристаллов алмаза из карбонатного расплава определяется гранями куба и октаэдра (см. рис. 7, ∂ —e). При этом установлено, что форма кристаллов изменяется от кубооктаэдра до октаэдра при снижении температуры от 1550 до 1400 °С. Методом ИК-Фурье спектроскопии в таких алмазах зафиксированы микровключения карбонатов. Микроморфология граней {100} и {111} со специфическими элементами вицинального роста показана на рис. 11, e—e.

Рис. 9. Зависимость отношения *I*_D/*I*_G от температуры кристаллизации графита.



Рис. 10. РЭМ-микрофотографии кристаллов алмаза синтезированных в металл-углеродном расплаве при редокс-взаимодействии (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃:

а—б — общий вид кристаллов; *в* — увеличенный фрагмент рис. 10, б, *г* — общий вид кристалла алмаза; д, *е* — увеличенные фрагменты рис. 10, *г*.

обсуждение

Проведенная реконструкция процессов фазообразования в системе (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃ показала, что при относительно низких температурах (интервал 800—1000 °C) взаимодействие исходных Fe,Ni-металла и карбоната происходит по окислительно-восстановительной реакции (приведена схематически):

$$(Mg,Ca)CO_3 + (Fe,Ni)_{METAJJJ} \rightarrow (Fe,Mg)O + C^0_{FPa\phi JJT} + (Ni,Fe-C)_{METAJJJ} + (Ca,Mg)CO_3.$$
(1)

Данная реакция включает в себя ряд неразрывно связанных процессов: окисление железа до вюстита, восстановление углерода карбоната до C^0 (графита), перераспределение MgO из исходного Mg,Ca-карбоната в вюстит с образованием магнезиовюстита и карбоната кальция и перераспределение железа и никеля в исходном металлическом цилиндре с тенденцией обеднения никелем его центральной части и резкого обогащения Ni краевой зоны, за счет избирательного окисления Fe при образовании магнезиовюстита. Кроме того, происходит растворение части восстановленного углерода в Fe,Niметалле. В результате реакции (1) в восстановленной части образца вокруг металлического цилиндра образуется реакционная зона, содержащая магнезиовюстит и графит, а в окисленной части — поликристаллический агрегат новообразованного арагонита и перекристаллизованного магнезита (\pm доломита). О том, что карбонаты в процессе экспериментов подвергаются перекристаллизации, свидетельствует как структура поликристаллических агрегатов в периферической части образцов, так и изменение химических составов магнезита и доломита относительно исходных (вхождение примесей FeO и CaO).

Экспериментально продемонстрировано, что формирование единственной углеродной фазы — графита локализовано в реакционной зоне, содержащей ассоциацию магнезиовюстит + графит, и происходит в условиях единственного источника углерода — карбоната. Установлено, что ширина этой реакционной зоны при повышении температуры возрастает от 70—80 (800 °C) до 350—450 мкм (1000 °C) (см. табл. 4). При этом состав магнезиовюстита проявляет зависимость от фазовой ассоциации, заклю-



Рис. 11. Микрорельеф ростовых поверхностей кристаллов алмаза, синтезированных в металлическом расплаве (*a*, *б*) и в карбонатном расплаве (*в—е*) при 1400 °С (DIC-изображения):

а, б — зазубренные слои на гранях {111} кристаллов алмаза; *в* — квадратные пирамиды и слои роста на грани {100} затравочного кристалла алмаза, *г* — увеличенный фрагмент рис. 11, *в*; *д*, *е* — вицинальные холмики и слои роста на гранях {111} затравочных кристаллов алмаза.

чающуюся в пониженной магнезиальности на контакте с металлом (в восстановленной части образца) и плавном ее повышении по мере приближения к карбонатной (окисленной) части образца.

При более высоких температурах реакционное редокс-взаимодействие Fe,Ni-металла и карбоната сопровождается процессами частичного плавления с образованием металл-углеродного расплава Fe-Ni-C в восстановленной части образцов (при $T \ge 1200$ °C) и высококальциевого карбонатного расплава в окисленной части (при $T \ge 1330$ °C). Образование углеродных фаз (метастабильного графита и алмаза ($T \ge 1400$ °C)) в данных условиях происходит при окислительно-восстановительном взаимодействии двух расплавов по схематической реакции:

$$(Ca,Mg,Fe)CO_{3 p-B} + (Fe-Ni-C)_{p-B} \rightarrow (Fe,Mg)O + C_{aIIMa3/rpa\phiut}^{0} + (Ni-Fe-C)_{p-B} + CaCO_{3 p-B}.$$
 (2)

Установлено, что в процессе данного взаимодействия спонтанное образование алмаза и в восстановительных, и в окислительных условиях осуществляется по механизму, впервые продемонстрированному нами в системе карбонат—железо [Palyanov et al., 2013]. По данному механизму нуклеация алмаза в восстановительных условиях происходит в случае контакта графита с металл-углеродным расплавом, а дальнейшая кристаллизация алмаза реализуется в результате пересыщения расплава углеродом при постепенном расходовании Fe⁰ за счет его окисления и кристаллизации вюстита (так называемый механизм «расходования растворителя»). Необходимо подчеркнуть, что в случае расплава железо-углерод постепенное насыщение металла углеродом неизбежно приводит к образованию карбида (когенита), при дальнейшем взаимодействии которого с карбонатом формируется ассоциация метастабильного графита и магнезиовюстита, а кристаллизация алмаза в отсутствии растворителя (металлического расплава) прекращается.

В настоящем исследовании в восстановительных условиях расплав Fe-Ni-C присутствует в интервале температур 1200—1550 °C, при этом карбид из него не образуется. В процессе эволюции состава



Рис. 12. Типичные спектры ФЛ алмазов, полученных в экспериментах по редоксвзаимодействию (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃:

а, б — алмазы, кристаллизовавшиеся в карбонатном расплаве при 1400 и 1550 °С соответственно; в, г алмазы, кристаллизовавшиеся в металлическом расплаве при 1400 и 1550 °С соответственно. Спектры измерены при 80 К с возбуждением 395 нм. Спектры смещены вдоль вертикальной оси для ясности. КР линия комбинационного рассеяния алмаза.

расплава Fe-Ni-C концентрации железа в нем снижаются с 90 % (в исходном металле) до 55—56 % (1400—1550 °C), в результате окисления Fe⁰ до вюстита/магнезиовюстита. При этом практически весь Ni концентрируется только в расплаве, и лишь незначительные количества никеля расхо-

дуются в редокс-реакциях и входят в состав магнезиовюстита (до 2.1 мас. %), кристаллизующегося в восстановительных условиях. Таким образом, за счет естественного уменьшения количества металлуглеродного расплава в образцах в процессе экспериментов в результате окисления железа, концентрации никеля в расплаве резко возрастают, а расплав Fe-Ni-C сохраняется до окончания экспериментов, обеспечивая условия для стабильной кристаллизации алмаза в восстановительных условиях.

Кристаллизация алмаза по редокс-механизму, установленному нами ранее [Palyanov et al., 2013], реализована в диапазоне температур 1400—1550 °С как в металл-углеродном, так и в карбонатном расплавах. Однако следует отметить, что граничные условия образования алмаза не совпали с температурой металл-углеродной эвтектики. Так, плавление в восстановленной части образцов зафиксировано при 1200 и 1330 °С, а кристаллизация алмаза — только при 1400 °С. Данное явление требует обсуждения, поскольку может иметь место и в процессах природного алмазообразования, связанного с металлическими средами. В таких природных алмаза установлены включения железа, карбидов, вюстита и магнезиовюстита [Sharp et al., 1966; Соболев и др., 1981; Meyer, McCallum, 1986; Bulanova, 1995; Stachel et al., 1998; Jacob et al., 2004; Jones et al., 2008; Kaminsky, Wirth, 2011; Smith, Kopylova, 2014; Smith et al., 2016, 2018; Shatsky et al., 2020]. Как показано в ряде экспериментальных работ, синтез алмаза в металлуглеродных средах является примесно-обусловленным процессом. Например, добавление примеси азота в концентрации выше 0.4 ат. % [Palyanov et al., 2010] или воды выше 0.43 мас. % [Palyanov et al., 2012] полностью блокирует кристаллизацию алмаза в системе Fe—Ni—C, что приводит к образованию метастабильного графита вместо алмаза. В проведенной серии экспериментов роль примеси, ингибирующей кристаллизацию алмаза, может играть кислород. Как показано в работе [Palyanov et al., 2020], увеличе-



Рис. 13. Скорость продвижения редокс-фронта (лог. шкала) в зависимости от температуры экспериментов.

ние содержания кислорода в системе Fe—Ni—O—C также приводит к появлению метастабильного графита, хотя ингибирующее влияние кислорода менее значительно по сравнению с водой и азотом. Безусловно, ингибирующие примеси могут значимо влиять на кристаллизацию алмаза в природных процессах. Учитывая общую тенденцию увеличения алмазообразующей способности различных сред с повышением температуры и давления [Luth et al., 2022], а также возможность появления элементарного Fe в мантии при достаточно высоком давлении 7.5 ГПа и выше, для природных алмазов, кристаллизовавшихся из раствора углерода в расплаве металлов, влияние примесей не будет столь значительным.

При кристаллизации алмазов из карбонатного расплава их рост осуществляется за счет восстановления углерода карбоната металл-углеродным расплавом. Вблизи границы взаимодействия расплава Fe,Ni-C с карбонатным расплавом происходит нуклеация новых алмазов и продолжается вплоть до окончания экспериментов. При наличии незначительного температурного градиента в ампуле рост алмаза осуществляется в том числе за счет транспорта растворенного в карбонатном расплаве углерода параллельно с процессом кристаллизации магнезиовюстита. Таким образом, при образовании алмаза в результате взаимодействия (Fe,Ni)—Mg,Ca-карбонат в окислительных условиях карбонатный расплав является одновременно и средой кристаллизации и источником углерода алмаза. Необходимо также подчеркнуть, что в наших предшествующих исследованиях в системе железо—карбонат [Palyanov et al., 2013] алмазообразующая редокс-реакция в карбонатном расплаве не продолжалась до окончания эксперимента, а прекращалась при полном расходовании восстановителя — Fe₃C, при этом в восстановленной части образцов формировалось значительное количество углерода в форме метастабильного графита.

При обсуждении спонтанного образования алмаза и кристаллизации графита в результате окислительно-восстановительного взаимодействия следует также рассмотреть вопрос возникновения редоксфронта в процессе экспериментов. На основании полученных результатов установлено, что за счет градиента фугитивности кислорода в ампуле (Δf_{O_2} около 4 лог. ед. [Palyanov et al., 2013] в начале взаимодействия на границе Fe,Ni-металл—карбонат формируется и начинает свое движение редокс-фронт. Взаимодействие между восстановленным центром и окисленной периферией осуществляется благодаря флюиду (T < 1330 °C) и/или высококальциевому карбонатному расплаву ($T \ge 1330$ °C). При этом скорость движения редокс-фронта зависит от температуры и возрастает в исследуемом *T*-интервале почти в 100 раз — от 1.3 мкм/ч (800 °C) до ~118 мкм/ч (1550 °C) (см. табл. 1). На графике, отражающем данную зависимость, отмечается перегиб (рис. 13), очевидно, обусловленный появлением расплава при ~ 1200 °C. Для сравнения в безникелевой системе [Palyanov et al., 2013], редокс-фронт продвигался со скоростями в 2—5 раз ниже, и наибольшая разница с результатами настоящего исследования отмечена на высоких температурах (> 1300 °C). Мы полагаем, что это явление также связано с карбидообразованием.

Полученные в настоящей работе результаты представляют интерес в плане реконструкции условий и механизмов образования углеродных фаз — графита и алмаза при редокс-взаимодействии. В результате реакций между Fe,Ni-металлом и Mg,Ca-карбонатом образование метастабильного графита установлено во всем изученном интервале температур от 800 до 1550 °C. При давлении 6.3 ГПа этот интервал больше, чем диапазон температур между зонами «холодной» и «горячей» субдукции [Syracuse et al., 2010], что определило актуальность количественной оценки степени структурного совершенства графита методом КР-спектроскопии. В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением температуры кристаллизации значения отношения I_D/I_G , характеризующие степень структурного совершенства графита, закономерно уменьшаются.

Учитывая, что природный графит из пород различного генезиса демонстрирует значительные вариации структурного совершенства (см. обзор [Reich, Thomsen, 2004]), полученные нами данные по конкретным величинам I_D/I_G в спектрах графита, полученных при известных *P*,*T*,*t*-параметрах, можно использовать в качестве относительного геотермометра некоторых природных графит-продуцирующих процессов.

Специфика нуклеации и роста алмаза при взаимодействии (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃, заключающаяся в возможности формирования в едином процессе алмазов с контрастными характеристиками (морфология, состав микропримесей, спектроскопические свойства, состав включений), позволила выявить потенциальные индикаторы металл-карбонатного взаимодействия. В частности, включения Fe,Niметаллического расплава в синтезированных алмазах аналогичны находкам металлических включений в природных алмазах и других минералах алмазосодержащих мантийных ксенолитов [Bulanova, 1995; Davies et al., 1999; Jacob et al., 2004; Bulanova et al., 2010; Smith et al., 2016, 2018]. Примечательно, что помимо включений металла есть еще одно свидетельство участия Fe,Ni-металл-углеродного расплава в процессах кристаллизации алмаза — вхождение примеси Ni в алмазы, установленное в настоящем исследовании. Дефектно-примесные центры, связанные с вхождением никеля в кристаллическую решетку алмаза, характерны для синтетических алмазов, выращенных с использованием никельсодержащих растворителей-катализаторов [Collins, 2000; Yelisseyev, Kanda, 2007]. Подобные примеси в виде никель-азотных комплексов обнаружены также в природных алмазах из различных месторождений [Zaitsev, 2001; Lang et al., 2004, 2007; Yelisseyev et al., 2004; Скузоватов и др., 2015]. Возможность вхождения Ni в структуру алмаза из сульфидных расплавов и соответствующего образования специфических оптических центров, связанных с Ni, была подтверждена нами ранее в работах [Palyanov et al., 2006; Bataleva et al., 2016]. Полученные в настоящем исследовании данные показывают, что Ni-содержащие дефектно-примесные центры (S3, 598 нм, 727 нм, 746 нм, 884 нм и др.) в алмазе могут также образовываться при кристаллизации алмаза в результате восстановления углерода карбонатов Fe,Ni-металлическим расплавом.

Экспериментально установленный факт спонтанного образования алмаза из Са-карбонатного расплава (практически чистого CaCO₃), а также результаты по распределению Mg, Ca и Fe между полученными фазами позволяют предположить, что индикаторами рассмотренного редокс-механизма образования алмаза могут быть находки включений высококальциевых карбонатов [Brenker et al., 2007], особенно в ассоциации с магнезиовюститом (\pm графитом). Учитывая, что в ходе взаимодействия Fe,Niметалла и щелочноземельного карбоната магнезиовюстит образуется как в восстановительных, так и в окислительных условиях, а его состав существенно изменяется при продвижении редокс-фронта, то значительные вариации отношений Mg/Fe и примеси Ca или Ni в составе магнезиовюстита из включений в природных алмазах [Svicero, 1995; Harte et al., 1999; McCammon, 2001; McCammon et al., 2004; Наута et al., 2005; Bulanova et al., 2010; Harte, 2010; Kaminsky, 2012; Wirth et al., 2014; Zedgenizov et al., 2014] также могут рассматриваться как индикаторы изученного процесса в природе.

выводы

1. Впервые экспериментально показано, что процесс взаимодействия карбонат—металл возможен при пониженных температурах (таких как 800 °C, при 6.3 ГПа), соответствующих условиям холодной субдукции.

2. Установлено, что взаимодействие Fe,Ni-металла и карбоната в интервале 800—1200 °С приводит к формированию следующих реакционных зон (от восстановленного центра к окисленной периферии): металл → металл + вюстит/магнезиовюстит → магнезиовюстит + графит ± Mg,Fe,Ca-карбонаты → → магнезит + арагонит; а при 1400—1550 °C: Fe,Ni-металлический расплав + алмаз → Fe,Ni-металлический расплав + магнезиовюстит + алмаз → магнезиовюстит + графит → Са-карбонатный расплав + магнезиовюстит + алмаз + графит → арагонит + ферропериклаз + графит.

3. Экспериментально установлено, что при $T \ge 1200$ °C происходит формирование расплава Fe,Ni-C в восстановительных условиях, при $T \ge 1330$ °C — образование карбонатного расплава в окислительных условиях, а при $T \ge 1400$ °C реализуется спонтанное образование алмаза. Повышение температуры сопровождается увеличением скорости продвижения редокс-фронта от 1.3 мкм/ч (800 °C) до 118 мкм/ч (1550 °C). Для составов полученных фаз при повышении температуры отмечается увеличение концентраций Ni в металле на контакте с исходным карбонатом (с 65 мас. % при 800 °C до 72 мас. % при 1200 °C) и повышение содержаний MgO в магнезиовюстите как в восстановительных (с 10 мас. % при 800 °C до 16—17 мас. % при 1550 °C), так и в окислительных (с 22 мас. % при 900 °C до 71.8 мас. % при 1400 °C) условиях.

4. Процесс взаимодействия карбонат—металл характеризуется направленным распределением сидерофильных и литофильных элементов. В результате Fe,Ni-расплав обогащается Ni, а карбонатный расплав становится преимущественно кальциевым.

5. Методом КР-спектроскопии проведена количественная оценка степени структурного совершенства графита, синтезированного в интервале температур 800—1550 °С. С увеличением температуры кристаллизации установлена четкая закономерность уменьшения величины отношения I_D/I_G , которую можно использовать в качестве полуколичественного геотермометра природных графит-продуцирующих процессов.

6. Закономерности кристаллизации алмаза, установленные в экспериментах по редокс-взаимодействию (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃, показали, что добавка никеля исключает карбидообразование в восстановленной части образца и обеспечивает стабильную кристаллизацию алмаза в интервале температур 1400—1550 °C как в металл-углеродном, так и в карбонатном расплавах.

7. Алмазы, синтезированные в едином минералообразующем процессе при редокс-взаимодействии (Fe,Ni)—(Mg,Ca)CO₃, имеют существенные отличия. В металл-углеродном расплаве морфология алмаза определяется послойно растущими гранями октаэдра. Индикаторными характеристиками этих алмазов являются азот-вакансионные и никелевые (884 нм) центры при 1400 °C либо никель-азотные центры (S3, 598 нм, 727 нм, 746 нм и др.) при 1550 °C. Включения представлены тэнитом и магнезиовюститом. Морфология алмазов, образованных в карбонатном расплаве, определяется гранями куба и октаэдра, для которых характерен вицинальный рост. В спектрах фотолюминесценции таких алмазов зафиксированы азот-вакансионные центры H3, NV⁰ и NV[−]. В качестве включений установлены карбонаты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00075, https://rscf. ru/project/19-17-00075/.

ЛИТЕРАТУРА

Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Баюков О.А. Роль пород, содержащих самородное железо, в образовании железистых карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при *P-T*-параметрах литосферной мантии // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 188—203, doi: 10.15372/GiG20150108.

Гирнис А.В., Вудланд А.Б., Булатов В.К., Брай Г.П., Хёфер Х.Е. Сопряженные реакции окисления–восстановления и карбонатизации–декарбонатизации при взаимодействии перидотитов с карбонатизированными метаосадками и метабазитами: эксперименты в системах без железа при 10 Гпа // Геохимия, 2022, т. 7, № 7, с. 603—620, doi: 10.31857/S0016752522070032.

Мартиросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273—1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (9), с. 1681—1692, doi: 10.15372/GiG20150908.

Реутский В.Н., Борздов Ю.М., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н. Распределение изотопов углерода в результате металл-карбонатного взаимодействия при мантийных *P-T*-параметрах // Геология и геофизика, 2023, т. 64, doi: 10.15372/GiG2023111.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Ракевич А.Л., Шацкий В.С., Мартынович Е.Ф. Полистадийный рост алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки Мир: по данным изучения оптически-активных дефектов // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 426—441, doi: 10.15372/GiG20150124.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика, 1981 (12), с. 25—28.

Ague J.J., Tassara S., Holycross M.E., Li J.-L., Cottrell E., Schwarzenbach E.M., Fassoulas C., John T. Slab-derived devolatilization fluids oxidized by subducted metasedimentary rocks // Nat. Geosci., 2022, v. 15 (4), p. 320—326, doi: 10.1038/s41561-022-00904-7.

Ballhaus C., Frost B.R. The generation of oxidized CO_2 -bearing basaltic melts from reduced CH_4 -bearing upper mantle sources // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58 (22), p. 4931—4940, doi: 10.1016/0016-7037(94)90222-4.

Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Synthesis of diamonds with mineral, fluid and melt inclusions // Lithos, 2016, v. 265, p. 292–303, doi: 10.1016/j.lithos.2016.07.005.

Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski 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 Planet. Sci. Lett., 2007, v. 260, p. 1—9, doi: 10.1016/j.epsl.2007.02.038.

Bulanova G.P. The formation of diamond // J. Geochem. Explor., 1995, v. 53, p. 1—23, doi: 10.1016/0375-6742(94)00016-5.

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 // Contrib. Mineral. Petrol., 2010, v. 160 (4), p. 489—510, doi: 10.1007/s00410-010-0490-6.

Collins A.T. Spectroscopy of defects and transition metals in diamond // Diamond Relat. Mater., 2000, v. 9 (3-6), p. 417-423, doi: 10.1016/S0925-9635(99)00314-3.

Davies R.M., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian diamonds // Mineral. Mag., 1999, v. 63 (4), p. 447—471, doi: 10.1016/S0925-9635(99)00314-3.

Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun., 2007, v. 143, p. 47–57, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.

Frezzotti M.L., Selverstone J., Sharp Z.D., Compagnoni R. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps // Nat. Geosci., 2011, v. 4 (10), p. 703—706, doi: 10.1038/ ngeo1246.

Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G., Rubie D.C. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // Nature, 2004, v. 428 (6981), p. 409—412, doi: 10.1038/nature02413.

Harte B. Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // Mineral. Mag., 2010, v. 74, p. 189—215, doi: 10.1180/min-mag.2010.074.2.189.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. Lower mantle mineral associations in diamonds from São-Luíz, Brazil // Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd / Eds. Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen. Spec. Publ. 6; Geochem. Soc. Washington, D.C., 1999, p. 125—153, doi: 10.1180/minmag.1998.62A.1.304.

Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // Contrib. Mineral. Petrol., 2005, v. 149, p. 430–445, doi: 10.1007/s00410-005-0657-8.

Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S. Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // Contrib. Mineral. Petrol., 2004, v. 146 (5), p. 566—576, doi: 10.1007/s00410-003-0518-2.

Jones A.P., Dobson D., Beard A.D., Wood I., Verchovsky A., Milledge H.J. Iron carbide and metallic inclusions in diamond from Jagersfontein // 9th Int. Kimberlite Conf.: Extended Abstracts, 2008, No. 9IKC-A-00360, doi: 10.29173/ikc3577.

Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // Earth Sci. Rev., 2012, v. 110, p. 127—147, doi: 10.1016/j.earscirev.2011.10.005.

Kaminsky F.V., Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // Can. Mineral., 2011, v. 49, p. 555–572, doi: 10.3749/canmin.49.2.555.

Kocherzhinski Yu.A., Kulik O.G. Equilibrium phase diagrams and manufacture of synthetic diamonds // Powder Metall. Met. Ceram., 1996, v. 35, p. 470–483, doi: 10.1007/BF01329241.

Lang A.R., Yelisseyev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Wotherspoon A. Is dispersed nickel in natural diamonds associated with cuboid growth sectors in diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth? // J. Cryst. Growth, 2004, v. 263 (1—4), p. 575—589, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.116.

Lang A.R., Bulanova G.P., Fisher D., Furkert S., Sarua A. Defects in a mixed-habit Yakutian diamond: Studies by optical and cathodoluminescence microscopy, infrared absorption, Raman scattering and photoluminescence spectroscopy // J. Cryst. Growth, 2007, v. 309 (2), p. 170—180, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.09.022.

Luth R.W., Palyanov Yu.N., Bureau H. Experimental petrology applied to natural diamond growth // Rev. Mineral. Geochem., 2022, v. 88, p. 755—808, doi: 10.2138/rmg.2022.88.14.

Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshev A.D., Litasov K.D. The CaCO₃–Fe interaction: Kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle // Phys. Earth Planet. Inter., 2016, v. 259, p. 1–9, doi: 10.1016/j.pepi.2016.08.008.

McCammon C. Deep diamond mysteries // Science, 2001, v. 293, p. 813-814, doi: 10.1126/science.1063295.

McCammon C.A., Stachel T., Harris J.W. Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages: II. Inclusions in diamonds from Kankan, Guinea // Earth Planet. Sci. Lett., 2004, v. 222, p. 423–434, doi: 10.1016/j.epsl.2004.03.019.

Mernagh T.P., Cooney R.P., Johnson R.A. Raman spectra of Graphon carbon black // Carbon, 1984, v. 22 (1), p. 39—42, doi: 10.1016/0008-6223(84)90130-1.

Meyer H., McCallum M. Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // J. Geol., 1986, v. 94, p. 600—612, doi: 10.1086/629062.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // Lithos, 2002, v. 60 (3–4), p. 145–159, doi: 10.1016/S0024-4937(01)00079-2.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sobolev N.V. Sulfide meltsgraphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis // Earth Planet. Sci. Lett., 2006, v. 250, p. 269—280, doi: 10.1016/j.epsl.2006.06.049.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // Cryst. Growth Des., 2010, v. 10 (7), p. 3169—3175, doi: 10.1021/cg100322p.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F. Effect of H₂O on diamond crystal growth in metal–carbon systems // Cryst. Growth Des., 2012, v. 12 (11), p. 5571—5578, doi: 10.1021/cg301111g.

Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2013, v. 110 (51), p. 20408—20413, doi: 10.1073/pnas.1313340110.

Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M. High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts // CrystEngComm, 2017, v. 19, p. 4459—4475, doi: 10.1039/C7CE01083D.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Bataleva Yu.V., Nechaev D.V. Effect of oxygen on diamond crystallization in metal–carbon systems // ACS Omega, 2020, v. 5 (29), p. 18376—18383, doi: 10.1021/acsomega.0c02130.

Pawlyta M., Rouzaud J.-N., Duber S. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information // Carbon, 2015, v. 84, p. 479–490, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.030.

Perchuk A.L., Zakharov V.S., Gerya T.V., Brown M. Hotter mantle but colder subduction in the Precambrian: What are the implications? // Precambrian Res., 2019, v. 330, p. 20—34, doi: 10.1016/j.precamres.2019.04.023.

Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, v. 9, p. 1276—1291, doi: 10.1039/B613962K.

Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 2004, v. 362, p. 2271—2288, doi: 10.1098/rsta.2004.1454.

Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling // Nature, 2011, v. 472, p. 209—212, doi: 10.1038/nature09899.

Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V. Metal saturation in the upper mantle // Nature, 2007, v. 449, p. 456–458, doi: 10.1038/nature06183.

Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M., Wijbrans C.H., Klemme S. The stability of Fe–Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2014, v. 388, p. 211–221, doi: 10.1016/j.epsl.2013.12.007.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // Carbon, 2005, v. 43, p. 1731—1742, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.

Scambelluri M., Philippot P. Deep fluids in subduction zones // Lithos, 2001, v. 55 (1-4), p. 213-227, doi: 10.1016/S0024-4937(00)00046-3.

Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in South African diamonds // Nature, 1966, v. 211, p. 402–403, doi: 10.1038/211402b0.

Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. Change in carbonate budget and composition during subduction below metal saturation boundary // Geosci. Front., 2023, v. 14 (1), 101463, doi: 10.1016/j.gsf.2022.101463.

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. 364–365, p. 105514, doi: 10.1016/j.lithos.2020.105514.

Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Rev. Mineral. Geochem., 2013, v. 75, p. 355—421, doi: 10.2138/rmg.2013.75.12.

Shirey S.B., Smit K.V., Pearson D.G., Walter M.J., Aulbach S., Brenker F.E., Bureau H., Burnham A.D., Cartigny P., Chacko T., Frost D.J., Hauri E.H., Jacob D.E., Jacobsen S.D., Kohn S.C., Luth R.W., Mikhail S., Navon O., Nestola F., Nimis P., Palot M., Smith E.M., Stachel T., Stagno V., Steele A., Stern R.A., Thomassot E., Thomson A.R., Weiss Y. Diamonds and the mantle geodynamics of carbon // Deep Carbon: Past to Present, Ch. 5, Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2019, p. 89—128, doi: 10.1017/9781108677950.

Smith E.M., Kopylova M.G. Implications of metallic iron for diamonds and nitrogen in the sublithospheric mantle // Can. J. Earth Sci., 2014, v. 51 (5), p. 510—516, doi: 10.1139/cjes-2013-0218.

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // Science, 2016, v. 354 (6318), p. 1403—1405, doi: 10.1126/science.aal1303.

Smith E.M., Shirey S.B., Richardson S.H., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Wang W. Blue boronbearing diamonds from Earth's lower mantle // Nature, 2018, v. 560 (7716), p. 84—87, doi: 10.1038/s41586-018-0334-5.

Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N., Khokhryakov A.F. High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus // High Pressure Res., 2015, v. 35 (2), p. 139—147, doi: 10.1080/08957959.2015.1017819.

Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Kurakevych O.O., Crichton W.A., Mezouar M. Kinetics of diamond crystallization from the melt of the Fe–Ni–C system // J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 6634—6637, doi: 10.1021/jp012899s.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // Contrib. Mineral. Petrol., 1998, v. 132 (1), p. 34—47, doi: 10.1007/s004100050403.

Strong H.M., Chrenko R.M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond // J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1838—1843, doi: 10.1021/j100681a014.

Svisero D.P. Distribution and origin of diamonds in Brazil: An overview // J. Geodyn., 1995, v. 20, p. 493—514, doi: 10.1016/0264-3707(95)00017-4.

Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A. The global range of subduction zone thermal models // Phys. Earth Planet. Inter., 2010, v. 183, p. 73—90, doi: 10.1016/j.pepi.2010.02.004.

Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys., 1970, v. 53, 1126—1130, doi: 10.1063/1.1674108.

Turkevich V.Z., Kulik O.G. High pressure influence on the phase diagram construction of 3-d transition metals with carbon systems // High Press. Res., 1995, v. 14, p. 175—180, doi: 10.1080/08957959508200916.

Walters J.B., Cruz-Uribe A.M., Marschall H.R. Sulfur loss from subducted altered oceanic crust and implications for mantle oxidation // Geochem. Perspect. Lett., 2020, v. 13, p. 36—41, doi: 10.7185/geochem-let.2011.

Wirth R., Dobrzhinetskaya L., Harte B., Schreiber A., Green H.W. High-Fe (Mg,Fe)O inclusion in diamond apparently from the lowermost mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2014, v. 404, p. 365—375, doi: 10.1016/j.epsl.2014.08.010.

Yelisseyev A., Kanda H. Optical centers related to 3d transition metals in diamond // New Diamond Front. Carbon Technol., 2007, v. 17, p. 127–178.

Yelisseyev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Zedgenizov D.A., Afanasiev V.P. Features of coated diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke, Slave craton, Canada, as revealed by optical topography // Lithos, 2004, v. 77, p. 83—97, doi: 10.1016/j.lithos.2004.04.028.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. A data handbook. Berlin-Heidelberg, Springer, 2001, 502 p.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // Chem. Geol., 2014, v. 363, p. 114—124, doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.10.033.

Zhang Y.X., Gazel E., Gaetani G.A., Klein F. Serpentinite-derived slab fluids control the oxidation state of the subarc mantle // Sci. Adv., 2021, v. 7 (48), 251, doi: 10.1126/sciadv.abj2515.