

УДК [550.4.02+549.057]:[549.621.9+549.742.1]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНАТОВ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ С CO₂-ФЛЮИДОМ ПРИ 6.3 ГПа И 950–1550 °С

И.Д. Новоселов^{1,2}, Ю.Н. Пальянов^{1,2}, Ю.В. Баталева¹

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

Экспериментальное моделирование процессов взаимодействия гранатов экологитового и лерцолитового парагенезисов с CO₂-флюидом проведено при давлении 6.3 ГПа в интервале температур 950–1550 °С на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в Pt-ампулах с внутренними графитовыми капсулами, с применением буферированной ячейки высокого давления с гематитовым контейнером. Установлено, что основными процессами взаимодействия гранатов с CO₂-флюидом в диапазоне 950–1250 °С являются частичное растворение, перекристаллизация и карбонатизация гранатов, в результате которых происходит образование магнезиального карбоната, кьянита и коэсита, снижение концентраций магния в перекристаллизованном гранате, а также формирование в нем карбонатных, силикатных и оксидных включений. В этих условиях установлены кристаллизация метастабильного графита и рост алмаза на затравку при $T \geq 1250$ °С. В интервале 1350–1550 °С в исследуемых системах гранаты подвержены частичному растворению и перекристаллизации в CO₂-флюиде, карбонатизации при этом не происходит. Данные процессы сопровождаются снижением доли гроссулярового компонента в гранате и обогащением флюидной фазы кальцием. Установлено, что индикаторными характеристиками гранатов, подвергшихся взаимодействию с CO₂-флюидом, является их зональность с пониженными содержаниями CaO и MgO в краевых зонах кристаллов относительно центральных зон, а также включения карбонатов, кьянита, коэсита и CO₂. Составы полученных гранатов и карбонатов хорошо согласуются с данными по этим минералам из мантийных перидотитовых и экологитовых ассоциаций, а также включений в алмазах, что позволяет предполагать значимую роль метасоматоза с участием углекислого флюида в эволюции глубинных пород и процессах алмазообразования. В настоящем экспериментальном исследовании впервые изучены процессы кристаллизации алмаза и определены граничные условия его роста в системе силикат–карбонат–CO₂, моделирующей природные алмазообразующие среды. В целом, выявленные закономерности могут рассматриваться как потенциальные индикаторные признаки мантийного метасоматоза и минералообразования с участием углекислого флюида.

CO₂-флюид, карбонаты, гранат, высокобарический эксперимент, мантийный метасоматоз, рост алмаза

EXPERIMENTAL MODELING OF THE INTERACTION BETWEEN GARNETS OF MANTLE PARAGENESES AND CO₂ FLUID AT 6.3 GPA AND 950–1550 °C

I.D. Novoselov, Yu.N. Pal'yanov, Yu.V. Bataleva

Experimental modeling of the interaction of garnet of eclogite and lherzolite parageneses with CO₂ fluid was carried out on a multi-anvil high-pressure apparatus of a “split sphere” type (BARS) in Pt ampoules with inner graphite capsules, using a buffered high-pressure cell with a hematite container, at a pressure of 6.3 GPa in the temperature range 950–1550 °C. It has been established that the main interaction processes at 6.3 GPa and 950–1250 °C are partial dissolution, recrystallization, and carbonation of garnet, which result in the formation of magnesian carbonate, kyanite, and coesite, a decrease in Mg contents in the recrystallized garnet, and the formation of carbonate, silicate, and oxide inclusions in it. Under these conditions, crystallization of metastable graphite and growth of diamond on a seed at ≥ 1250 °C were observed. In the temperature range 1350–1550 °C, the experimental garnet underwent partial dissolution and recrystallization in the CO₂ carbonation fluid; no carbonation took place. These processes were accompanied by a decrease in the portion of the grossular component in the garnet and by the enrichment of the fluid phase with calcium. We have established the indicative characteristics of garnet that interacted with CO₂ fluid: zoning, with low contents of CaO and MgO in the peripheral zones of crystals relative to the cores, and the presence of inclusions of carbonates, kyanite, coesite, and CO₂. The compositions of the produced garnet and carbonates are consistent with the data on these minerals in mantle peridotite and eclogite parageneses and in inclusions in diamonds, which suggests a significant role of metasomatism involving CO₂ fluid in the evolution of deep-seated rocks and in the diamond formation. In this

experimental study, we have first studied the processes of diamond crystallization and determined the boundary conditions for diamond growth in the system silicate–carbonate–CO₂ simulating natural diamond-forming media. In general, the established regularities can be regarded as potential indicators of mantle metasomatism and mineral formation involving CO₂ fluid.

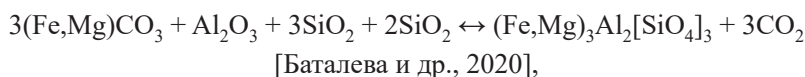
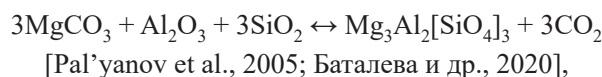
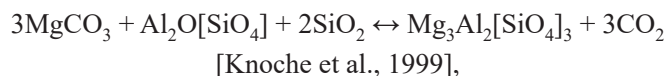
CO₂ fluid, carbonates, garnet, high-pressure experiment, mantle metasomatism, diamond growth

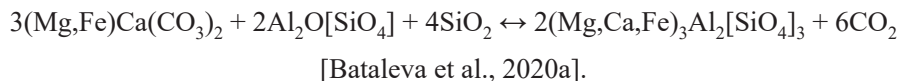
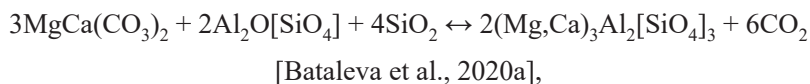
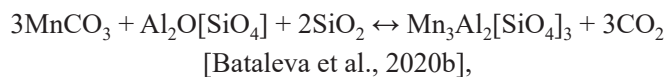
ВВЕДЕНИЕ

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 [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]. 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 CO₂. Прямое и однозначное свидетельство этого — находки флюидных включений, содержащих CO₂, 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 УНР-комплексов [Klemd et al., 1992; Mikhno et al., 2017]. В числе косвенных признаков существования CO₂-содержащего флюида в мантии можно отметить эмиссию CO₂ глубинного происхождения на поверхности Земли [Wallace, 2005; Frezzotti et al., 2009], а также минеральные ассоциации, интерпретируемые как продукты карбонатизации мантийных пород, в том числе и ультраосновных [Wang et al., 1996; Sobolev et al., 1999; Ionov et al., 2018].

Исходя из имеющихся данных, в качестве источников CO₂ можно рассматривать мантийные карбонаты, дестабилизирующиеся при повышении температуры, особенно в присутствии силикатов [Newton, Sharp, 1975; Eggler, 1978; Wyllie, 1979; Luth, 1995; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005; Баталева и др., 2020; Bataleva et al., 2020a,b; Виноградова и др., 2021], дегазацию и эволюцию карбонатсодержащих и карбонатитовых расплавов [Frezzotti, Touret, 2014], а также окисление восстановленных фаз углерода (графит, алмаз, CH₄, карбиды и т.д.). Образование относительно сухого CO₂-флюида может быть объяснено его сепарацией и изоляцией из-за несмесимости CO₂ и водных рассолов и их различной смачивающей способности. Как предложено в [Frezzotti, Touret, 2014], это может приводить к тому, что CO₂, имеющий большие углы смачивания [Watson, Brenan, 1987; Баталева et al., 2020b], 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 CO₂ минерального вещества и переходе к карбонатитовым расплавам.

Исследование взаимодействия CO₂ с минералами мантии Земли имеет большое значение для реконструкции процессов глобального цикла углерода, включая алмазообразование, а также формирование и эволюцию карбонатизированных эклогитов и перидотитов и УНР-пород [Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Perchuk et al., 2019; Luth et al., 2022]. В ряде работ экспериментально определены положения линий реакций карбонатизации и декарбонатизации с образованием форстерита, диопсида, энстатита, а также ассоциации форстерит + диопсид, в системах силикат—карбонат в *PT*-координатах. Кроме того, экспериментально изучены реакции карбонатизации-декарбонатизации с участием минералов группы граната (см. дополнительные материалы, fig. 1s; https://sibran.ru/journals/Suppl_Novoselov.pdf):





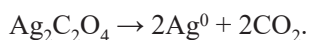
Необходимо отметить, что системы, в которых были смоделированы вышеперечисленные реакции, сильно упрощены относительно природных и практически не учитывают вариаций состава мантийных минералов. Среди упомянутых выше работ только в [Bataleva et al., 2020a] рассматривается реакция с участием трехкомпонентного граната, тогда как в других составы силикатов представлены одним минералом, реже — двухкомпонентными твердыми растворами. При этом, несмотря на то, что минералы группы граната являются важной составляющей мантийных пород [Haggerty, 1995], экспериментальные данные по взаимодействию природных гранатов с CO_2 практически отсутствуют. Таким образом, представляется актуальным экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с CO_2 -флюидом в буферированных условиях, обеспечивающих контроль состава флюида, с целью установления характеристических признаков природных гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием CO_2 .

МЕТОДИКА

Методика эксперимента. Экспериментальное моделирование взаимодействия CO_2 -флюида с гранатами эклогитового и лерцолитового парагенезисов выполнено на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2017] при давлении 6.3 ГПа в диапазоне температур 950—1550 °C (с интервалом 100 °C) и длительностях от 5 до 100 ч. Давление в экспериментах соответствует глубинам порядка 200 км, что соотносится с условиями образования алмазов в литосферной мантии. Выбранный диапазон температур охватывает все возможные при данном давлении мантийные тепловые потоки (см. доп. материалы, fig. 9s) и позволяет в полной мере оценить динамику процессов взаимодействия гранат— CO_2 . Размеры ячейки высокого давления составляли 21.1×21.1×25.4 мм, размеры рабочих площадок пуансонов первой ступени — 20.4×16.0 и 16.0×16.0 мм. Нагрев производился при помощи цилиндрического графитового нагревателя высотой 18.8 мм, с внутренним диаметром 12 мм и толщиной стенок 0.4 мм. Контроль температуры в процессе экспериментов осуществлен с использованием термпары PtRh₆/PtRh₃₀. Методические особенности калибровки температуры и давления описаны в [Palyanov et al., 2002; Palyanov, Sokol, 2009; Sokol et al., 2015a, b], а также в доп. материалах.

Учитывая специфику экспериментов в CO_2 -содержащих средах, особое внимание было уделено методическим аспектам, направленным на поддержание стабильного состава флюида. Для экспериментальных петрологических исследований известно явление диффузии водорода в Pt-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 платиновые ампулы использована схема ячейки высокого давления с гематитовым буферирующим контейнером [Пальянов и др., 2010; Sokol et al., 2015b] (рис. 1, а, б). Такая методика позволяет создать предельно низкую фугитивность водорода в ампулах, обеспечивающую минимальную концентрацию H_2O , не превышающую 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. Длительность экспериментов для каждой температуры подобрана исходя из времени эффективной работы гематитового контейнера и кинетики минералообразующих процессов в исследуемых системах (подробности см. в доп. материалах).

Исходные вещества. Для проведения экспериментов использованы гранаты из ксенолитов эклогита УД-45-02 [Колесниченко и др., 2018] и гранатового лерцолита УД-11-04 [Shatsky et al., 2020] тр. Удачная, составы которых приведены в табл. 1. В качестве источника углекислого флюида применяли оксалат серебра (чистота не менее 99.9 %), за счет разложения которого в экспериментах происходит синтез CO_2 по схеме:



Эксперименты проведены в двух системах: эклогитовый гранат— CO_2 —C (Grt_{Ec} — CO_2 —C) и лерцолитовый гранат— CO_2 —C (Grt_{Lz} — CO_2 —C) (здесь и далее под «эклогитовым гранатом» (Grt_{Ec}) и «лер-

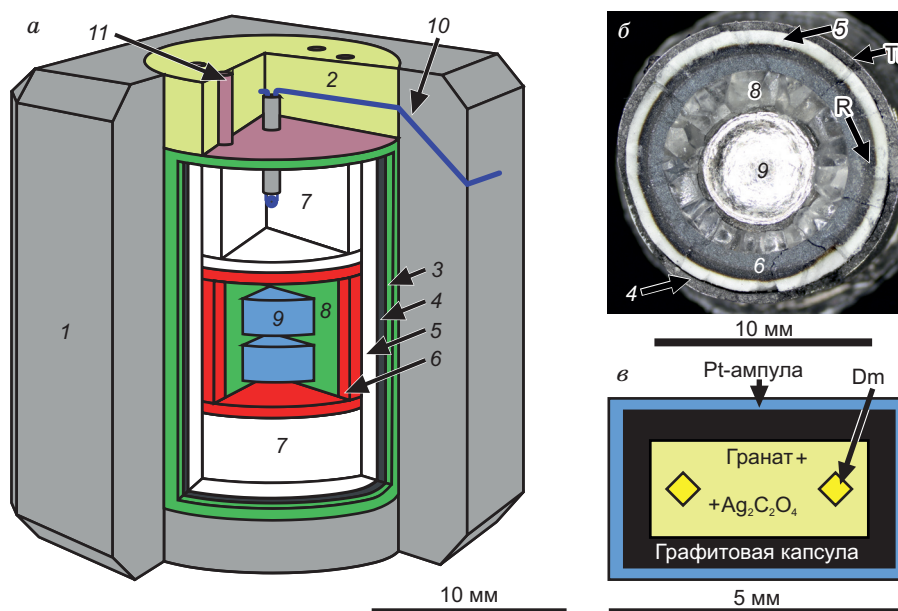


Рис. 1. Схематические изображения ячейки высокого давления (а) и платиновой ампулы с внутренней графитовой капсулой (в); фотография центральной части ячейки высокого давления после эксперимента (б).

1 — $\text{ZrO}_2 + \text{CsCl}$ ($t\text{-ZrO}_2$, стабилизированный примесями CaO), 2 — тальковая керамика, 3 — CsCl , 4 — графитовый нагреватель, 5 — $\text{MgO} + \text{CsCl}$, 6 — буферный контейнер, 7 — $\text{ZrO}_2 + \text{CsCl}$, 8 — CsCl , 9 — Pt-ампулы, 10 — термопара $\text{PtRh}_6/\text{PtRh}_{30}$, 11 — Мо-тоководы. R — реакция зона между буферным контейнером и MgO , Dm — алмаз.

цолитовым гранатом» (Grt_{Lz}) подразумеваются использованные в экспериментах гранаты из ксенолитов эклогита и гранатового лерцолита соответственно). Навески исходных веществ подобраны таким образом, чтобы для реакции карбонатизации граната



CO_2 был в недостатке (молярное соотношение гранат : $\text{CO}_2 = 1:1$), и даже при достижении полного равновесия в продуктах эксперимента оставался гранат (табл. 1).

Для проведения экспериментов гранаты и оксалат серебра измельчали с использованием ступки из карбида вольфрама до размера частиц, не превышающего 60 мкм, и тщательно перемешивали. Реакционные смеси помещали в графитовые капсулы с толщиной стенок 0.5 мм. Для изготовления капсул использован графит марки МГ ОСЧ с зернистостью 30—150 мкм, максимальной пористостью не более 23 % и максимальной зольностью не более 0.03 мас. % (ГОСТ ТУ48-20-90-82). Графитовые капсулы, в

Таблица 1. Навески исходных веществ и составы исследуемых систем

Система	Состав граната						Навеска, мг			
							Гранат	Ag ₂ C ₂ O ₄		
Grt _{Ec} —CO ₂ —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						45	30		
Grt _{Lz} —CO ₂ —C	(Mg _{2.19} Fe _{0.47} Mn _{0.02} Ca _{0.45})(Al _{1.49} Cr _{0.38} Ti _{0.04})[SiO ₄] ₃						44	31		
Система	Состав, мас. %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CO ₂	Сумма
Grt _{Ec} —CO ₂ —C	34.89	0.31	18.46	0.45	8.77	0.27	15.67	4.78	16.4	100
Grt _{Lz} —CO ₂ —C	34.19	0.61	14.41	5.48	6.41	0.27	16.74	4.79	17.12	100

Примечание. Серебро, образующееся при разложении $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, является инертным в исследуемых системах и по этой причине не учитывается при подсчете их состава. $\text{Grt}_{\text{Ec}}\text{—CO}_2\text{—C}$ — система эклогитовый гранат— CO_2 —углерод, $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ — система лерцолитовый гранат— CO_2 —углерод.

свою очередь, устанавливали в платиновые ампулы, которые затем герметично заваривали. Диаметр платиновых ампул составлял 5 мм, высота — 3 мм, толщина стенок — 0.2 мм. В каждую ампулу помещали по два плоскогранных кубоктаэдрических затравочных кристалла синтетического алмаза (см. рис. 1, в). Наличие внутренних графитовых капсул позволяло минимизировать взаимодействие металлического серебра и железосодержащих фаз с Pt-ампулой. Графитовый материал капсул обеспечивал поддержание фугитивности кислорода в реакционном объеме не выше уровня буфера ССО в процессе экспериментов. Герметичность Pt-ампул после экспериментов контролировали взвешиванием.

Методы исследования. Отбор монофракций граната для исходных смесей и первичное изучение образцов проведено на стереомикроскопах Stemi 508 и Axio Imager 2 производства Carl Zeiss Microscopy. Составы исходных веществ и полученных фаз, а также фазовые взаимоотношения изучены на растровом сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU Tescan, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCA Energy 450. Анализ полученных фаз и съемка элементных карт проведены на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 JEOL. Фазовый состав включений в синтезированных минеральных фазах изучен с применением методов КР-спектроскопии на спектрометре Jobin Yvon LabRAM HR800 Horiba, оснащенный стереомикроскопом Olympus BX41. Фазовый состав буферирующих контейнеров после экспериментов проанализирован при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8. Взвешивание исходных веществ, а также ампул до и после экспериментов проведено на весах Vibra HT-220CE с точностью до ± 0.01 мг. Толщина наросших слоев на затравочных кристаллах алмаза определена с помощью оптического микроскопа Axio ImagerZ2m. Аналитические исследования выполнены в ИГМ СО РАН и ЦКП МИИ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты взаимодействия в системе $\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$. Параметры и результаты экспериментов представлены в табл. 2, составы полученных фаз приведены в табл. 3. Образцы, полученные в результате экспериментов в системе $\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$ в диапазоне температур 950—1250 °С, представляют собой агрегаты частично перекристаллизованного граната, магнезильного карбоната, кианита и коэсита. Установлено, что кристаллы граната размером 20—80 мкм заключены в матрицу более мелкокристаллических (< 10 мкм) новообразованных фаз. По всему объему образцов равномерно распределены обособления серебра размером 10—40 мкм (рис. 2, а, б). Вокруг некоторых кристаллов граната отмечено образование субпараллельных агрегатов кианита, коэсита и карбоната толщиной до 25 мкм (см. рис. 2, а). В строении кристаллов граната можно выделить центральную и периферическую зоны, отличающиеся по составу, при этом толщина периферической зоны достигает 10 мкм. Более того, на границах зон установлены микровключения серебра, кианита и карбоната (см. рис. 2, б). Установлено, что центральные зоны характеризуются составом, идентичным исходному гранату, при этом в периферических частях концентрации MgO уменьшаются от 18.6 (в исходном) до 15.9—16.8 мас. %, а содержания FeO возрастают от 10.5 до 12.2—14.2 мас. % (см. табл. 3). Доля CaO в краевых зонах гранатов незначительно возрастает от 5.7 до 6.0 мас. %. 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 до-

Таблица 2. Параметры экспериментов и фазовый состав полученных образцов

T, °C	t, ч	Состав буфера*	Фазовый состав	
			$\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}^{**}$	$\text{Grt}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2-\text{C}^{**}$
950	100	Hem + Mag	Grt, Carb, Ky, Coe	Grt, Carb, Cr-Ky, Coe
1050	100	»	»	»
1150	80	»	»	»
1250	60	»	»	»
1350	15	»	Grt, FL	Grt, Fl
1450	10	Mag + Wüs	»	»
1550	5	»	»	»

Примечание. Здесь и далее: Hem — гематит, Mag — магнетит, Wüs — вюстит, Grt — гранат, Carb — магнезильный карбонат, Ky — кианит, Cr-Ky — хромсодержащий кианит, Coe — коэсит, Fl — флюид с растворенным силикатным веществом.

* Согласно данным рентгенофазового анализа.

** Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии.

Таблица 3. Средние составы фаз, полученных в экспериментах в системе $\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$, согласно данным энергодисперсионной спектроскопии

T, °C	Фаза	N	Состав, мас. %									
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CO ₂ *	Сумма
—	Исходный гранат	—	41.7	0.4	22.1	0.5	10.5	0.3	18.6	5.7	—	99.7
950	Grt _{rim}	6	41.4 ₍₃₎	0.4 ₍₁₎	22.1 ₍₅₎	0.3 ₍₂₎	12.2 ₍₈₎	0.5 ₍₁₎	16.8 ₍₈₎	6.0 ₍₂₎	—	99.7
	Grt _{core}	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 ₍₂₎	49 ₍₁₎	51
1050	Grt _{rim}	5	41.2 ₍₃₎	0.3 ₍₀₎	22.3 ₍₀₎	—	13.8 ₍₂₎	0.54 ₍₀₎	16.1 ₍₂₎	5.8 ₍₂₎	—	99.9
	Grt _{core}	11	42.0 ₍₃₎	0.3 ₍₀₎	22.8 ₍₁₎	—	11.0 ₍₄₎	0.4 ₍₀₎	18.6 ₍₂₎	5.5 ₍₁₎	—	100.6
	Carb	5	—	—	—	—	12.3 ₍₄₎	0.4 ₍₁₎	31.8 ₍₂₎	3.2 ₍₂₎	52.0 ₍₃₎	58
	Ky	1	38.77	—	59.95	0.37	0.44	—	—	—	—	99.52
	Coe	1	99.21	—	—	—	—	—	—	—	—	99.21
1150	Grt _{rim}	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
	Grt _{core}	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
	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
1250	Grt _{rim}	4	40.9 ₍₆₎	0.2 ₍₀₎	22.9 ₍₃₎	0.2 ₍₀₎	14.2 ₍₆₎	0.6 ₍₁₎	15.9 ₍₃₎	4.8 ₍₄₎	—	99.6
	Grt _{core}	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
	Carb	8	—	—	—	—	11.3 ₍₄₎	0.3 ₍₀₎	33 ₍₁₎	2.5 ₍₂₎	53 ₍₁₎	57
	Ky	6	37.0 ₍₃₎	—	61.4 ₍₃₎	0.5 ₍₀₎	0.5 ₍₀₎	—	6.65	0.48	—	99.6
	Coe	4	99.2 ₍₇₎	—	—	—	—	—	—	—	—	99.2
1350	Grt _{rim}	9	42.2 ₍₃₎	0.3 ₍₀₎	22.6 ₍₃₎	—	11.2 ₍₂₎	0.4 ₍₁₎	19.4 ₍₃₎	3.7 ₍₄₎	—	99.9
	Grt _{core}	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
	Fl _q	6	12 ₍₄₎	—	7 ₍₁₎	—	7.5 ₍₂₎	0.3 ₍₀₎	13 ₍₁₎	20 ₍₃₎	40 ₍₃₎	60
1450	Grt _{rim}	6	42.0 ₍₂₎	0.2 ₍₀₎	22.7 ₍₁₎	0.2 ₍₀₎	10.9 ₍₂₎	0.4 ₍₀₎	19.1 ₍₁₎	4.1 ₍₃₎	—	99.3
	Grt _{core}	7	41.8 ₍₅₎	0.3 ₍₀₎	22.9 ₍₃₎	0.2 ₍₀₎	11.2 ₍₂₎	0.4 ₍₁₎	18.7 ₍₃₎	4.6 ₍₃₎	—	99.9
	Fl _q	14	16 ₍₇₎	0.4 ₍₁₎	6 ₍₃₎	—	7 ₍₁₎	0.2 ₍₁₎	9 ₍₂₎	20 ₍₄₎	39 ₍₆₎	61
1550	Grt _{rim}	11	41.9 ₍₃₎	0.2 ₍₀₎	23.4 ₍₃₎	0.2 ₍₀₎	10.3 ₍₅₎	0.4 ₍₀₎	20.1 ₍₄₎	3.6 ₍₄₎	—	99.8
	Grt _{core}	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
	Fl _q	4	21 ₍₁₎	0.6 ₍₁₎	7.2 ₍₄₎	—	7.9 ₍₄₎	0.3 ₍₁₎	8.9 ₍₃₎	19.7 ₍₂₎	35 ₍₁₎	65

Примечание. Здесь и далее: N — число анализов; в скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. Grt_{rim} — краевые части кристаллов граната, Grt_{core} — центральные части кристаллов граната, Fl_q — закалённая часть флюида.

*Здесь и далее: рассчитано исходя из дефицита сумм.

лей MgO на уровне 31—33 мас. %. Концентрации железа и кальция в карбонатах сравнительно низки, порядка 11.3—16.6 мас. % FeO и 2.5—3.3 мас. % CaO.

При более высоких температурах (1350—1550 °C) в системе $\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$ получены агрегаты частично перекристаллизованного граната (кристаллы 50—150 мкм), в интерстициальном пространстве которых находится большое количество достаточно крупных (20—40 мкм) флюидных полостей и капель металлического серебра размером до 30 мкм (см. рис. 2, в). В межзерновом пространстве и на стенках флюидных полостей обнаружены очень мелкие (< 10 мкм) дендриты карбонатов, силикатов и коэсита (см. рис. 2, г, д). Дендритная морфология и малый размер данных фаз позволяют обоснованно предполагать, что они являются закаленной частью флюида. 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 CaO снижается до 3.6—4.1 мас. %, а содержание MgO, напротив, повышается до 20.1 мас. % (см. табл. 3). Элементные карты также демонстрируют пониженные содержания титана в краевых частях кристаллов граната (см. доп. материалы, fig. 3s). Вдоль границ между центральными и краевыми зонами кристаллов локализованы

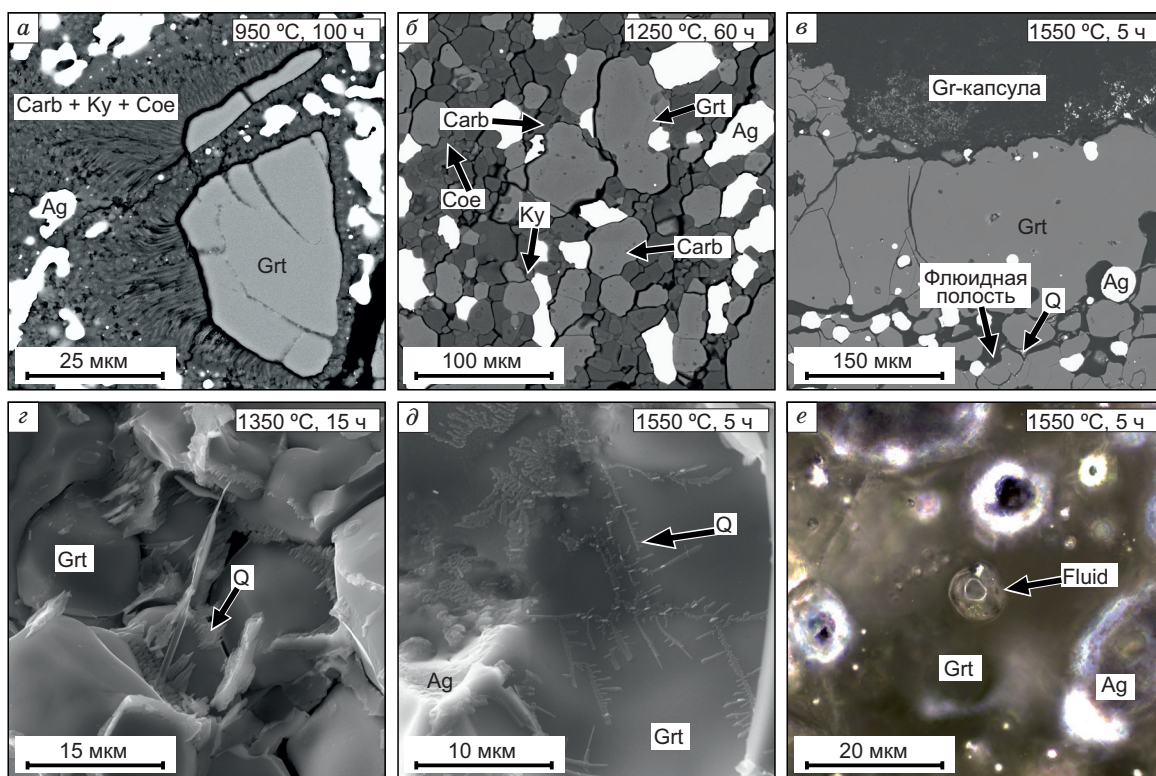


Рис. 2. РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а–в, BSE-режим) и поверхностей сколов (г, д, SE-режим) образцов, а также оптическая микрофотография кристалла граната в режиме темного поля (е).

Система $\text{Grt}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$, диапазон температур 950–1550 °C; а — субпараллельные агрегаты карбоната, кианита и коэсита вокруг кристаллов граната; б — поликристаллический агрегат граната, карбоната, коэсита и кианита; в — поликристаллический агрегат граната с хорошо различимыми флюидными полостями; г, д — дендриты закалочных фаз в гранатовом матриксе; е — включения флюида и металлического серебра в гранате. Здесь и далее: Ag — серебро, Q — закалочные фазы, Fluid — флюидное включение, Grt — графит.

включения металлического серебра размером до 30 мкм и флюида размером до 10 мкм (см. рис. 2, е). Методом КР-спектроскопии в этих флюидных включениях установлены CO_2 , SiO_2 , карбонат и графит (см. доп. материалы, fig. 4s). Точная идентификация отдельных закалочных фаз и их количественный анализ затруднены из-за малого размера кристаллов, однако представляется возможным оценить их валовой состав. Отмечено, что закаленная часть флюида характеризуется высокими содержаниями CaO (до 20 мас. %) и карбонатной составляющей (73–84 мас. % в пересчете на $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Доля SiO_2 варьирует от 12 до 21 мас. %.

Результаты взаимодействия в системе $\text{Grt}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2-\text{C}$. После экспериментов в системе $\text{Grt}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2-\text{C}$ в интервале температур 950–1250 °C образцы представляют собой агрегаты частично перекристаллизованного граната, а также новообразованных магнезиального карбоната, хромсодержащего кианита и коэсита (табл. 2, 4). Установлено, что кристаллы граната (20–50 мкм) равномерно распределены в матрице, состоящем из относительно мелких (< 10 мкм) кристаллов новообразованных фаз (рис. 3, а, б), а обособления металлического серебра размером 10–40 мкм присутствуют во всем объеме образцов. Кроме того, вокруг некоторых кристаллов граната зафиксировано образование субпараллельных агрегатов хромсодержащего кианита, коэсита и карбоната толщиной до 15–20 мкм (см. рис. 3, а). Выявлено, что полученные гранаты имеют зональное строение (см. рис. 3, б), при котором состав центральных частей статистически не отличим от исходного, а для периферических частей характерны пониженные концентрации MgO (14.0–17.2 мас. %), а также повышенные содержания FeO (8.0–9.6 мас. %) и CaO (6.3–11.0 %) (см. табл. 4). 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. Полученные карбонаты являются высокомагнезиальными с концентрациями MgO 34.7–37.2 мас. % и значительно более низкими содержаниями FeO и CaO (6.2–11.8 и 2.6–3.1 мас. % соответственно). В кианите определены высокие содержания хрома, до 18.2

Таблица 4. Средние составы фаз, полученных в экспериментах в системе $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ согласно данным энергодисперсионной спектроскопии

T, °C	Фаза	N	Состав, мас. %									
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CO ₂ *	Сумма
—	Исходный гранат	—	41.3	0.7	17.4	6.6	7.7	0.3	20.2	5.8	—	100.0
950	Grt _{rim}	31	42.0 ₍₄₎	—	17.1 ₍₅₎	7.1 ₍₂₎	8.0 ₍₇₎	0.4 ₍₁₎	19.2 ₍₇₎	5.9 ₍₃₎	—	99.9
	Grt _{core}	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 ₍₅₎	3.1 ₍₂₎	49.1 ₍₁₎	50.9
1050	Grt _{rim}	5	40.1 ₍₅₎	0.3 ₍₀₎	17.9 ₍₂₎	7.2 ₍₂₎	9.3 ₍₆₎	0.6 ₍₁₎	14 ₍₃₎	11 ₍₃₎	—	100.1
	Grt _{core}	7	41.4 ₍₄₎	0.3 ₍₁₎	18.0 ₍₁₎	6.9 ₍₁₎	7.4 ₍₁₎	0.4 ₍₁₎	19.8 ₍₃₎	6.1 ₍₁₎	—	100.2
	Carb	5	—	—	—	—	6.2 ₍₄₎	0.3 ₍₀₎	37.2 ₍₆₎	2.7 ₍₄₎	54 ₍₁₎	46.0
	Ky	4	35.7 ₍₂₎	—	47.3 ₍₃₎	15.6 ₍₃₎	0.9 ₍₃₎	—	—	—	—	99.4
	Coe	3	97.8 ₍₂₎	—	1.0 ₍₄₎	—	—	—	—	—	—	99.7
1150	Grt _{rim}	4	41.2 ₍₉₎	—	17.8 ₍₉₎	6.8 ₍₅₎	8.9 ₍₁₎	0.6 ₍₁₎	16.4 ₍₈₎	8 ₍₁₎	—	99.7
	Grt _{core}	12	41.1 ₍₂₎	—	17.2 ₍₂₎	7.6 ₍₃₎	7.8 ₍₄₎	0.3 ₍₀₎	19.6 ₍₄₎	6.2 ₍₁₎	—	99.5
	Carb	7	—	—	—	—	6.9 ₍₆₎	0.4 ₍₁₎	34.7 ₍₈₎	2.6 ₍₃₎	55 ₍₁₎	45.0
	Ky	3	36 ₍₁₎	—	45 ₍₁₎	17.7 ₍₆₎	0.5 ₍₁₎	—	—	—	—	99.1
	Coe	2	98 ₍₂₎	—	2 ₍₁₎	0.9 ₍₆₎	—	—	—	—	—	100.0
1250	Grt _{rim}	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
	Grt _{core}	47	41.8 ₍₅₎	0.6 ₍₃₎	17.2 ₍₅₎	7.0 ₍₂₎	7.7 ₍₆₎	0.4 ₍₁₎	19.7 ₍₄₎	5.8 ₍₁₎	—	99.7
	Carb	5	—	—	—	—	6.8 ₍₃₎	0.2 ₍₀₎	36.7 ₍₆₎	2.8 ₍₁₎	53.1 ₍₄₎	46.9
	Ky	1	34.85	0.38	44.74	18.21	0.5	—	—	—	—	99.14
	Coe	2	97 ₍₁₎	—	2.0 ₍₈₎	0.7 ₍₃₎	—	—	—	—	—	99.7
1350	Grt _{rim}	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
	Grt _{core}	20	41.5 ₍₂₎	0.6 ₍₂₎	17.7 ₍₂₎	7.1 ₍₁₎	7.3 ₍₁₎	0.4 ₍₁₎	20.0 ₍₂₎	5.8 ₍₃₎	—	99.9
	Fl _q	7	15 ₍₅₎	—	5 ₍₂₎	2 ₍₁₎	5 ₍₁₎	0.3 ₍₀₎	18 ₍₂₎	18 ₍₃₎	37 ₍₃₎	63.0
1450	Grt _{rim}	4	41.8 ₍₃₎	—	17.6 ₍₁₎	7.5 ₍₁₎	7.3 ₍₁₎	0.4 ₍₀₎	20.6 ₍₁₎	4.4 ₍₂₎	—	99.5
	Grt _{core}	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
	Fl _q	8	15 ₍₃₎	—	4.9 ₍₈₎	2.1 ₍₆₎	6.0 ₍₆₎	0.3 ₍₀₎	16 ₍₂₎	18 ₍₃₎	38 ₍₃₎	62.0
1550	Grt _{rim}	11	41.6 ₍₃₎	—	18.1 ₍₁₎	7.3 ₍₂₎	6.9 ₍₄₎	0.3 ₍₀₎	20.9 ₍₃₎	4.3 ₍₂₎	—	99.5
	Grt _{core}	29	41.3 ₍₂₎	0.3 ₍₁₎	17.7 ₍₃₎	7.4 ₍₂₎	7.1 ₍₂₎	0.4 ₍₁₎	20.0 ₍₃₎	5.6 ₍₅₎	—	99.5
	Fl _q	5	11 ₍₂₎	—	2.3 ₍₉₎	0.8 ₍₄₎	6.3 ₍₇₎	0.3 ₍₀₎	13 ₍₁₎	21 ₍₂₎	40 ₍₂₎	60.0

мас. % Cr₂O₃ (или 0.42 ф. ед.). 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 °C в системе $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ получены агрегаты частично 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. На стенках флюидных полостей и в межзерновом пространстве установлено наличие микродендритов силикатов и карбонатов (см. рис. 3, в—д). Гранаты, полученные в эксперименте, зональны, при этом их центральные части имеют состав, соответствующий исходному, а в краевых частях концентрации CaO снижаются до 3.9—4.4 мас. %, тогда как содержания MgO повышаются до 20.9 мас. %. 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) (см. доп. материалы, fig. 5s). Согласно данным КР-спектроскопии, фазовый состав флюидных включений представлен CO₂, SiO₂, карбонатом и графитом (см. доп. материалы, fig. 6s). Отмечено, что закалочные фазы имеют высокие валовые содержания кальция (до 21 мас. % CaO) и карбонатного компонента (77—84 мас. % в пересчете на CaMg(CO₃)₂). Содержание SiO₂ изменяется в интервале 11—15 мас. %.

Фазы элементарного углерода, полученные в системах $\text{Grt}_{\text{Ec}}\text{—CO}_2\text{—C}$ и $\text{Grt}_{\text{Ec}}\text{—CO}_2\text{—C}$. Со- поставление полученных данных в системах с лерцолитовым и эклогитовым гранатом продемонстрировало, что различия в поведении фаз элементарного углерода отсутствуют. Закономерности роста алмаза в зависимости от температуры и длительности экспериментов приведены в табл. 5. В результате деталь-

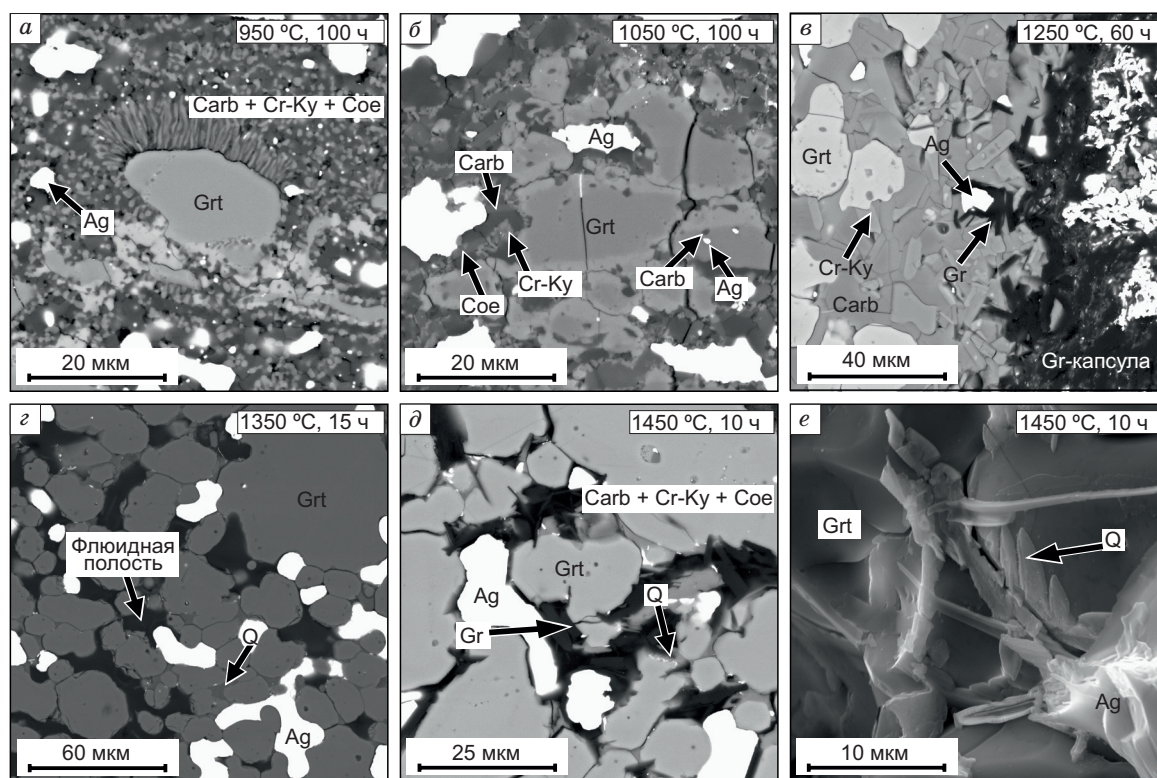


Рис. 3. РЭМ-фотографии приполированных фрагментов (а–г, BSE-режим) и поверхностей сколов (д, е, SE-режим) образцов, полученных в системе $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ в диапазоне температур 950—1550 °C.

а — субпараллельные агрегаты карбоната, кианита и коэзита вокруг кристаллов граната; б — зональные кристаллы граната в кианит-коэзит-карбонатном матриксе; в — поликристаллический агрегат граната с хорошо различимыми флюидными полостями; г — кристаллы метастабильного графита и закалочных фаз в гранатовом матриксе; д — дендриты закалочных фаз на гранате; е — идиоморфный кристалл граната.

ного изучения граней {100} и {111} затравочных кристаллов алмаза выявлено, что образование выросшего слоя происходило только в диапазоне 1250—1550 °C, а при более низких температурах не отмечено ни роста, ни растворения. Нуклеация алмаза в исследованном PT -интервале не зафиксирована. Во всех экспериментах установлено образование кристаллов метастабильного графита на границе образцов и графитовых капсул. Размер кристаллов графита увеличивается при повышении температуры от 2—5 мкм (950—1150 °C) до 10—15 мкм (1250 °C) и 20—30 мкм (1350—1550 °C) (см. рис. 3, в, д).

При 1250 °C на гранях {111} затравок 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 алма-

Таблица 5. Результаты экспериментов в системах гранат— CO_2 —C, $P = 6.3$ ГПа

T, °C	t, ч	Рост алмаза на затравочных кристаллах	Толщина выросшего слоя алмаза, мкм	
			{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

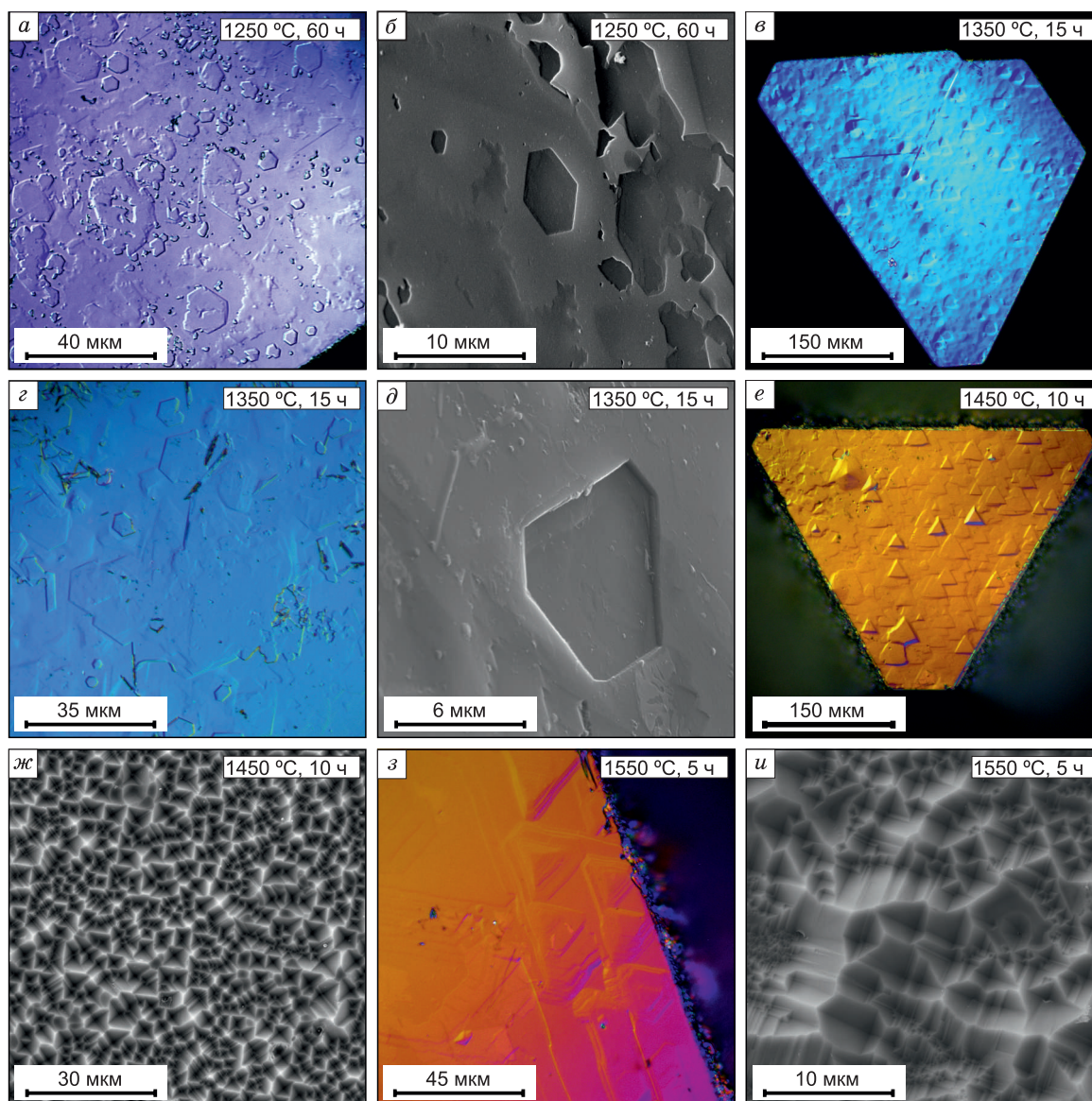


Рис. 4. Оптические микрофотографии (DIC-режим) (*а, в, з, е, ж*) и РЭМ-фотографии (SE-режим) (*б, д, ж, и*) граней затравочных кристаллов алмаза после экспериментов в системах $\text{Grt}_{\text{Ec}}\text{—CO}_2\text{—C}$ (*а, б, з, д, е, и*) и $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ (*в, ж, з*).

а, б, з, д — углубления, оставшиеся на гранях {111} после растворения кристаллов графита; *в, е, з* — треугольные вицинали на гранях {111}; *ж, и* — рельеф, сформированный октаэдрическими вершинниками на гранях {100}.

за установлены углубления в форме шестиугольников и ровных протяженных линий (рис. 4, *а, б*). Подобное взаимоотношение может быть проинтерпретировано как следствие блокировки участков граней алмаза при его совместном росте с метастабильным графитом. Толщина наростшего слоя алмаза составляет порядка 1 мкм на гранях {111} и 2 мкм на гранях {100} (см. табл. 5). В температурном диапазоне 1350—1550 °C на гранях октаэдра зафиксировано образование треугольных вициналей, параллельных контурам {111}. Комбинация этих вициналей ведет к полицентрическому строению граней октаэдра (см. рис. 4, *в, е, з*). На гранях куба кристаллов алмаза обнаружен грубый рельеф, сформированный тетрагональными пирамидами (октаэдрическими вершинниками), являющийся результатом регенерации по схеме $\{100\} \rightarrow \{111\}$ (см. рис. 4, *ж, и*). 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 —

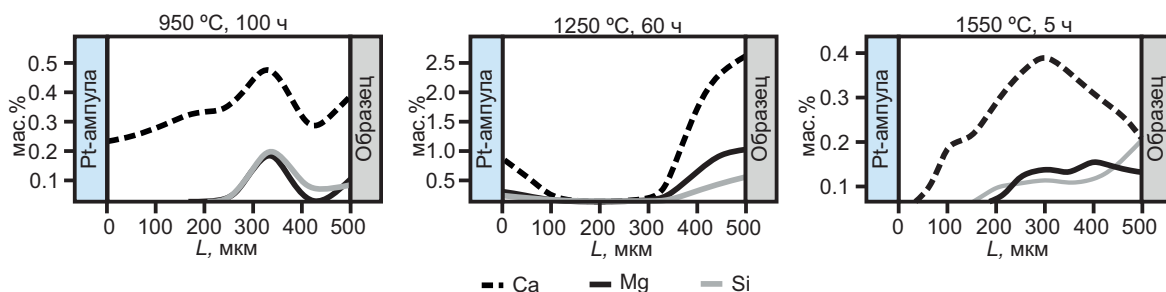


Рис. 5. Представительные профили распределения кальция, магния и кремния в стенках графитовых ампул после экспериментов согласно данным энергодисперсионной спектроскопии.

ориентированное, с гранями пинакоида графита {0001}, параллельными граням {111} алмаза (см. рис. 4, з, д). Толщина наростшего слоя алмаза 1—2 мкм на гранях {111} и 2—4 мкм на гранях {100} (см. табл. 5). Присутствие вициналей на гранях {111} и октаэдрических вершинников на гранях {100} затравочных кристаллов алмаза свидетельствует о стабильности октаэдрической формы роста в изученных системах при *PT*-параметрах экспериментов.

Результаты исследования материала графитовых капсул после экспериментов. Учитывая ряд методических сложностей при постановке петрологических экспериментов в силикатно-флюидных системах, проведено детальное исследование примененных в настоящей работе графитовых капсул. Для этого фрагменты приполированных капсул до и после экспериментов изучены методами рентгено-спектрального анализа и растровой электронной микроскопии. В образце 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 образование карбонатных и силикатных фаз в графитовой матрице.

Перекристаллизация графита зафиксирована на границе с образцом, размер образующихся кристаллов метастабильного графита составляет от 5 до 30 мкм (см. рис. 3, в, д). Карбонатные и силикатные фазы формируют в стенках графитовых капсул субмикронные кристаллы (здесь и далее инфильтрованные фазы). Распределение карбонатов и силикатов в графите является неоднородным, как показано на элементных картах (см. доп. материалы, fig. 7s, 8s). При этом наибольшие содержания новообразованных фаз установлены в слое графита толщиной ~100 мкм непосредственно на контакте с образцом, наименьшие — в центральных частях стенок капсул (рис. 5). При температуре 950 °C и длительности 100 ч максимальное содержание новообразованных фаз в графите достигает 1.4 мас. %. При 1250 °C и 60 ч это значение составляет 10 мас. %, а при 1550 °C и 5 ч — порядка 1 мас. % (см. рис. 5). Таким образом, интенсивность инфильтрации увеличивается как при повышении температуры, так и при увеличении длительности экспериментов.

Следует подчеркнуть, что валовой 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 1.0 ($X_{Ca} = Ca/(Ca + Mg + Fe)$ 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 мас. % $MgO + CaO + FeO$ от общей суммы оксидов. Доля SiO_2 изменяется от 0 до 42 мас. %, доля Al_2O_3 — от 0 до 30 мас. %. Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что CO_2 -флюид с растворенными компонентами способен к инфильтрации в графит капсул при *PT*-параметрах экспериментов. Интенсивность данного процесса проявляет прямую зависимость как от температуры, так и от длительности экспериментов.

ДИСКУССИЯ

Реконструкция взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с CO_2 -флюидом. На основании полученных экспериментальных данных проведена реконструкция процессов взаимодействия гранатов мантийных парагенезисов с CO_2 -флюидом. Увеличение размерности и сформировавшаяся в процессе экспериментов зональность кристаллов граната однозначно свидетельствуют о перекристаллизации гранатов во флюиде. Относительную интенсивность перекристаллизации можно оценить путем площадного анализа различных зон полученных кристаллов и представить как отношение площади внешней зоны кристаллов гранатов (в сечении) к общей площади сечения. Для интервала температур 950—1250 °C данное значение составляет 20—40 %, а для 1350—1550 °C — 60—80 %.

Полученные данные свидетельствуют, что взаимодействие гранат—CO₂ может происходить по двум схемам:



где Grt_r — перекристаллизованный гранат.

Схема (1) описывает карбонатизацию граната в CO₂-флюиде в диапазоне температур 950—1250 °С, которая приводит к формированию магнезиального карбоната, кианита и коэсита. В перекристаллизованном гранате при этом возрастает содержание кальция относительно исходного. Образцы после экспериментов состоят из 55 об. % граната и 45 об. % агрегата новообразованных фаз. По схеме (2), реализующейся в интервале 1350—1550 °С, взаимодействие гранатов и CO₂-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).

В настоящем исследовании продемонстрировано, что гранаты мантийных парагенезисов частично растворяются и перекристаллизовываются в CO₂-флюиде во всем исследованном диапазоне температур, при этом перераспределение компонентов между гранатом и флюидом установлено и для экспериментов, в которых не зафиксирована карбонатизация (1350—1550 °С). Таким образом, экспериментально установлено, что даже безводный углекислый флюид может вызывать интенсивную перекристаллизацию и метасоматоз мантийных гранатов. Это явление необходимо учитывать при изучении перидотитов, гранаты которых, как считалось, не способны взаимодействовать с CO₂ из-за большого количества оливина в системе и невозможности карбонатизации граната [Knoche et al., 1999].

Особенности составов полученных фаз. В настоящее время в числе прочих разновидностей мантийного метасоматоза выделяют «скрытый», сопряженный с изменением изотопного или элементного состава существующих минералов [Dawson, 1984; O'Reilly, Griffin, 2013]. Выявленные в настоящем исследовании изменения составов мантийных гранатов при их взаимодействии с CO₂ могут быть рассмотрены как индикаторы скрытого метасоматоза с участием углекислого флюида и использоваться для его идентификации.

Перекристаллизованные гранаты. В системе Grt_{Ec}—CO₂—C составы перекристаллизованных гранатов образуют два хорошо различимых тренда, связанных с уменьшением содержания магния в интервале 950—1250 °С и его увеличением в интервале 1350—1550 °С (рис. 6, а). В диапазоне 950—1250 °С в перекристаллизованных гранатах установлено уменьшение доли пиропового компонента от 64.8 в исходном до 56.8—59.6 мол. %. При этом содержание алмандинового минала увеличивается от

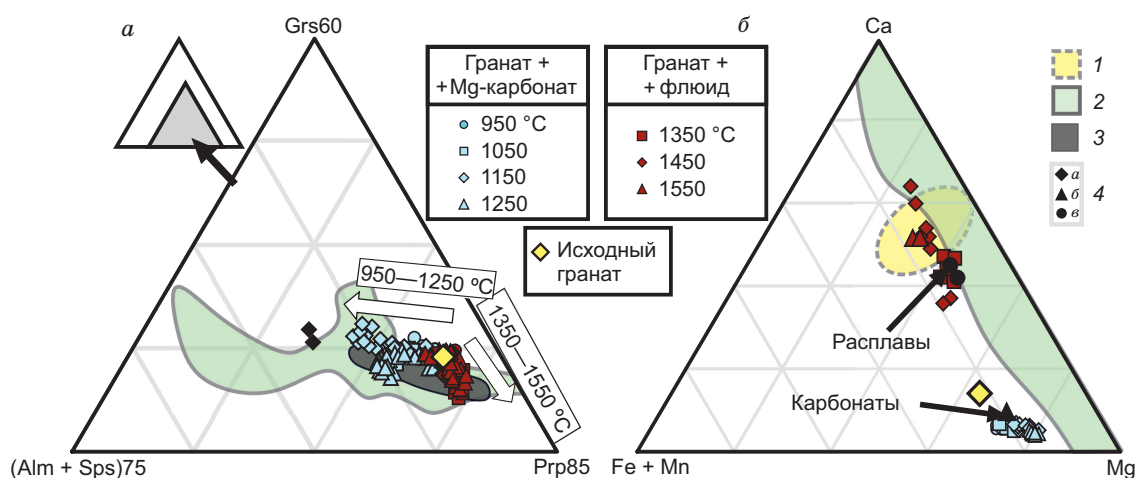


Рис. 6. Составы сосуществующих гранатов (а), карбонатов и закаленной части флюида (б), полученных в экспериментах в системе Grt_{Ec}—CO₂—С при $P = 6.3$ ГПа в диапазоне температур 950—1550 °С, а также состав исходного граната.

1 — магнезиальные карбонаты [Woodley, Kempe, 1989]; 2 — включения в алмазах [Izraeli et al., 2004]; 3 — гранаты эклогитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов [Sobolev et al., 2016]; 4 — гранаты (а), карбонаты (б) и карбонатно-силикатные расплавы (в) из карбонатизированных эклогитов для $P = 4.1$ —7.0 ГПа, $T = 1075$ —1125 °С [Dasgupta et al., 2004]. Здесь и далее: Alm — алмандин, Sps — спессартин, Grs — гроссуляр, Prp — пироп.



Рис. 7. Составы сосуществующих гранатов (а), карбонатных фаз и закаленной части флюида (б), полученных в экспериментах в системе $\text{Gr}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2$ при давлении 6.3 ГПа в диапазоне температур 950—1550 °С, а также состав исходного граната.

1 — магнезиальные карбонаты [Woodley, Kempe, 1989]; 2 — включения в алмазах [Izraeli et al., 2004]; 3 — гранаты и карбонаты из доломитсодержащих перидотитов [Sapienza et al., 2009]; 4 — гранаты лерцолитового парагенезиса из поликристаллических алмазных агрегатов [Sobolev et al., 2016]; 5 — мультифазные включения в минералах перидотитов [Kotková et al., 2021]; 6 — гранаты, карбонаты и карбонатно-силикатные расплавы из карбонатизированных перидотитов для $P = 6-7$ ГПа, $T = 1350-1600$ °С [Brey et al., 2008]; 7 — гранаты (а), карбонаты (б) и карбонатно-силикатные расплавы (в), сосуществующие с графитом или алмазом в перидотитовой ассоциации, $P = 6-7$ ГПа, $T = 1150-1600$ °С [Stagno, Frost, 2010]. Uv — уваровит, Knr — кноррингит.

20.3 до 24.1—28.6 мол. % и гроссулярового — от 14.2 до 14.8—15.3 мол. %. В интервале 1350—1550 °С в перекристаллизованных гранатах содержание гроссулярового компонента уменьшается до 8.9—10.2 мол. %, а доля пиропового возрастает до 67.4—70.4 мол. %.

Тренды изменения составов перекристаллизованных гранатов из экспериментов в системе $\text{Gr}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2-\text{C}$ в диапазонах 950—1250 и 1350—1550 °С противоположны друг другу. В температурном интервале 950—1250 °С в перекристаллизованных гранатах доля магнезиального компонента (пироп + кноррингит) уменьшается до 52—68 мол. % относительно 70.4 мол. % в исходном. Содержание гроссулярового минерала увеличивается от 14.5 до 15.1—29.2 мол. %. В интервале 1350—1550 °С, напротив, содержание гроссулярового компонента в гранатах уменьшается до 10—11.3 мол. %, а доля магнезиального увеличивается до 73.8—74.8 мол. % (рис. 7, а).

Различия в трендах изменений составов перекристаллизованных гранатов для систем $\text{Gr}_{\text{Ec}}-\text{CO}_2-\text{C}$ и $\text{Gr}_{\text{Lz}}-\text{CO}_2-\text{C}$ 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 °С 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 °С 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 CO_2 .

Новообразованные карбонаты и флюид. Во всех экспериментах зафиксирована инфильтрация флюида через стенки графитовых капсул. Так как графит капсул является поликристаллическим агрегатом, он играет роль своеобразной флюидной ловушки, что позволяет определить состав растворенных во флюиде веществ путем анализа фаз, образовавшихся в графитовых капсулах. Следует отметить, что по пропорциям двухвалентных катионов инфильтрованные фазы в графите существенно отличаются от фаз внутри графитовых капсул высокими концентрациями кальция (рис. 8, а). 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 обнару-

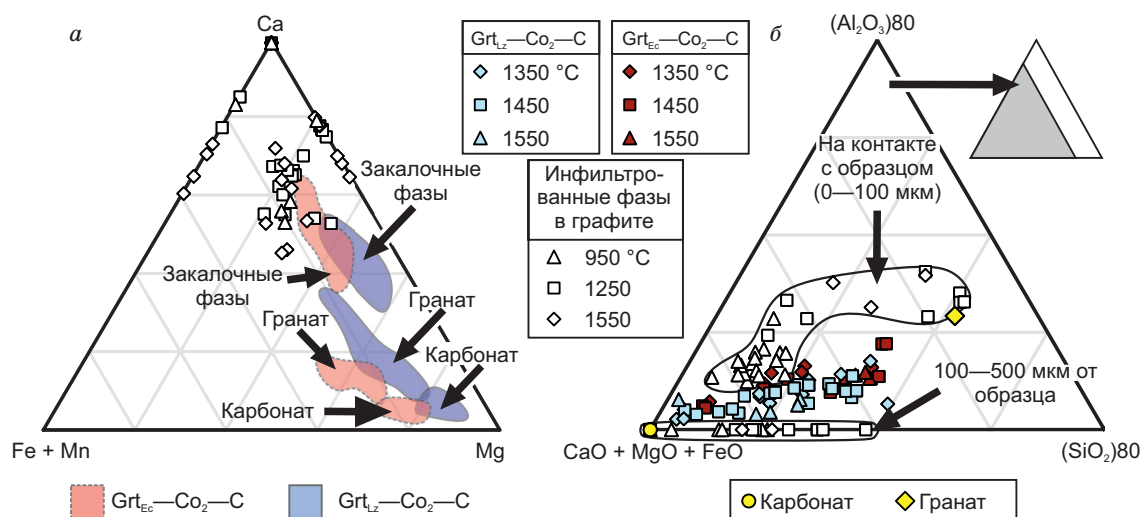


Рис. 8. Тройная диаграмма составов:

a — новообразованных фаз в графитовых капсулах, а также полученных в экспериментах гранатов, карбонатов и закалочных фаз (мол. %); *б* — новообразованных фаз в графитовых капсулах и закалочных фаз (без учета CO_2 , мас. %).

жения) (см. рис. 8, *б*). Явление инфильтрации компонентов системы через графит установлено ранее в [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_2 и щелочей.

Карбонаты и силикаты дендритной морфологии, интерпретированные как продукт закалки флюида (закалочные фазы) из экспериментов в диапазоне температур 1350–1550 °C в обеих изученных системах, характеризуются высокими концентрациями кальция, $X_{\text{Ca}} = 0.35\text{--}0.65$ (рис. 8, *a*). При этом содержания алюминия и кремния варьируют в широких пределах. Составы закалочных фаз на тройной диаграмме $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{FeO})\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ образуют хорошо различимый тренд, располагающийся от соотношения компонентов, соответствующего карбонату до характерного для граната (см. рис. 8, *б*). При растворении граната во флюиде валовой состав закалочных фаз должен отвечать гранатовому (за вычетом CO_2). Отсутствие такого соответствия объясняется в первую очередь сложностью анализа крайне мелких, неравномерно распределенных в образце дендритных фаз, часть которых могла быть утрачена в процессе пробоподготовки. Также с учетом отличия составов закалочных фаз от новообразованных в графите нельзя исключать влияния избирательной миграции части компонентов. Образующиеся в температурном интервале 950–1250 °C карбонаты отвечают по своему составу маложелезистому кальцийсодержащему магнезиту. X_{Mg} ожидаемо выше для системы $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{--CO}_2\text{--C}$, однако содержания кальция в карбонатах одинаковы для обеих изученных систем (см. рис. 6, *б*; 7, *б*; 8, *a*). На основании установленных особенностей состава полученных фаз можно заключить, что в процессе экспериментов двухвалентные катионы (Ca, Mg, Fe) претерпевали перераспределение между гранатом, карбонатом и флюидом в диапазоне температур 950–1250 °C или между гранатом и флюидом в температурном интервале 1350–1550 °C. Вне зависимости от температуры кальций предпочтительно перераспределяется в углекислый флюид. В диапазоне 950–1250 °C магний концентрируется в карбонате, а в интервале 1350–1550 °C (выше температуры карбонатизации), когда карбонат исчезает из ассоциации, в гранате. Различие в составе закалочных фаз в образце и новообразованных фаз в графитовой капсуле может объясняться различной инфильтрационной способностью компонентов в матрице поликристаллического графита.

Проведенное экспериментальное моделирование подтверждает уже существующие представления о том, что при *PT*-параметрах мантии Земли типичные для мантийных ассоциаций гранаты не являются инертными по отношению к CO_2 -флюиду (см. доп. материалы, fig. 9s). С учетом особенностей фаз, полученных при взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с CO_2 , можно предположить значительную роль граната в перераспределении двухвалентных катионов и контроле состава образующихся карбонатно-силикатных расплавов в системах эклогит– CO_2 и перидотит– CO_2 , что хорошо согласуется с данными экспериментального моделирования карбонатизированных эклогитов и перидотитов [Dasgupta et al., 2004; Brey et al., 2008; Stagno, Frost, 2010], а именно близостью составов синтезирован-

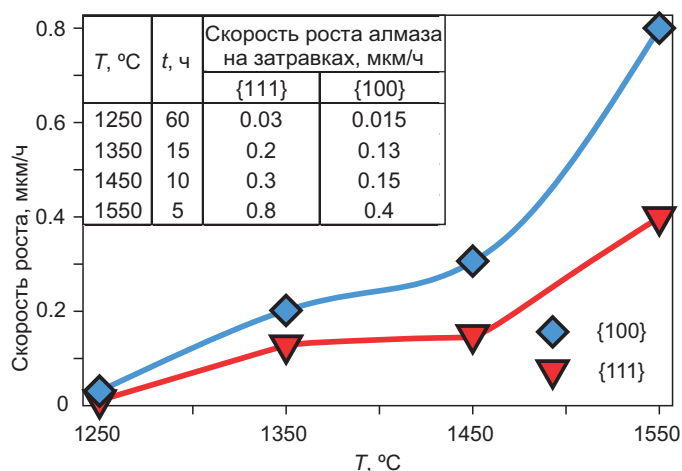
Рис. 9. Зависимость влияния температуры на скорость роста алмаза на затравочных кристаллах в системах $\text{Grt}_{\text{Ec}}\text{—CO}_2\text{—C}$ и $\text{Grt}_{\text{Lz}}\text{—CO}_2\text{—C}$ при давлении 6.3 ГПа.

ных гранатов, карбонатов и закалочных фаз (расплавов). Широкие вариации состава гранатов из проведенных экспериментов и подобие полученных фаз гранатам и карбонатам из некоторых перидотитовых [Izraeli et al., 2004; Sapientza 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. Соответствие упомянутых фаз включениям в алмазах указывает на возможное участие CO_2 в процессах алмазообразования (см. рис. 6, 7). Также необходимо отметить потенциальную роль граната в формировании карбонатитовых расплавов, о чем свидетельствует соответствие составов закалочных фаз из экспериментов составам магнезиальных карбонатитов (см. рис. 6, б; 7, б) [Woodley, Kempe, 1986].

Соответствие упомянутых фаз включениям в алмазах указывает на возможное участие CO_2 в процессах алмазообразования (см. рис. 6, 7). Также необходимо отметить потенциальную роль граната в формировании карбонатитовых расплавов, о чем свидетельствует соответствие составов закалочных фаз из экспериментов составам магнезиальных карбонатитов (см. рис. 6, б; 7, б) [Woodley, Kempe, 1986].

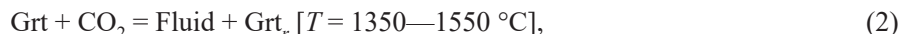
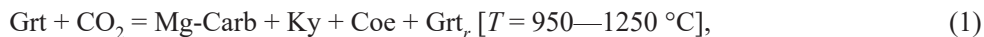
Рост алмаза и кристаллизация метастабильного графита в системах гранат- $\text{CO}_2\text{—C}$. Рост алмаза в исходно безводных системах с CO_2 -флюидом экспериментально изучен ранее в работах [Пальянов и др., 2000, 2010; Yamaoka et al., 2002] в диапазоне давлений 5.7—7.7 ГПа и температур 1300—2000 °С. При этом наиболее ранние исследования были направлены на установление принципиальной возможности кристаллизации алмаза в системе $\text{CO}_2\text{—C}$ 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 таким образом поддерживать стабильность состава флюида. Скорости роста алмаза на затравочных кристаллах, зафиксированные в [Пальянов и др., 2010], составили от 0.25 до 9.30 мкм/ч для граней {100} и от 1 до 4.7 мкм/ч для граней {111}. В нашей работе показано, что максимальная скорость роста алмаза на затравочных кристаллах в системе гранат- $\text{CO}_2\text{—C}$ составляет 0.03 мкм/ч при 1250 °С, а с повышением температуры увеличивается и достигает 0.8 мкм/ч при 1550 °С (рис. 9), что существенно ниже, чем для системы $\text{CO}_2\text{—C}$ при равном давлении. С учетом частичного растворения и перекристаллизации гранатов в исследованных системах можно предположить, что разница в скоростях роста алмаза на затравочных кристаллах в системах $\text{CO}_2\text{—C}$ и гранат- $\text{CO}_2\text{—C}$ связана с ингибирующим влиянием растворенного во флюиде карбонатно-силикатного вещества. Подобная закономерность была установлена ранее для системы $\text{H}_2\text{O—C}$ по сравнению с системами $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—C}$ и $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—C}$ [Sokol, Pal'yanov, 2008]; также ингибирующая роль силикатного вещества для роста и нуклеации алмаза была описана в работе [Шацкий и др., 2002] в системах щелочной карбонат—углерод—силикат. При этом изученные в настоящем исследовании системы соответствуют средам силикат—карбонат— CO_2 и более адекватно моделируют природные. Следовательно, полученные в экспериментах значения скоростей роста алмаза в большей степени соответствуют природе.

Графитовые капсулы. В настоящем исследовании продемонстрировано, что графитовые капсулы, применяемые при постановке петрологических экспериментов, не являются непроницаемыми по отношению к безводному CO_2 -флюиду в изученном диапазоне P - T -параметров. Установлены как частичная перекристаллизация графита капсул, так и инфильтрация флюида с растворенным карбонатно-силикатным веществом в графит. При отсутствии внешних герметичных платиновых ампул это может привести к неконтролируемой потере системой флюида и растворенных в нем компонентов, особенно в длительных высокотемпературных экспериментах. Кроме того, экспериментально продемонстрировано, что катионный состав инфильтрованных фаз в графите изменяется по мере удаления от образца. Подобная закономерность уже была описана в [Пальянов и др., 2015] и может быть объяснена различной растворимостью компонентов во флюиде, а также различным временем существования инфильтрационного канала. Таким образом, следует отметить, что и для методик, комбинирующих внешнюю герметичную ампулу из инертного металла с внутренней графитовой капсулой, необходимо учитывать эффект избирательной инфильтрации компонентов.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное моделирование взаимодействия гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с CO_2 -флюидом при PT -параметрах верхней мантии с применением буферированной ячейки высокого давления, предотвращающей диффузию водорода в образец. Установлено, что взаимодействие осуществляется по двум схемам:



Экспериментально продемонстрировано, что гранаты мантийных парагенезисов частично растворяются, перекристаллизуются и карбонатизируются в CO_2 -флюиде. При взаимодействии по схеме (1) гранаты подвергаются частичной карбонатизации с образованием магнезиального карбоната, кианита и коэсита, а в перекристаллизованных гранатах уменьшается содержание пиропового компонента относительно исходного. Взаимодействие гранат— CO_2 по схеме (2) не приводит к карбонатизации, при этом в перекристаллизованных гранатах снижается доляgrossулярового компонента, а флюидная фаза обогащается кальцием.

Установлено, что индикаторными признаками гранатов, подвергшихся метасоматозу с участием углекислого флюида, являются их зональность с пониженными содержаниями grossулярового или магнезиального (пироп + кноррингит) компонентов в периферических частях кристаллов относительно центральных, а также характерные включения карбонатов, кианита, коэсита и CO_2 . Обнаружение подобных особенностей у гранатов мантийных пород может быть проинтерпретировано как следствие взаимодействия этих пород с CO_2 .

Зафиксировано, что в системе гранат— CO_2 —углерод при давлении 6.3 ГПа кристаллизация метастабильного графита осуществляется во всем исследованном диапазоне температур (950—1550 $^\circ\text{C}$), а рост алмаза на затравочных кристаллах — в диапазоне 1250—1550 $^\circ\text{C}$. Устойчивой формой роста алмаза является октаэдр, при этом скорости роста ниже, чем в системе CO_2 —C.

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. Методика, включающая использование герметичной платиновой ампулы с внутренней графитовой капсулой, позволяет минимизировать неконтролируемые потери вещества в экспериментах и представляется оптимальной для изучения систем с CO_2 -флюидом.

Авторы статьи выражают благодарность В.С. Шацкому за предоставленные образцы, а также Ю.М. Борздову, А.Г. Соколу и А.Н. Круку за помощь в проведении исследований. Авторы благодарны рецензентам А.Л. Перчуку и А.Ф. Шацкому, чьи конструктивные замечания позволили значительно улучшить содержание статьи.

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

ЛИТЕРАТУРА

Баталева Ю.В., Новоселов И.Д., Крук А.Н., Фурман О.В., Реутский В.Н., Пальянов Ю.Н. Экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации, сопряженных с образованием Mg,Fe-гранатов и CO_2 -флюида при мантийных P,T -параметрах // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (5—6), с. 794—809.

Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д. Термодинамический анализ реакций CO_2 -флюида с гранатами и клинопироксенами при 3—6 ГПа // Геохимия, 2021, т. 66, № 9, с. 811—817.

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.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Пальянова Г.А., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза и графита в COH -флюиде при PT -параметрах природного алмазообразования // ДАН, 2000, т. 375, № 3, с. 384—388.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия в системе CO_2 при мантийных PT -параметрах // ДАН, 2010, т. 435, № 2, с. 240—243.

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.

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.

- Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П.** Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // ДАН, 2001, т. 378, № 6, с. 802—805.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.
- Andersen T., Neumann E.-R.** Fluid inclusions in mantle xenoliths // *Lithos*, 2001, v. 55 (1—4), p. 301—320.
- Bataleva Yu.V., Kruk A.N., Novoselov I.D., Palyanov Yu.N.** Formation of spessartine and CO₂ via rhodochrosite decarbonation along a hot subduction *P-T* path // *Minerals*, 2020a, No. 10, p. 703.
- Bataleva Yu.V., Kruk A.N., Novoselov I.D., Furman O.V., Palyanov Yu.N.** Decarbonation reactions involving ankerite and dolomite under upper mantle *P,T*-parameters: experimental modeling // *Minerals*, 2020b, No. 10, p. 715.
- 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 // *J. Geophys. Res.*, 1973, No. 78 (26), p. 5898—5901.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V., Lahaye Y.** Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa // *J. Petrol.*, 2008, v. 49 (4), p. 797—821.
- 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 Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 227 (1—2), p. 73—85.
- Dawson J.B.** Contrasting types of upper-mantle metasomatism? // *Dev. Petrol.*, 1984, v. 11 (2), p. 289—294.
- Eggler D.H.** The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O—CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—CO₂ to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite—H₂O—CO₂ system // *Am. J. Sci.*, 1978, No. 278, p. 305—343.
- 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.
- Frezzotti M.-L., Touret J.L.R.** CO₂, carbonate-rich melts, and brines in the mantle // *Geosci. Front.*, 2014, v. 5 (5), p. 697—710.
- Frezzotti M.-L., Peccerillo A., Panza G.** Carbonate metasomatism and CO₂ lithosphere–asthenosphere degassing beneath the Western Mediterranean: An integrated model arising from petrological and geophysical data // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262 (1—2), p. 108—120.
- Haggerty S.E.** Upper mantle mineralogy // *J. Geodyn.*, 1995, v. 20 (4), p. 331—364.
- 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2018, v. 224, p. 132—153.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.
- Klemd R., Van den Kerkhof A.M., Horn E.E.** High-density CO₂–N₂ inclusions in eclogite-facies metasediments of the Münchberg gneiss complex, SE Germany // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1992, v. 111 (3), p. 409—419.
- Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W.** Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1999, v. 135 (4), p. 332—339.
- 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—399, p. 106309.
- Luth R.W.** Natural versus experimental control of oxidation state: Effects on the composition and speciation of C-O-H fluids // *Am. Mineral.*, 1989, No. 74, p. 50—57.
- Luth R.W.** Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO₂ to 6 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1995, No. 122, p. 152—158.
- Luth R.W., Palyanov Yu.N., Bureau H.** Experimental petrology applied to natural diamond growth // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2022, v. 88 (1), p. 755—808.
- Mikhno A.O., Musiyachenko K.A., Shchepetova O.V., Korsakov A.V., Rashchenko S.V.** CO₂-bearing fluid inclusions associated with diamonds in zircon from the UHP Kokchetav gneisses // *J. Raman Spectrosc.*, 2017, v. 48 (11), p. 1566—1573.
- Newton R.C., Sharp W.E.** Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, No. 26, p. 239—244.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L.** Mantle metasomatism // *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*. Berlin—Heidelberg, Springer, 2013, p. 471—533.
- Pal'yanov N., Sokol A.G., Borzдов 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.

- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, 112 (S2), p. 690—700.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V.** Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Eur. J. Mineral.*, 2005, v. 17 (2), p. 207—214.
- 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 (31), p. 4459—4475.
- Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Shimizu N.** Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multi-stage metasomatism // *Geochim. Cosmochim. 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, No. 27 (5), p. 467—488.
- Plank T., Manning C.E.** Subducting carbon // *Nature*, 2019, No. 574, p. 343—352.
- Pokhilenko N.P.** Polymict breccia xenoliths: Evidence for the complex character of kimberlite formation // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 934—941.
- 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) // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2009, v. 158 (3), p. 401—420.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58 (2), p. 761—771.
- 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.
- 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.
- 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 (1), p. 355—421.
- Smith E.M., Kopylova M.G., Frezzotti M.L., Afanasiev V.P.** Fluid inclusions in Ebelyakh diamonds: Evidence of CO₂ liberation in eclogite and the effect of H₂O on diamond habit // *Lithos*, 2015, v. 216—217, p. 106—117.
- 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.
- 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.
- Sobolev V.N., Taylor L.A., Snyder G.A.** Quantifying the effects of metasomatism in mantle xenoliths: constraints from secondary chemistry and mineralogy in Udachnaya eclogites, Yakutia // *Int. Geol. Rev.*, 1999, v. 41, p. 391—416.
- Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N.** Diamond formation in the system MgO–SiO₂–H₂O–C at 7.5 GPa and 1,600 °C // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2008, v. 155 (1), p. 33—43.
- 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.*, 2015a, v. 35 (2), p. 139—147.
- Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N.** Composition of primary kimberlite magma: constraints from melting and diamond dissolution experiments // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2015b, v. 170 (3), p. 1—18.
- 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 Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 300 (1—2), p. 72—84.
- Wallace P.J.** Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2005, v. 140 (1—3), p. 217—240.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Duboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141 (1—4), p. 293—306.
- Watson E.B., Brenan J.M.** Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO₂–H₂O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 85 (4), p. 497—515.
- 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.
- Wyllie P.J.** Magmas and volatile components // *Am. Mineral.*, 1979, v. 64 (5—6), p. 469—500.
- Yamaoka S., Kumar M.D.S., Kanda H., Akashi M.** Crystallization of diamond from CO₂ fluid at high pressure and high temperature // *J. Cryst. Growth*, 2002, v. 234 (1), p. 5—8.