

УДК 549.057+549.231+549.742.112+549.112.121

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В Ca,Mg-КАРБОНАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ P, T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Ю.В. Баталева¹, О.В. Фурман^{1,2}, Ю.М. Борздов¹, Ю.Н. Пальянов¹

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

Моделирование составов, свойств и условий генерации природных агентов мантийного метасоматоза является одним из наиболее актуальных разделов экспериментальной петрологии. Особое внимание уделяется изучению C- и S-содержащих метасоматических агентов, их роли в глобальных циклах углерода и серы, а также в процессах природного алмазообразования. Экспериментальные исследования, направленные на оценку растворимости серы в карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии, проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в системах карбонат—сера ((Mg,Ca)CO₃—S) и карбонат—пирит ((Mg,Ca)CO₃—FeS₂) при 6.3 ГПа, в интервале температур 1050—1550 °C и длительностью 20—60 ч. Установлено, что основными процессами, происходящими в системе карбонат—сера, являются перекристаллизация карбоната в расплаве серы (1050—1350 °C), генерация высококальциевого карбонатного расплава с растворенной серой (от 5.0 до 6.5 мас. %) (1450—1550 °C), а также перекристаллизация графита и начальная стадия роста алмаза (1550 °C) в этом расплаве. Продемонстрировано, что взаимодействие карбонат—пирит сопровождается перекристаллизацией карбонатов и пирита (1050—1250 °C), формированием двух несмешивающихся расплавов — сульфидного с растворенным кислородом и карбонатного с растворенной серой (1.7—2.5 мас. %) (1350—1550 °C), а также образованием графита и ростом алмаза на затравочных кристаллах (1550 °C). Показано, что растворимость серы в карбонатных расплавах возрастает с температурой, что сопровождается снижением концентраций CaO (±FeO), а также повышением концентраций MgO. В результате проведенных исследований впервые определено, что расплавы щелочноземельных карбонатов способны растворять до 6.5 мас. % серы и в условиях литосферной мантии являются вероятными ее концентраторами.

Высокобарический высокотемпературный эксперимент, экспериментальное моделирование, карбонатный расплав, сульфидный расплав, растворимость серы, мантийный метасоматоз

EXPERIMENTAL STUDY OF SULFUR SOLUBILITY IN Ca–Mg CARBONATE MELT UNDER P–T PARAMETERS OF LITHOSPHERIC MANTLE

Yu.V. Bataleva, O.V. Furman, Yu.M. Borzdov, Yu.N. Palyanov

Modeling the compositions, properties, and conditions of generation of natural agents of mantle metasomatism is one of the most topical subjects in experimental petrology. Particular attention is paid to the study of C- and S-bearing metasomatic agents and their role in the global carbon and sulfur cycles and in the processes of natural diamond formation. Experimental studies aimed at the estimation of sulfur solubility in carbonate melts under lithospheric mantle conditions were carried out on a multianvil high-pressure apparatus of the “split-sphere” type (BARS) in the carbonate–sulfur ((Mg,Ca)CO₃–S) and carbonate–pyrite ((Mg,Ca)CO₃–FeS₂) systems at 6.3 GPa and 1050–1550 °C for 20–60 h. It has been experimentally established that the main processes occurring in the carbonate–sulfur system are the recrystallization of carbonate in a sulfur melt (1050–1350 °C) and the generation of a high-calcium carbonate melt with dissolved sulfur (5.0–6.5 wt.%) (1450–1550 °C) as well as graphite recrystallization and the initial stage of diamond growth (1550 °C) in this melt. The work demonstrates that the carbonate–pyrite interaction is accompanied by the recrystallization of carbonates and pyrite (1050–1250 °C) and the generation of two immiscible melts (sulfide one with dissolved oxygen and carbonate one with dissolved sulfur (1.7–2.5 wt.%) (1350–1550 °C)) along with the formation of graphite and the growth of diamond on seed crystals (1550 °C). It has been found that the solubility of sulfur in carbonate melts increases with temperature, which goes together with a decrease in CaO (±FeO) concentrations and an increase in MgO concentrations. The present study has shown for the first time that melts of alkaline-earth carbonates are capable of dissolving up to 6.5 wt.% sulfur and they are probable sulfur concentrators under the conditions of the lithospheric mantle.

High-pressure high-temperature experiment, experimental modeling, carbonate melt, sulfide melt, sulfur solubility, mantle metasomatism

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное моделирование метасоматических процессов, включающее реконструкцию составов и свойств потенциальных агентов мантийного метасоматоза, а также определение условий их генерации, является одним из наиболее актуальных направлений мантийной петрологии. По современным представлениям, разнообразие агентов мантийного метасоматоза чрезвычайно широко. Они включают в себя силикатные (от основных до ультраосновных), карбонатитовые и сульфидные расплавы, флюиды состава С-О-Н (от водных до метановых и углекислых), высокоплотные флюиды-рассолы (HDF), гидросиликатные и серосодержащие флюиды [Кадик, Луканин, 1986; Wallace, Green, 1988; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Andersen, Neumann, 2001; Kamenetsky et al., 2004; Newton, Manning, 2005; Когарко, 2006; Kelley, Cottrell, 2009; Foley, 2011; Giuliani et al., 2013; O'Reilly, Griffin, 2013; Jégo, Dasgupta, 2014]. При этом многие метасоматические агенты могут проявлять свойства взаимной смесимости или несмесимости в зависимости от давления, температуры и окислительно-восстановительных условий [O'Reilly, Griffin, 2013], что может существенно усложнять теоретическую и экспериментальную реконструкцию природных метасоматических процессов. Недавнее обоснование так называемого «невидимого» или «обманчивого» метасоматоза, который сопровождается образованием новых минералов, неотличимых по составу от обычных мантийных перидотитовых фаз [O'Reilly, Griffin, 2013], определило важность проведения новых экспериментальных исследований по моделированию составов и изучению свойств эфемерных метасоматических агентов.

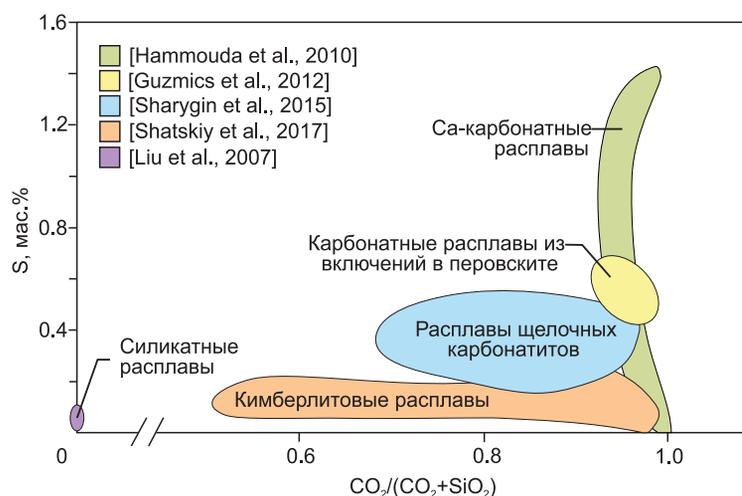
В последние годы особый интерес вызывают исследования мантийных метасоматических агентов, обогащенных серой, которые могут существенно перерабатывать мантийные породы, модифицируя их фазовый и химический составы, а также влиять на редокс-эволюцию этих пород. В частности, к таким агентам относят компоненты С-О-Н-S ± N флюида, сульфидные расплавы, а также силикатные или карбонатно-силикатные расплавы с растворенной серой [Alt et al., 1993; Griffin et al., 2004; Lorand, Grégoire, 2006; Alard et al., 2011; Evans, 2012; Jégo, Dasgupta, 2014; Giuliani et al., 2013; Zajacz, 2015; Labidi et al., 2015]. В составе агентов мантийного метасоматоза сера может присутствовать в восстановленной «сульфидной» форме (S^{2-} или S^0) и в окисленной — «сульфатной» (S^{6+}) [Alard et al., 2011; Delpech et al., 2012; Evans, Powell, 2015; Zajacz, 2015; Kitayama et al., 2017]. В отличие от других летучих элементов в мантийных процессах (Н, С, О, Cl), сера меняет свою степень окисления с S^{2-} на S^{6+} при значениях фугитивности кислорода вблизи FMQ+1 лог. ед. [Klimm et al., 2012a, b]. При этом сера проявляет радикально разное поведение в мантийных метасоматических процессах в зависимости от степени окисления.

Ценную информацию о связи валентного состояния серы с ее поведением в мантийных метасоматических процессах предоставляют теоретические и экспериментальные исследования по растворимости серы в силикатных расплавах. В частности, для аниона S^{2-} характерно присутствие в силикатных расплавах в соединениях с железом (Fe-S) или водородом (H-S), при этом его концентрация контролируется активностью Fe и величинами предельной растворимости сульфидного компонента в силикатном расплаве [Carroll, Rutherford, 1987; Clemente et al., 2004; Klimm et al., 2012b]. С другой стороны, катион S^{6+} имеет высокое сродство к кислороду и присутствует в силикатных расплавах в виде сульфатов [Helz, Wyllie, 1979; Wilke et al., 2011; Klimm et al., 2012b], а его максимальная концентрация обычно ограничена растворимостью ангидрита [Carroll, Rutherford, 1987]. В целом продемонстрировано, что растворимость S^{6+} в силикатных расплавах намного выше, чем S^{2-} [Carroll, Rutherford, 1987; Zajacz, 2015], а также установлено, что мантийные силикатные расплавы могут содержать значительно большие концентрации растворенной серы, чем включения силикатного расплава в мантийных минералах [Wallace, 2005; Wallace, Edmonds, 2011].

Несмотря на то, что в настоящее время существует достаточно большое количество данных по растворимости серы в силикатных расплавах [Carroll, Rutherford, 1987; Clemente et al., 2004; Liu et al., 2007; Klimm et al., 2012a, b; Zajacz, 2015], работы по карбонатно-силикатным расплавам являются единичными [Ryabchikov et al., 1995; Hammouda et al., 2010; Guzmics et al., 2012; Woodland et al., 2019; Chowdhury, Dasgupta, 2020; Chowdhury et al., 2021], а информация по карбонатным расплавам практически отсутствует. Анализ результатов предшествующих теоретических и экспериментальных исследований показывает, что растворимость серы в карбонатно-силикатных расплавах либо соизмерима, либо выше по сравнению с силикатными расплавами [Liu et al., 2007; Hammouda et al., 2010; Guzmics et al., 2012; Sharygin et al., 2015; Shatskiy et al., 2017; Woodland et al., 2019] и в целом обратно коррелирует с концентрациями SiO_2 , и прямо коррелирует с содержанием карбонат-иона в расплаве (рис. 1). Эти данные хорошо согласуются с информацией по концентрациям серы во включениях высокоплотного флюида в алмазах [Zedgenizov et al., 2009], относящихся к карбонатитовому тренду составов и также демонстрирующих обратную зависимость между концентрациями серы и SiO_2 . Таким образом, вероятно, что преимущественно карбонатные расплавы в мантийных условиях являются столь же (или более) вероятными концентраторами серы, как и силикатные, а экспериментальное изучение растворимости серы в

Рис. 1. Зависимость растворимости серы от доли карбонатного компонента в расплаве, по литературным данным (до 2017 г.).

карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии представляется весьма актуальным. Учитывая, что карбонатные расплавы рассматриваются в качестве алмазообразующих сред в мантии [Navon et al., 1988; Гаранин и др., 1991; Sobolev et al., 1997; Pal'yanov et al., 1999, 2005; Cartigny, 2005; Stachel, Harris, 2008; Klein-BenDavid et al., 2009; Shirey et al., 2013, 2019], а также имеющиеся данные о потенциальной роли серы и сульфидов в генезисе алмаза [Haggerty, 1986, 1999; Буланова и др., 1993; Bulanova, 1995; Литвин и др., 2002; Pal'yanov et al., 2001; Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007, 2021; Bataleva et al., 2016; Luth et al., 2022], исследования по растворимости серы в этих расплавах могут не только расширить имеющиеся представления об агентах мантийного метасоматоза и процессах глобального цикла серы, но и предоставить новую информацию об особенностях кристаллизации алмаза в природе.



МЕТОДИКА

Экспериментальные исследования, направленные на оценку растворимости серы в карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии, выполнены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2017] в системах (Mg,Ca)CO₃—S и (Mg,Ca)CO₃—FeS₂ при давлении 6.3 ГПа, в интервале температур 1050—1550 °С и длительностях 20—60 ч. В качестве исходных реагентов использовали природные магнезит и доломит (чистота > 99.5 %, Саткинское месторождение, Челябинская обл.), пирит (чистота > 99.5 %, Астафьевское месторождение, Южный Урал), а также элементарную серу (ОСЧ). Навески исходных веществ составляли 29 мг MgCO₃, 16 мг CaMg(CO₃)₂ и 8 мг S⁰ (система карбонат—сера) и 37 мг MgCO₃, 20 мг CaMg(CO₃)₂ и 10.5 мг FeS₂ (система карбонат—пирит). Пропорции исходных веществ подобраны таким образом, чтобы концентрации серы в системе составляли 15 мас. %. В результате предварительных оценок степени частичного плавления карбонатов в системах при P, T-параметрах экспериментов, и учитывая имеющиеся данные по максимальной растворимости серы в карбонатных расплавах, были выбраны данные содержания серы. Необходимым условием являлось создание избытка серы для полноценной оценки ее растворимости в карбонатном расплаве. Учитывая предшествующий опыт работы с сульфидами и серой при мантийных P и T [Palyanov et al., 2007; Dasgupta et al., 2009], в качестве материала ампул применяли графит, использование которого обеспечивало значения фугитивности кислорода в образцах, не превышающие уровень буфера ССО [Palyanov et al., 2007]. При сборке в ампулы помещали измельченные (10—20 мкм) и тщательно перемешанные исходные реагенты и устанавливали затравочные кристаллы алмаза (кубооктаэдры размером ~ 500 мкм) для получения дополнительной информации о возможности кристаллизации алмаза. Длительность экспериментов при относительно низких температурах была увеличена (при 1050 °С — 60 ч, в интервале 1150—1250 °С — 40 ч), таким образом компенсировалась низкая скорость реакций и замедленная кинетика процессов. Перед началом серии экспериментов проводились поисковые опыты по подбору оптимальных длительностей и оценки степени прохождения реакционных взаимодействий, а также интенсивности перекристаллизации минеральных фаз в экспериментах.

Фазовый и химический составы образцов определяли при помощи микрозондового анализатора Jeol JXA-8100, а также сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMU с энергодисперсионной приставкой INCA Energy-350 (детектор XMAX-80). Съемка карбонатных минеральных фаз, а также микродендритовых агрегатов карбонатов и элементарной серы осуществлялась при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 10 нА, времени счета 10 с на каждой аналитической линии и диаметре зонда из пучка электронов ~ 4—80 мкм. Оценку содержания кислорода в закаленном сульфидном (Fe-S-O) расплаве проводили методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (точность измерения ~0.3 мас. %), включая площадной анализ. Для каждого образца выполняли и усредняли не менее 30 анализов валового состава расплава. Однако из-за неравномерного распределения закаленного вюстита в расплаве было рассчитано площадное содержание закаленного вюстита и пере-

считано в массовое содержание кислорода. Исследование фазовых взаимоотношений в образцах, а также изучение микроморфологии затравочных кристаллов алмаза проведено методом сканирующей электронной микроскопии. Особенности структуры полученных карбонатов исследованы методом рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр Horiba J.Y. LabRAM HR800, оснащенный микроскопом Olympus BX41). Аналитические исследования выполнены в ИГМ СО РАН и ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты взаимодействия в системе карбонат—сера. Результаты экспериментов по взаимодействию щелочноземельный карбонат—сера приведены в табл. 1, по которой следует, что при 6.3 ГПа во всем интервале температур сера присутствует в реакционном объеме в виде расплава, что согласуется с данными [Brazhkin et al., 1999]. Экспериментально продемонстрировано, что при взаимодействии карбонат—сера в интервале температур 1050—1150 °С образуется поликристаллический агрегат доломита и магнезита, в интерстициях которого находятся обособления закаленного расплава серы (рис. 2, а). Видно, что в данных условиях происходит перекристаллизация магнезита и доломита в расплаве серы, о чем свидетельствует увеличение размерности кристаллов до 40—100 мкм (исходно 10—20 мкм), а также изменение химических составов карбонатов относительно исходных. В частности, перекристаллизованный магнезит содержит ~0.5—2.0 мас. % СаО (табл. 2), а состав доломита отклоняется от стехио-

Таблица 1. Параметры и результаты экспериментов, проведенных в системах $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—S}$ и $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—FeS}_2$ при давлении 6.3 ГПа, с использованием графитовых ампул

Система	№ эксперимента	T , °С	t , ч	Полученная фаза
$(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—S}$	87-MS	1050	60	Ms, Dol, L_S
	86-MS	1150	40	»
	82-MS	1250	40	Ms, L_S
	79-MS	1350	20	»
	78-MS	1450	20	Ms, L_c , L_S
	75-MS	1550	20	Ms, L_c , L_S Gr, DG*
$(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—FeS}_2$	87-MP	1050	60	Ms, Dol, Py
	86-MP	1150	40	»
	82-MP	1250	40	Ms, Py
	79-MP	1350	20	Ms, L_c , L_{sulf} Gr
	78-MP	1450	20	»
	75-MP	1550	20	Ms, L_c , L_{sulf} Gr, DG*

Примечание. Здесь и далее: Ms — магнезит, Dol — доломит, Gr — графит, DG* — рост алмаза, L_S — расплав серы, L_c — карбонатный расплав с растворенной серой, L_{sulf} — сульфидный расплав с растворенным кислородом.

Таблица 2. Представительные составы фаз, полученных в системе карбонат—сера $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—S}$ при 6.3 ГПа

№ эксперимента	T , °С	Фаза	Состав, мас. %					$n(\text{O})$	Формульные единицы			
			MgO	CaO	CO_2^*	S	Сумма		Mg	Ca	C	Сумма
87-MS	1050	Ms	37.0	0.4	62.6	—	100.0	3	0.99	0.01	1.00	2.00
		Dol	20.7	24.8	54.5	—	100.0	6	1.08	0.92	2.00	4.00
89-MS	1150	Ms	42.1	2.1	55.8	—	100.0	3	0.94	0.06	1.00	2.00
		Dol	19.0	24.3	56.7	—	100.0	6	1.04	0.96	2.00	4.00
82-MS	1250	Ms	43.4	5.0	51.7	—	100.0	3	0.92	0.08	1.00	2.00
79-MS	1350	Ms	45.0	5.3	49.7	—	100.0	3	0.97	0.08	0.97	2.03
78-MS	1450	Ms	45.0	4.7	50.3	—	100.0	3	0.97	0.07	0.98	2.02
		L_c	27.9	14.0	53.1	5.0	100.0	—	—	—	—	—
75-MS	1550	Ms	46.2	2.1	51.7	—	100.0	3	0.98	0.03	1.00	2.00
		L_c	28.7	12.0	52.8	6.5	100.0	—	—	—	—	—

Примечание. L_c — карбонатный расплав с растворенной серой, $n(\text{O})$ — количество атомов кислорода.

* Рассчитано из дефицита сумм.

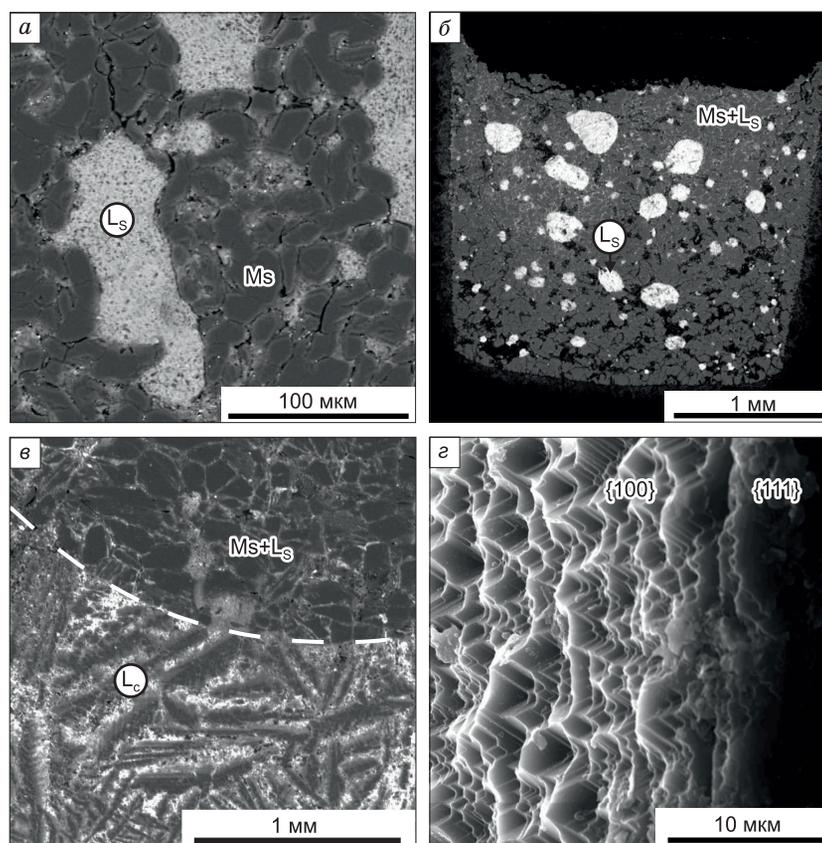


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии образцов, полученных в системе щелочноземельный карбонат—серы (6.3 ГПа, 1050—1550 °C):

a — обособления закаленного расплава серы в поликристаллическом агрегате магнезита (эксп. 86-MS, 1150 °C); *б* — поликристаллический агрегат перекристаллизованного магнезита и закаленного расплава серы (эксп. 79-MS, 1350 °C); *в* — поликристаллический агрегат ликвидусного магнезита и закаленного карбонатного расплава с растворенной серой (эксп. 75-MS, 1550 °C); *г* — выросший слой алмаза на грани {111} затравочного кристалла (эксп. 75-MS, 1550 °C). Ms — магнезит, L_S — расплав серы, L_C — карбонатный расплав с растворенной серой.

метрического с увеличением магнезиальности ($Mg_{1.08}Ca_{0.92}(CO_3)_2$). Рамановские спектры полученного магнезита характеризуются основными пиками на 185, 212, 330, 739 и 1094—1095 cm^{-1} , а доломита — на 175, 218, 302, 724 и 1098—1099 cm^{-1} (табл. 3; рис. 3, *a*).

В интервале 1250—1350 °C в системе образуется только Ca-содержащий магнезит $Mg_{0.90-0.92}Ca_{0.08-0.10}CO_3$ (см. табл. 2), сосуществующий с закаленным расплавом серы (см. рис. 2, *б*). При $T \geq 1450$ °C происходит генерация и обособление высококальциевого карбонатного расплава, содержащего растворенную серу (~5.0—6.5 мас.% S⁰, 12—14 мас. % CaO), а также кристаллизация ликвидусного Ca-магнезита ($Mg_{0.94-0.97}Ca_{0.03-0.06}CO_3$, размерность 200—400 мкм) (см. рис. 2, *в*; табл. 2). Установлено, что в интерстициях поликристаллического агрегата ликвидусного магнезита находится закаленный расплав серы. Основными рамановскими характеристиками магнезита, полученного в интервале 1250—1550 °C, являются пики на 185, 204, 323, 736 и 1094 cm^{-1} (см. табл. 3; рис. 3, *б*).

Полученный высококальциевый карбонатный расплав после закалки представлен агрегатом крупных дендритов (см. рис. 2, *в*), что позволило провести полноценные аналитические исследования химических составов отдельных закалочных фаз. Необходимо подчеркнуть, что методами энергодисперсионной и рамановской спектроскопии установлено, что сера в составе закаленного расплава присутствует в виде S⁰ (рис. 4), а не сульфата. Данный результат обусловлен тем, что при высоких давлениях и температурах при значениях f_{O_2} ниже буфера CCO, обеспечиваемых применением графитовых ампул, сульфаты кальция и магния нестабильны, они вступают в реакции с графитом с образованием карбонатов и элементарной серы, что согласуется с предшествующими экспериментальными исследованиями [Bataleva et al., 2018]. Однако нельзя исключать, что на том или ином этапе экспериментов сера в расплаве присутствовала в другой валентности, подтвердить или опровергнуть такую возможность можно

Рис. 4. КР-спектры фаз, полученных в экспериментах в системе карбонат—серы (1) и карбонат—пирит (2–4):

серы из закалочного микродендритового агрегата карбонатного расплава с растворенной серой (1, эксп. 75-MS, 1550 °С), исходный природный пирит (2), перекристаллизованный пирит (3, эксп. 87-МР, 1050 °С) и закалочный пирротин (эксп. 75-МР, 1550 °С).

расплаве с растворенной серой установлена перекристаллизация графита на контакте с графитовой ампулой, а также рост алмаза на гранях {111} и {100} затравочных кристаллов (см. рис. 2, з). Однако, учитывая установленный факт перекристаллизации графита ампулы, а также полное отсутствие графита в образцах (не на контакте с ампулой), возможность экстракции (или восстановления) углерода из щелочноземельного карбоната при взаимодействии с расплавом серы является маловероятной, а источником углерода для кристаллизации алмаза является графит ампулы.

Результаты взаимодействия в системе карбонат—пирит. Результаты взаимодействия Mg₃Ca-карбоната с пиритом приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что при 6.3 ГПа пирит является устойчивым в интервале 1050—1250 °С, а при температурах ≥ 1300 °С он инконгруэнтно плавится с образованием пирротина и расплава серы [Sharp, 1969; Boehler, 1992]. Экспериментально установлено, что при взаимодействии карбонат—пирит в интервале температур 1050—1150 °С формируется однородный поликристаллический агрегат перекристаллизованных магнезита, доломита и пирита (рис. 5, а). Основными признаками перекристаллизации этих фаз является увеличение их размерности, а также изменение химического состава (табл. 4, 5). Перекристаллизованный магнезит характеризуется вхождением примесей FeO (0.8 мас. %) и CaO (2.4—3.0 мас. %), при этом для доломита отмечены содержания FeO на уровне 0.3—0.4 мас.%, а также снижение концентраций Ca относительно стехиометрических (Ca# 0.47—0.48, см. табл. 4). Определено, что КР-спектры полученного магнезита характеризуются основными пиками на 204, 212, 322, 329, 736—739 и 1094—1095 см⁻¹, а доломита — на 175, 302, 724 и 1098 см⁻¹ (табл. 6). При температуре 1250 °С в системе установлено формирование единого карбоната — обогащенного Ca-магнезита (6.5 мас.% CaO и 0.8 мас.% FeO), а также перекристаллизация пирита (см. табл. 4, 5; рис. 5, б).

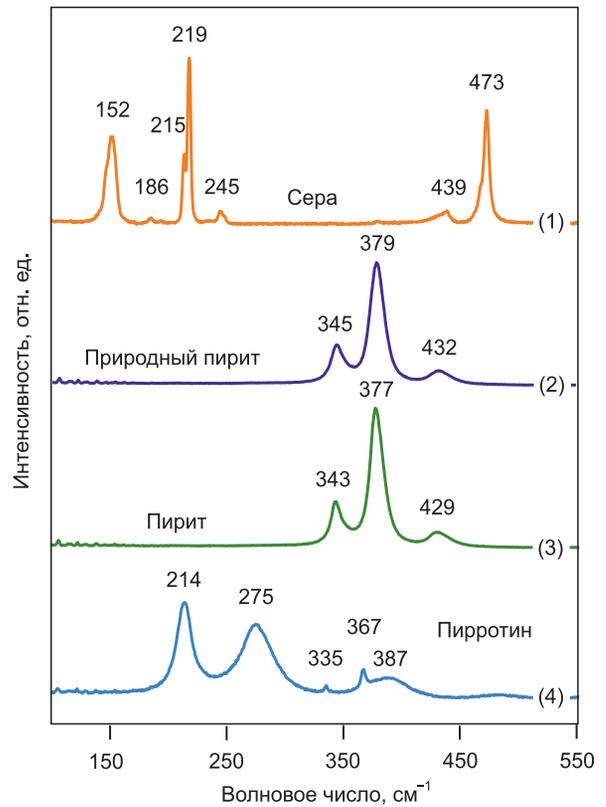


Таблица 4.

Средние составы карбонатных фаз, полученных в системе карбонат—пирит ((Mg,Ca)CO₃—FeS₂) при 6.3 ГПа

№ эксперимента	T, °С	Фаза	N _A	Состав, мас. %						n(O)	Формульные единицы				
				FeO	MgO	CaO	CO ₂ *	S	Сумма		Fe	Mg	Ca	C	Σ _{кат}
87-МР	1050	Ms	8	0.8 ₍₂₎	41 ₍₁₎	2.4 ₍₉₎	55 ₍₂₎	—	100.0	3	0.01 ₍₀₎	0.96 ₍₃₎	0.04 ₍₂₎	1.00 ₍₀₎	2.00
		Dol	8	0.3 ₍₂₎	20.2 ₍₁₎	26.2 ₍₂₎	53.4 ₍₃₎	—	100.0	6	0.01 ₍₁₎	1.04 ₍₁₎	0.96 ₍₁₎	2.00 ₍₀₎	4.00
86-МР	1150	Ms	10	0.8 ₍₁₎	41 ₍₂₎	3 ₍₂₎	54 ₍₁₎	—	100.0	3	0.01 ₍₀₎	0.86 ₍₃₎	0.06 ₍₄₎	1.04 ₍₁₎	1.96
		Dol	10	0.4 ₍₀₎	21.1 ₍₂₎	28.8 ₍₁₎	49.7 ₍₁₎	—	100.0	6	0.01 ₍₀₎	0.96 ₍₁₎	0.94 ₍₀₎	2.05 ₍₀₎	3.96
82-МР	1250	Ms	10	0.8 ₍₃₎	39.7 ₍₄₎	6.5 ₍₄₎	53.1 ₍₃₎	—	100.0	3	0.01 ₍₀₎	0.85 ₍₁₎	0.10 ₍₁₎	1.02 ₍₀₎	1.98
79-МР	1350	Ms	9	0.6 ₍₃₎	41.5 ₍₆₎	5.4 ₍₀₎	52.6 ₍₉₎	—	100.0	3	0.01 ₍₀₎	0.88 ₍₂₎	0.08 ₍₀₎	1.02 ₍₁₎	1.98
		L _c	20	3.5 ₍₅₎	16.9 ₍₇₎	30.9 ₍₈₎	47.1 ₍₄₎	1.6 ₍₈₎	100.0	—	—	—	—	—	
78-МР	1450	Ms	7	0.5 ₍₀₎	42.4 ₍₂₎	3.2 ₍₀₎	53.8 ₍₂₎	—	100.0	3	0.01 ₍₀₎	0.89 ₍₁₎	0.05 ₍₀₎	1.03 ₍₀₎	1.97
		L _c	22	3.8 ₍₈₎	16.5 ₍₉₎	31.4 ₍₈₎	46.6 ₍₉₎	1.7 ₍₂₎	100.0	—	—	—	—	—	
75-МР	1550	Ms	7	0.4 ₍₀₎	43.9 ₍₄₎	2.0 ₍₃₎	53.7 ₍₄₎	—	100.0	3	—	0.92 ₍₁₎	0.03 ₍₀₎	1.02 ₍₁₎	1.98
		L _c	24	1.2 ₍₂₎	28.0 ₍₈₎	15.8 ₍₂₎	52.5 ₍₆₎	2.5 ₍₀₎	100.0	—	—	—	—	—	

Примечание. N_A — число анализов для расчета средних значений.

* Рассчитано из дефицита сумм; в круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака.

Таблица 5.

**Средние составы сульфидных фаз,
полученных в системе карбонат—пирит ((Mg,Ca)CO₃—FeS₂) при 6.3 ГПа**

№ эксперимента	T, °C	Фаза	N _A	Состав, мас. %				Формульные единицы	
				Fe	S	O	Сумма	Fe	S
87-МР	1050	Py	9	46.3 ₍₂₎	53.1 ₍₂₎	—	99.4	0.99 ₍₁₎	2
86-МР	1150	»	8	46.2 ₍₃₎	53.8 ₍₃₎	—	100.0	0.98 ₍₁₎	2
82-МР	1250	»	8	46.8 ₍₁₎	53.1 ₍₁₎	—	99.9	1.0 ₍₀₎	2
79-МР	1350	L _{sulf}	18	47.4 ₍₂₎	47 ₍₁₎	5.1 ₍₄₎	99.6	—	—
78-МР	1450	»	18	51.9 ₍₂₎	42.0 ₍₂₎	5.5 ₍₅₎	99.5	—	—
75-МР	1550	»	23	54 ₍₂₎	39 ₍₂₎	5.9 ₍₄₎	99.7	—	—

Примечание. Py — пирит, L_{sulf} — расплав Fe-S-O, в круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака.

Таблица 6. Рамановские характеристики карбонатов после экспериментов в системе (Mg,Ca)CO₃—FeS₂

№ эксперимента	T, °C	Фаза	Волновое число, см ⁻¹								
			—			—			—		
87-МР	1050	Ms	—	—	212	—	329	739	—	—	1095
		DoI	175	—	—	302	—	723	—	—	1098
86-МР	1150	Ms	—	204	—	—	322	736	—	—	1094
		DoI	174	—	—	302	—	724	—	—	1098
82-МР	1250	Ms	—	204	—	—	323	737	824	857	1094
79-МР	1350	Ms	—	—	209	—	326	738	824	857	1095
78-МР	1450	Ms	—	—	208	—	325	737	824	857	1095
75-МР	1550	Ms	—	—	210	—	327	737	—	—	1095

Экспериментально продемонстрировано, что в интервале 1350—1550 °C в результате взаимодействия карбонат—пирит происходит генерация двух расплавов — сульфидного и карбонатного (см. рис. 5, в—и), а также формирование ликвидусного Ca-магнезита (Mg_{0.88–0.92}Ca_{0.03–0.08}Fe_{0.01})CO₃ и единичных кристаллов графита. Рамановские спектроскопические характеристики полученных карбонатов и сульфидов приведены в табл. 6 и на рисунках 4, 6. Установлено, что сульфидный расплав содержит растворенный кислород, концентрации которого при повышении температуры возрастают от 5.1 (1350 °C) до 5.9 мас. % (1550 °C), а валовые содержания серы в расплаве при этом закономерно снижаются с 47 (1350 °C) до 39 мас. % (1550 °C) (см. табл. 5). Закалочный агрегат сульфидного расплава в данных условиях представлен пиритом, пирротинном и вюститом. Полученный при 1350 и 1450 °C карбонатный расплав является высококальциевым (31.5 мас. % CaO, см. табл. 4), его количество в образцах не превышает 10 об. %. При 1550 °C, как и в случае системы карбонат—сера, карбонатный расплав после закалки представляет собой агрегат крупных дендритов магнезита, доломита и элементарной серы (см. рис. 5, ж, з), что позволило (с применением метода рамановской спектроскопии) установить форму нахождения серы в закаленном расплаве как S⁰, а не S²⁻ или S⁶⁺. Таким образом, при 6.3 ГПа, в интервале температур 1350—1550 °C Ca,Mg,Fe-карбонатный расплав, сосуществующий с сульфидным расплавом, способен растворять около 1.7—2.5 мас. % серы. Концентрации CaO и FeO в полученном карбонатном расплаве снижаются при увеличении температуры от 31.5 до 15.8 мас. % и от 4.0 до 1.2 мас. % соответственно, а содержания MgO и растворенной серы, напротив, растут (см. табл. 4). Образование единичных кристаллов графита установлено на границе закалочных агрегатов сульфидного и карбонатного расплавов в интервале температур 1350—1550 °C (см. рис. 5, з), а начальный рост алмаза на затравочных кристаллах — при 1550 °C.

Необходимо отдельно остановиться на реконструкции процессов взаимодействия в системе карбонат—пирит в интервале 1350—1550 °C в условиях сосуществования двух несмешивающихся расплавов, ликвидусного магнезита и углеродных фаз. При данных температурах происходит разложение (инконгруэнтное плавление) исходного пирита с образованием сульфидного расплава, а также частичное плавление Mg,Ca,Fe-карбоната. Редокс-взаимодействие сульфидного и карбонатного расплавов приводит к формированию расплава Fe-S-O и восстановлению части углерода карбоната до графита. Возможность кристаллизации графита (или алмаза) при восстановлении карбоната расплавами Fe-S и Fe-S-O ранее продемонстрирована в работах [Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007; Bataleva et al., 2016, 2021]. Таким образом, в отличие от взаимодействия карбонат—сера, при котором источником углерода для кристаллизации алмаза является графит ампулы, в системе карбонат—пирит установлена возможность восстановления углерода из щелочноземельного карбоната при взаимодействии с сульфидным расплавом.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенные в настоящей работе экспериментальные исследования по оценке растворимости серы в карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии выполнены как в безжелезистой ((Mg,Ca)CO₃—S), так и в железосодержащей ((Mg,Ca)CO₃—FeS₂) системах. Анализ полученных данных выявил ряд существенных отличий в результатах этих экспериментов, на которых следует отдельно остано-

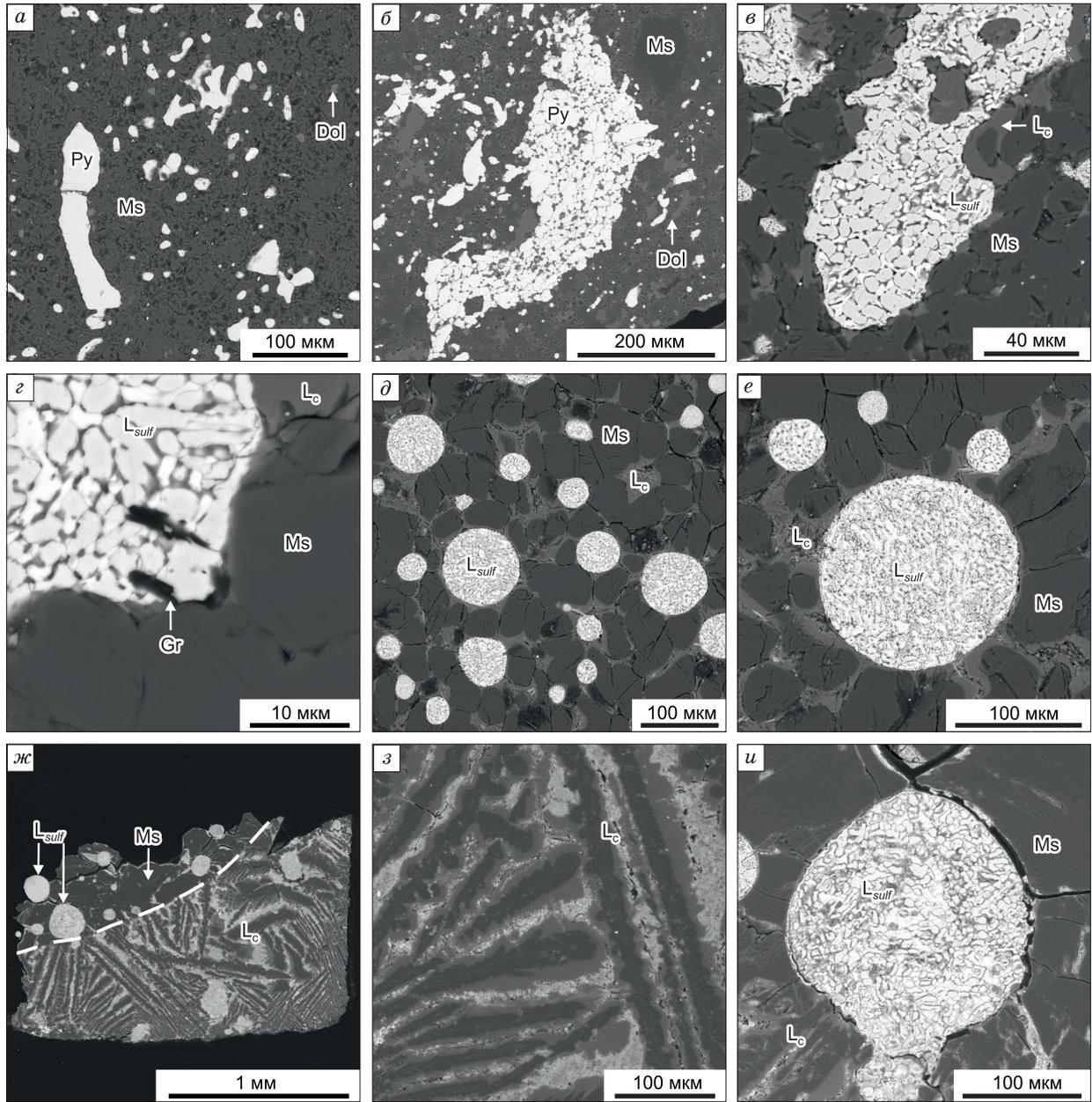


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии приполированных поверхностей образцов, полученных в экспериментах в системе (Mg,Ca)CO₃—FeS₂, при 6.3 ГПа, в интервале 1050—1550 °С:

a — поликристаллический агрегат магнетита, доломита и пирита (эксп. 87-МР, 1050 °С); *б* — поликристаллический агрегат магнетита, доломита и пирита (эксп. 82-МР, 1250 °С); *в* — закаленные сульфидный и карбонатный расплавы в поликристаллическом агрегате магнетита (эксп. 79-МР, 1350 °С); *г* — кристаллы графита на контакте закаленных сульфидного и карбонатного расплавов, в поликристаллическом агрегате магнетита (эксп. 79-МР, 1350 °С); *д*, *е* — сферические обособления сульфидного расплава в поликристаллическом агрегате магнетита и закаленного карбонатного расплава (эксп. 78-МР, 1450 °С); *ж* — закаленный карбонатный расплав (в нижней части), ликвидусные кристаллы магнетита (в верхней части), а также обособления сульфидного расплава (эксп. 75-МР, 1550 °С); *з* — дендритовая структура закаленного карбонатного расплава (эксп. 75-МР, 1550 °С); *и* — обособление сульфидного расплава в поликристаллическом агрегате ликвидусного магнетита, а также на контакте с закаленным карбонатным расплавом (эксп. 75-МР, 1550 °С); Ms — магнетит, Dol — доломит, Py — пирит, Gr — графит, L_{sulf} — сульфидный расплав, L_c — карбонатный расплав.

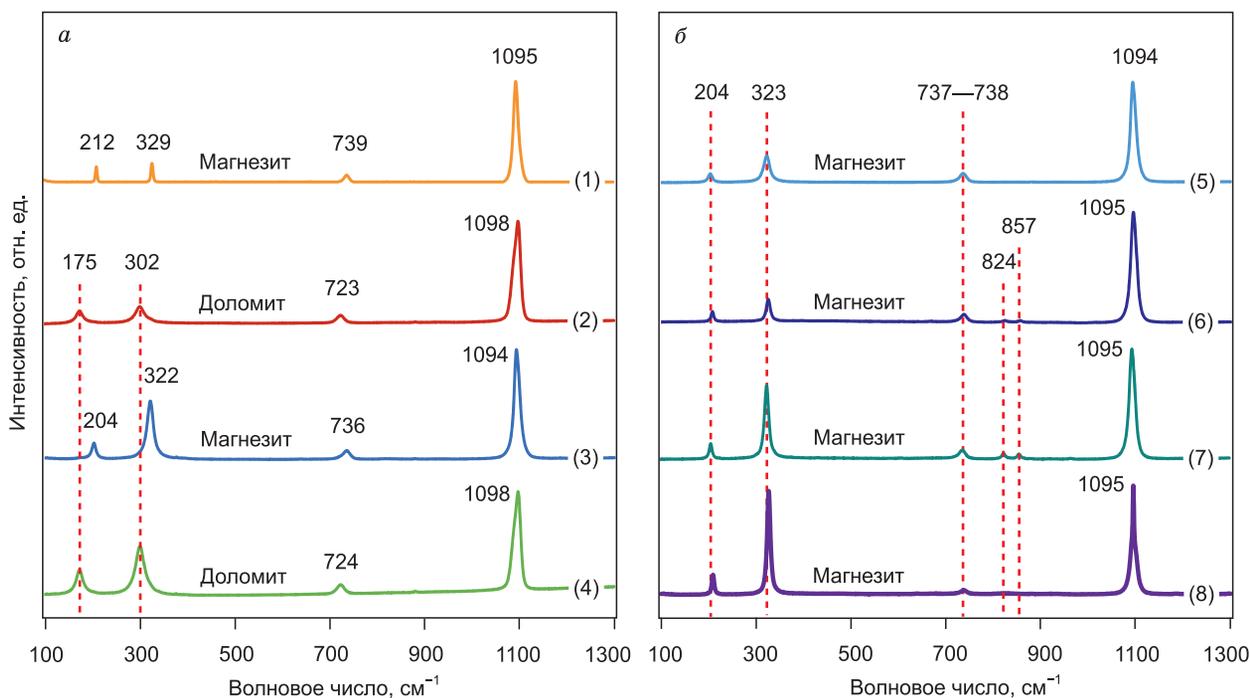


Рис. 6. КР-спектры перекристаллизованных карбонатов, полученных в системе карбонат—пирит:

1, 2 — эксп. 87-МР, 1050 °С; 3, 4 — эксп. 86-МР, 1150 °С; 5 — эксп. 82-МР, 1250 °С; 6 — эксп. 79-МР, 1350 °С; 7 — эксп. 78-МР, 1450 °С; 8 — эксп. 75-МР, 1550 °С.

виться. В случае безжелезистой системы Mg,Ca-карбонат—сера при 1550 °С, когда степень плавления карбоната составила около 60 мас. %, растворимость серы в карбонатном расплаве достигла значения 6.5 мас. %. При этом в зоне кристаллизации ликвидусного магнезита, в интерстициях поликристаллического агрегата карбоната, находился расплав серы. Данный расплав серы, наиболее вероятно, следует интерпретировать как несмешивающийся с карбонатным расплавом в условиях достижения предельной растворимости серы в расплаве Mg,Ca-карбоната. Проведенные эксперименты по растворимости серы в расплавах карбонатов щелочноземельных металлов продемонстрировали, что использование безжелезистых систем позволяет избежать серьезной методической (аналитической) проблемы завышения концентраций серы при исследовании расфокусированным пучком микрозонда. В ряде исследований [Fleet et al., 1996; Andrews, Brenan, 2002; Ding et al., 2014; Mungall, Brenan, 2014; Woodland et al., 2019] подчеркивается, что в системах с железом обогащенные серой силикатные или силикатно-карбонатные расплавы могут содержать взвесь микроскопических капель равновесного сульфидного расплава, неотличимую от закаленных сульфидов. Отсутствие в системе (Mg,Ca)CO₃—S железа снимает эту проблему, так как сульфид не образуется, а комплексный анализ полученных закалочных агрегатов (крупных дендритов карбонатов и серы) позволяет с высокой точностью и воспроизводимостью определить концентрацию серы в расплаве.

В случае железосодержащей системы ((Mg,Ca)CO₃—FeS₂) в интервале температур 1350—1550 °С формируются два несмешивающихся расплава — сульфидный с растворенным кислородом и карбонатный с растворенной серой. Очевидно, что сера преимущественно концентрируется в сульфидном расплаве, однако сосуществующий карбонатный расплав также содержит достаточно большое количество серы (1.7—2.5 мас. %) относительно карбонатно-силикатных расплавов при близких *P,T*-параметрах [Liu et al., 2007; Hammouda et al., 2010; Guzmics et al., 2012; Sharygin et al., 2015; Shatskiy et al., 2017; Woodland et al., 2019]. Коэффициент распределения серы между сульфидным и карбонатным расплавом при 1450 °С составляет 24.7, а при 1550 °С снижается до 15.6. В данном случае, как и в безжелезистой системе, растворимость серы в карбонатном расплаве проявляет прямую зависимость от температуры.

Полученные в настоящей работе результаты по растворимости серы в карбонатных расплавах в условиях литосферной мантии дополняют имеющиеся представления о составе эфемерных серосодержащих агентов мантийного метасоматоза. Среди наиболее достоверных свидетельств существования подобных агентов в природе и их составе можно отметить включения высокоплотного флюида в волокнистых алмазах [Zedgenizov et al., 2009], отражающих состав потенциальных мантийных алмазообразую-

Таблица 7. Средние составы карбонатно-силикатных расплавов, полученных в системах оливин—карбонат—сера/сульфид в интервале 5.0—6.3 ГПа и 1450—1550 °С (по литературным данным)

Система	P, ГПа	T, °С	Состав, мас. %						
			SiO ₂	FeO	MgO	CaO	CO ₂ *	SO ₃	Сумма
Оливин—магнезит—сера (Mg,Fe,Ni) ₂ SiO ₄ —(Mg,Ca)CO ₃ —S [Баталева и др., 2016]	6.3	1450	4.5 ₍₄₎	0.5 ₍₁₎	32 ₍₁₎	10.7 ₍₈₎	50 ₍₁₎	2.2 ₍₄₎	100
	6.3	1550	5.2 ₍₈₎	0.2 ₍₁₎	33 ₍₁₎	9.3 ₍₉₎	48.5 ₍₉₎	3.4 ₍₈₎	100
Оливин—сидерит—сера (Mg,Fe,Ni) ₂ SiO ₄ —(Fe,Ca)CO ₃ —S [Zdrokov et al., 2019]	6.3	1450	7.5 ₍₆₎	1.0 ₍₁₎	18.4 ₍₉₎	24.6 ₍₅₎	47.3 ₍₉₎	1.2 ₍₂₎	100
Оливин—анкерит—сера (Mg,Fe,Ni) ₂ SiO ₄ —(Mg,Fe)Ca(CO ₃) ₂ —S [Zdrokov et al., 2019]	6.3	1450	15 ₍₃₎	0.4 ₍₃₎	24 ₍₂₎	21 ₍₄₎	38 ₍₄₎	1.0 ₍₇₎	100
	6.3	1550	11 ₍₁₎	0.5 ₍₃₎	21 ₍₂₎	17.3 ₍₁₎	48 ₍₂₎	1.7 ₍₅₎	100
Оливин—доломит—магнезит—пирротин (Mg,Fe,Ni) ₂ SiO ₄ —(Mg,Ca)CO ₃ —FeS (буфер Re—ReO ₂) [Woodland et al., 2019]	5.0	1500	24.8 ₍₆₎	16.0 ₍₃₎	30.0 ₍₆₎	4.6 ₍₅₎	22.8 ₍₄₎	1.8 ₍₃₎	100

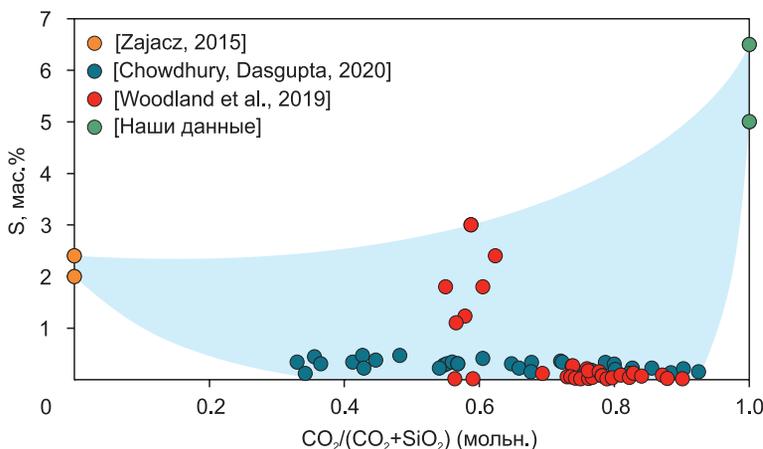
* Рассчитано из дефицита сумм; в круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака.

щих сред (флюида или обогащенного летучими расплава). Для карбонатно-силикатного и карбонатитового трендов данных включений характерны концентрации серы на уровне 0.5—1.5 мас. %, при средних содержаниях CaO ~ 15 мас. %. Учитывая, что для состава высокоплотных флюидов в большинстве случаев прослеживается обратная зависимость между концентрациями серы и SiO₂, можно предположить, что преимущественно карбонатные расплавы в мантийных условиях являются вероятными концентраторами серы. Данное предположение подтверждается имеющимися экспериментальными данными (рис. 7), обзор которых приведен в табл. 7. Для карбонатно-силикатных расплавов с относительно низкими содержаниями SiO₂ 4.5—5.2 мас. % отмечается растворимость серы до 3.4 (±0.8) мас. % [Баталева и др., 2016; Zdrokov et al., 2019], а при относительно высоких концентрациях SiO₂ (15 и 24.8 мас. %) растворимость серы не превышает 1.8 мас. % [Woodland et al., 2019; Zdrokov et al., 2019]. В природе, например, расплавы с ~ 15 и 25 мас. % SiO₂ образуются при частичном плавлении карбонатизированных перидотитов при температуре 1400 °С и давлениях 6 и 7 ГПа соответственно [Brey et al., 2008]. Эти карбонатно-силикатные расплавы являются равновесными с карбонатизированными перидотитами при данных параметрах и рассматриваются в качестве агентов мантийного метасоматоза в условиях литосферной мантии. Имеющиеся данные по максимальной растворимости серы в таких расплавах приведены на рис. 7.

Экспериментально установлено, что температуры образования Mg,Ca-карбонатных расплавов с растворенной серой (от 1.6 до 6.5 мас. %) при давлении 6.3 ГПа составляют 1350 °С, что существенно ниже, чем температуры плавления доломита (1500 °С) и магнезита (1800 °С) при том же давлении. Полученные данные свидетельствуют, что присутствие серосодержащих расплавов/флюидов потенциально может оказывать влияние на температуры генерации природных расплавов щелочноземельных карбонатов, снижая их на сотни градусов. Таким образом, к природным, относительно низкотемпературным алмазо-

Рис. 7. Зависимость растворимости серы от доли карбонатного компонента в карбонат-силикатном расплаве.

Указанное на рисунке содержание серы в карбонатно-силикатных расплавах, изученных А. Вудландом с соавторами [Woodland et al., 2019] и З. Зайцем [Zajacz, 2015], получено в окисленных условиях (буфер Re-ReO₂) в форме сульфат-иона.



образующим средам, включающим карбонатно-хлоридные расплавы, расплавы щелочных карбонатов, потенциально можно отнести и Mg, Ca-карбонатные расплавы с растворенной серой. Полученный нами обогащенный серой высококальциевый карбонатный расплав ($L_S = 5.0\text{—}6.5$ мас. %) может рассматриваться как потенциальный метасоматический агент, не только способный осуществлять транспорт серы и углерода, но и являющийся потенциальной средой для кристаллизации графита и алмаза.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам А.В. Боброву и А.В. Гирнису, чьи замечания и предложения помогли существенно улучшить статью.

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., Борздов Ю.М., Здроков Е.В., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование взаимодействия субдцированных карбонатов и серы с мантийными силикатами // ДАН, 2016, т. 470, № 2, с. 199—203.

Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск, Наука, 1993, 168 с.

Гаранин В.К., Кудряцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М., Изд-во Моск. ун-та, 1991, 240 с.

Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М., Наука, 1986, 97 с.

Когарко Л.Н. Щелочной магматизм и обогащенные мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования // Геохимия, 2006, № 1, с. 1—10.

Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // ДАН, 2002, т. 382, № 1, с. 106—109.

Alard O., Lorand J.P., Reisberg L., Bodinier J.-L., Dautria J.-M., O'Reilly S. Volatile-rich metasomatism in Montferrier xenoliths (Southern France): Implications for the abundances of chalcophile and highly siderophile elements in the subcontinental mantle // *J. Petrol.*, 2011, v. 52 (10), p. 2009—2045.

Alt J.C., Shanks W.C. III, Jackson M.C. Cycling of sulfur in subduction zones: The geochemistry of sulfur in the Mariana Island Arc and back-arc trough // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 119, p. 477—494.

Andersen T., Neumann E. Fluid inclusions in mantle xenoliths // *Lithos*, 2001, v. 55 (1—4), p. 301—320.

Andrews D.R.A., Brenan J.M. The solubility of ruthenium in sulfide liquid: implications for platinum group mineral stability and sulfide melt—silicate melt partitioning // *Chem. Geol.*, 2002, v. 192, p. 163—181.

Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzдов Yu.M., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Synthesis of diamonds with mineral, fluid and melt inclusions // *Lithos*, 2016, v. 265, p. 292—303.

Bataleva Yu., Palyanov Yu., Borzдов Yu. Sulfide formation as a result of sulfate subduction into silicate mantle (experimental modeling under high P, T-parameters) // *Minerals*, 2018, v. 8, p. 373.

Bataleva Yu., Novoselov I., Borzдов Yu., Furman O., Palyanov Yu. Experimental modeling of ankerite—pyrite interaction under lithospheric mantle *P–T* parameters: Implications for graphite formation as a result of ankerite sulfidation // *Minerals*, 2021, v. 11, p. 1267.

Boehler R. Melting of the Fe-FeO and the Fe-FeS systems at high pressure—Constraints on core temperatures // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 111, p. 217—227.

Brazhkin V.V., Popova S.V., Voloshin R.N. Pressure—temperature phase diagram of molten elements: selenium, sulfur and iodine // *Physica B*, 1999, v. 265, p. 64—71.

Brey G.P., Bulatov V.K., Girnits A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // *J. Petrol.*, 2008, v. 49 (4), p. 797—821.

Bulanova G.P. The formation of diamond // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 53, p. 1—23.

Carroll M.R., Rutherford M.J. The stability of igneous anhydrite: Experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 eruption of El Chichon trachyandesite and other evolved magmas // *J. Petrol.*, 1987, v. 28, p. 781—801.

Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements*, 2005, v. 1 (2), p. 79—84.

Chowdhury P., Dasgupta R. Sulfur extraction via carbonated melts from sulfide-bearing mantle lithologies — Implications for deep sulfur cycle and mantle redox // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2020, v. 269, p. 376—397.

Chowdhury P., Dasgupta R., Phelps P.R., Lee C.-T.A., Anselm R.A. Partitioning of chalcophile and highly siderophile elements (HSEs) between sulfide and carbonated melts — Implications for HSE systematics of kimberlites, carbonatites, and melt metasomatized mantle domains // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2021, v. 305, p. 130—147.

Clemente B., Scaillet B., Pichavant M. The solubility of sulphur in hydrous rhyolitic melts // *J. Petrol.*, 2004, v. 45, p. 2171—2196.

Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 6678–6691.

Delpuch G., Lorand J.P., Grégoire M., Cottin J.-Y., O'Reilly S.Y. In-situ geochemistry of sulfides in highly metasomatized mantle xenoliths from Kerguelen, southern Indian Ocean // *Lithos*, 2012, v. 154, p. 296–314.

Ding S., Dasgupta R., Tsuno K. Sulfur concentration of martian basalts at sulfide saturation at high pressures and temperatures — Implications for deep sulfur cycle on Mars // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 131, p. 227–246.

Evans K.A. The redox budget of subduction zones // *Earth Sci. Rev.*, 2012, v. 113, p. 11–32.

Evans K.A., Powell R. The effect of subduction on the sulphur, carbon and redox budget of lithospheric mantle // *J. Metamorph. Geol.*, 2015, v. 33 (6), p. 649–670.

Fleet M.E., Crocket G.H., Stone W.E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 2397–2412.

Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.*, 2011, v. 52 (7–8), p. 1363–1391.

Giuliani A., Fitzpayne A., Phillips D., Hergt J., Woodhead J.D., Farquhar J., Fiorentini M.L., Russell N., Drysdale R.N., Wu N. Mantle oddities: A sulphate fluid preserved in a MARID xenolith from Bultfontein kimberlite (South Africa) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 376, p. 74–86.

Griffin W.L., Graham S., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. Lithosphere evolution beneath the Kaapvaal Craton: Re–Os systematics of sulfides in mantle-derived peridotites // *Chem. Geol.*, 2004, v. 208, p. 89–118.

Gunn S.C., Luth R.W. Carbonate reduction by Fe–S–O melts at high pressure and high temperature // *Am. Mineral.*, 2006, v. 91, p. 1110–1116.

Guzmics T., Mitchell R.H., Szabó C., Berkesi M., Milke R., Ratter K. Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2012, v. 164, p. 101–122.

Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, p. 34–38.

Haggerty S.E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and supernovae // *Science*, 1999, v. 285, p. 851–860.

Hammouda T., Chantel J., Devidal J.-L. Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 7220–7235.

Helz G.R., Wyllie P.J. Liquidus relationships in the system $\text{CaCO}_3\text{--Ca(OH)}_2\text{--CaS}$ and the solubility of sulfur in carbonatite magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 259–265.

Jégo S., Dasgupta R. The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity // *J. Petrol.*, 2014, v. 55 (6), p. 1019–1050.

Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potential metasomatic agent in the mantle // *Geology*, 2004, v. 32, p. 845–848.

Kelley K.A., Cottrell E. Water and the oxidation state of subduction zone magmas // *Science*, 2009, v. 325 (5940), p. 605–607.

Kitayama Y., Thomassot E., Galy A., Golovin A., Korsakov A., d'Eyrames E., Assayag N., Bouden N., Ionov D. Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources // *Chem. Geol.*, 2017, v. 455, p. 315–330.

Klein-BenDavid O., Logvinova A., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminisky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds—a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 648–659.

Klimm K., Kohn S.C., O'Dell L.A., Botcharnikov R.E., Smith M.E. The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. I: Assessment of analytical techniques in determining the sulphur speciation in iron-free to iron-poor glasses // *Chem. Geol.*, 2012a, v. 322, p. 237–249.

Klimm K., Kohn S.C., Botcharnikov R.E. The dissolution mechanism of sulfur in hydrous silicate melts. II: Solubility and speciation of sulfur in hydrous silicate melts as a function of f_{O_2} // *Chem. Geol.*, 2012b, v. 322–323, p. 250–267.

Labidi J., Cartigny P., Jackson M.G. Multiple sulfur isotope composition of oxidized Samoan melts and the implications of a sulfur isotope 'mantle array' in chemical geodynamics // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2015, v. 417, p. 28–39.

- Liu Y., Samaha N.-T., Baker D.R.** Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 1783—1799.
- Lorand J.-P., Grégoire M.** Petrogenesis of base metal sulphide assemblages of some peridotites from the Kaapvaal craton (South Africa) // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2006, v. 151, p. 521—538.
- 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.
- Mungall J.E., Brenan J.M.** Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 125, p. 265—289.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988, v. 335 (6193), p. 784—789.
- Newton R.C., Manning C.E.** Solubility of anhydrite, CaSO₄, in NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid-rock interaction // *J. Petrol.*, 2005, v. 46, p. 701—716.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L.** Mantle metasomatism // *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes* / Eds. D.E. Harlov, H. Austrheim. Heidelberg—London, Springer, 2013, p. 471—533.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Y., Borzdov Y., Kupriyanov I., Gusev V., Khokhryakov A., Sokol A.** High pressure synthesis and characterization of diamond from sulfur-carbon system // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, № 10, p. 2145—2152.
- 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, p. 207—214.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N.** Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260 (1—2), p. 242—256.
- Palyanov Yu., Kupriyanov I., Borzdov Yu., Sokol A., Khokhryakov A.** Diamond crystallization from a sulfur-carbon system at HPHT conditions // *Cryst. Growth Des.*, 2009, v. 9 (6), p. 2922—2926.
- Palyanov Yu., Kupriyanov I., Khokhryakov A., Borzdov Yu.** High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts // *CrystEngComm*, 2017, v. 19, p. 4459—4475.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Kupriyanov I.N.** Diamond formation during sulfidation of metal-carbon melts // *Diamond Relat. Mater.*, 2021, v. 120, 108660.
- Ryabchikov I.D., Orlova G.P., Giris A.V., Muravitskaya G.N.** Experimental study of the solubility of sulfide sulfur in carbonate-phosphate melts in equilibrium with mantle peridotite at 20 kbar // *Dokl. Earth Sci.*, 1995, v. 341 (4), p. 536—538.
- Sharp W.E.** Melting curves of sphalerite, galena, and pyrrhotite and the decomposition curve of pyrite between 30 and 65 kilobars // *J. Geophys. Res.*, 1969, v. 74, p. 1645—1652.
- Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P.** Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0—6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes // *Gondwana Res.*, 2015, v. 28, p. 1391—1414.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Sharygin I.S., Ohtani E.** Composition of primary kimberlite melt in a garnet lherzolite mantle source: constraints from melting phase relations in anhydrous Udachnaya-East kimberlite with variable CO₂ content at 6.5 GPa // *Gondwana Res.*, 2017, v. 45, p. 208—227.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., 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.
- Shirey S.B., Smit K.V., Pearson G.D., 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*, Ch. 5. Cambridge, 2019, p. 89—128.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39 (20), p. 135—157.
- Stachel T., Harris J.W.** The origin of cratonic diamonds — constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, p. 5—32.
- Wallace M., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—345.

- 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, p. 217—240.
- Wallace P.J., Edmonds M.** The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2011, v. 73, p. 215—246.
- Wilke M., Klimm K., Kohn S.C.** Spectroscopic studies on sulfur speciation in synthetic and natural glasses, sulfur in magmas and melts: its importance for natural and technical processes // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2011, v. 73 (1), p. 41—78.
- Woodland A.B., Giris A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Höfer H.E.** Experimental study of sulfur solubility in silicate–carbonate melts at 5–10.5 GPa // *Chem. Geol.*, 2019, v. 505, p. 12—22.
- Wyllie P.J., Ryabchikov I.D.** Volatile components, magmas and critical fluids in upwelling mantle // *J. Petrol.*, 2000, v. 41 (7), p. 1195—1206.
- Zajacz Z.** The effect of melt composition on the partitioning of oxidized sulfur between silicate melts and magmatic volatiles // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 158, p. 223—244.
- Zdrokov E., Novoselov I., Bataleva Yu., Borzdov Yu., Palyanov Yu.** Experimental modeling of silicate and carbonate sulfidation under lithospheric mantle *P,T*-parameters // *Minerals*, 2019, v. 9 (7), p. 425.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H.** Mg and Fe-rich carbonate–silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 638—647.