

УДК 550.4.02:549.21

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ В СИСТЕМЕ FeNi–ГРАФИТ–CaCO₃ ПРИ 5.5 ГПа: О РОЛИ СУБДУКЦИИ В ИХ ОБРАЗОВАНИИ

© 2023 г. В. М. Сонин^а, *, А. А. Томиленко^а, **, Е. И. Жимулев^а, Т. А. Бульбак^а, А. А. Чепуров^а, Т. Ю. Тимина^а, А. И. Чепуров^а, Н. П. Похиленко^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН,
просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: sonin@igm.nsc.ru

**E-mail: tomilen@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 05.03.2023 г.

Проведено экспериментальное моделирование кристаллизации алмаза в системе FeNi–графит–карбонат кальция при давлении 5.5 ГПа и температуре 1400°C. Использовали две схемы заполнения ростового объема. В первом варианте — послойное, во втором — компоненты перемешивали. Установлено, что карбонат кальция при взаимодействии с расплавом FeNi разлагается с образованием Ca, Fe-оксидов и выделением CO₂. В качестве акцессорной фазы может присутствовать магнетит. Вследствие образования твердых продуктов реакции (Ca, Fe-оксидов) при послойном заполнении ростового объема расположение карбоната кальция между графитом и FeNi-расплавом препятствует кристаллизации алмаза в слое графита и переносу углерода на затравочные кристаллы алмаза. При перемешивании компонентов в ростовом объеме происходит синтез алмазов и рост на затравочные кристаллы. Обнаружено явление сегрегации кристаллов алмаза совместно с карбонатом кальция и оксидными фазами — продуктами реакции в объеме металла. В составе флюидной фазы, захваченной алмазами при росте в виде включений, диагностированы алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды, включая тяжелые соединения (C₁₃–C₁₇), CO₂, H₂O, азот- и серосодержащие соединения. Состав флюидной фазы в исследованных алмазах более окисленный в сравнении с составом флюидных включений в алмазах, выращенных в системе FeNi–графит без карбоната. Полученные результаты коррелируют с данными по природным алмазам, среди которых имеются кристаллы с “существенно углекислотным” составом флюидных включений, что свидетельствует о возможном участии корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию.

Ключевые слова: высокие давление и температура, алмаз, графит, карбонат кальция, флюид

DOI: 10.31857/S0016777023030048, **EDN:** TYGDMK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время генезис алмаза рассматривается как важная часть глобального цикла углерода (Shirey et al., 2013). Алмазы в мантии Земли могут образовываться в результате разных процессов: рекристаллизации полиморфа низкого давления (графита), отложения из флюида или расплава, насыщенного углеродом, или в результате реакций окисления–восстановления, включая реакции с карбонатом или метаном (Stachel, Luth, 2015; Liu et al., 2019).

По современным представлениям, при субдукции океанической плиты исходным источником углерода, поступающим в мантию, являются карбонаты, главным образом CaCO₃, в виде ми-

нералов или в растворенном виде во флюиде/расплаве (Molina, Poli, 2000; Kerrick, Connolly, 2001; Hammouda, 2003; Presnall, Gudfinnsson, 2005; Thomsen, Schmidt, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Ague, Nicolescu, 2014; Kelemen, Manning, 2015; Li et al., 2017; Litvin, 2017; Gorce et al., 2019 и др.). Причем карбонаты могут субдучироваться даже в переходную зону и нижнюю мантию. Это фиксируется по изотопному составу углерода и карбонатным включениям в алмазах, имеющих сублитосферное происхождение (Зедгенизов и др., 2016; Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010; Walter et al., 2011; Agrosi et al., 2019).

В качестве углеродной фазы в слэбе может присутствовать графит. Это зависит от минерального состава пород и фугитивности кислорода

(Malvoisin et al., 2012; Galvez et al., 2013; Buseck, Beyssak, 2014; Brovarone et al., 2020b). Кроме того, графит может появляться вследствие графитизации углеродсодержащего материала биогенного происхождения (Nakamura et al., 2020), который вносит значительный вклад в бюджет углерода при субдукции и может участвовать в процессах алмазообразования (Duncan, Dasgupta, 2017; Plank, Manning, 2019). Разложение твердых углеводородов происходит при относительно низких температурах (не более $\sim 700^\circ\text{C}$) на графит и флюидную фазу, и почти не зависит от величины давления (Chanyshev et al., 2017).

Следует подчеркнуть, что в связи с этими данными флюидный режим в зонах субдукции может быть как окисленным (преимущественно $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ состава), так и сильно восстановленным (преимущественно $\text{H}_2\text{—CH}_4$ состава) (Debret, Sverjensky, 2017; Evans et al., 2017; Tumiati, Malaspina, 2019; Brovarone et al., 2020a). Кроме метана, флюид может содержать и другие углеводороды (диагностированы соединения до C_4) (Tao et al., 2018), также допускается присутствие кислородсодержащих соединений, таких как уксусная кислота и ацетаты (Sverjensky et al., 2014).

Осуществление синтеза алмаза в карбонатных системах при высоких давлениях и температурах (Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998; Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Taniguchi et al., 1996; Sato et al., 1999 и др.) инициировало интенсивную дискуссию о возможном участии карбонатов в процессах генезиса алмазов в мантии Земли. Одним из доказательств этой гипотезы служило обнаружение карбонатных включений в природных алмазах. Но, по-видимому, более значительную распространенность в виде включений в природных алмазах имеют включения самородных металлов и карбидов. Например, только в сублитосферных алмазах такие включения диагностированы в (Jacob et al., 2004; Bulanova et al., 2010; Kaminsky, Wirth, 2011; Hutchison et al., 2012; Kaminsky, 2012; Wirth et al., 2014; Zedgenizov et al., 2014; Smith et al., 2016, 2017, 2018; Nestola, 2017; Anzolini et al., 2020; Shatsky et al., 2020; Daver et al., 2022). Это объясняется восстановительными условиями в глубокой мантии, в отличие от литосферной мантии, где доминирующими являются карбонаты и CO_2 (Rohrbach et al., 2007, 2014; Frost, McCammon, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010). Поэтому особую важность имеет гипотеза, предложенная в (Smith et al., 2016), об образовании алмазов ювелирного качества типа CLIPPIR (Cullinan-like, inclusion-poor, relatively pure, irregularly shaped, and resorbed) в процессе субдукции в восстановительных условиях глубокой мантии. Предполагается, что такие алмазы кристаллизовались в “карманах” в силикатной матрице, за-

полненных расплавом состава Fe—Ni—S—C в присутствии $\text{H}_2\text{—CH}_4$ флюида.

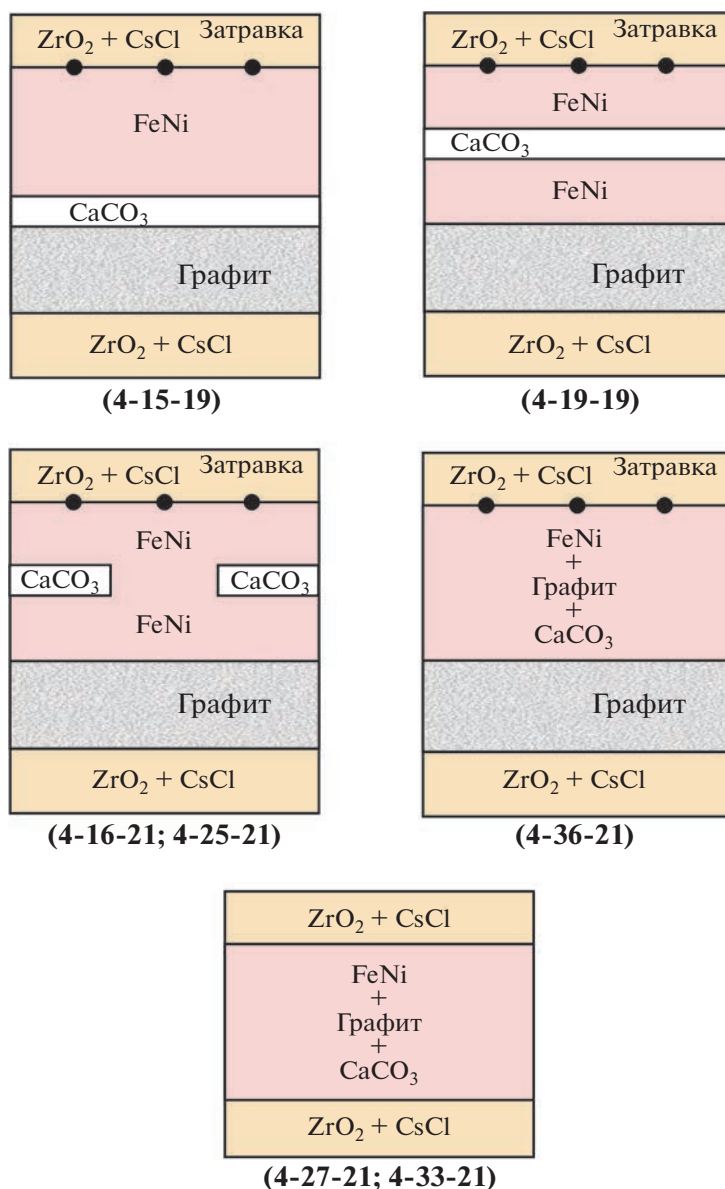
Присутствие элементного углерода (графита или алмаза) и карбонатных минералов или расплавов в мантии буферизуется фугитивностью кислорода. В перидотитовой мантии стабильность карбонатов, по оценкам (Stagno, Frost, 2010), простирается до глубин 100–150 км, то есть глубже 150 км — в область существования графита/алмаза. На глубинах более 200 км — область существования металлической (Fe,Ni) фазы (Rohrbach et al., 2007; Frost, McCammon, 2008). Поэтому карбонаты на глубинах более 150–200 км могут присутствовать только локально в местах мантии с более высокой фугитивностью кислорода. Карбонат-содержащие расплавные компоненты в эклогитовой системе субдуцирующей океанической плиты более устойчивы. По оценкам (Stagno et al., 2015), их восстановление с образованием алмазов возможно в мантии на глубинах 300 км и более. В восстановительных условиях возможно восстановление также железосодержащих силикатов и оксидов до свободных металлов с последующим образованием алмазов (Cherpurov et al., 1999).

В связи с вышеизложенным, особый интерес представляет присутствие в суперглубинных алмазах как карбонатных, так и металлических включений. Данная публикация представляет результаты экспериментального моделирования кристаллизации алмаза в системе $\text{FeNi—графит—CaCO}_3$ с целью оценки возможного участия карбонатного вещества в этом процессе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на аппарате высокого давления БАРС (беспрессовый аппарат “разрезная сфера”) по методике, созданной в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН. Детали методики опубликованы в (Cherpurov et al., 2020; Cherpurov et al., 2021). Параметры экспериментов: 5.5 ГПа и 1400°C (точность измерения PT -параметров: ± 0.2 ГПа, $\pm 25^\circ\text{C}$).

Нагревательная система ячейки высокого давления (ЯВД) состояла из трубчатого графитового нагревателя с графитовыми крышками и молибденовыми тоководами. Ростовый объем представлял собой капсулу из MgO и CsCl , заполненную компонентами шихты. В качестве исходных компонентов применяли графит (МГ “ос. ч.”), химически чистый CaCO_3 , сплав инвар Fe,Ni (36 мас. %). Использовали две схемы заполнения ростового объема. В первом варианте — послойное, во втором — компоненты перемешивали. Схемы сборки представлены на фиг. 1. В некоторых экспериментах в ростовой объем добавляли подложку из смеси ZrO_2 с CsCl с затравочными синтетическими алмазами размером 0.5 мм. Собранные таким



Фиг. 1. Схематические изображения сборок ростового объема, использовавшихся в экспериментах.

образом капсулы помещали в графитовый нагреватель. Детализация сборок ростового объема ЯВД представлена в табл. 1. Материалы ЯВД (MgO, CaO, ZrO₂, CsCl) и сплав инвар содержали микропримеси Si, P, Mn, Cr, S. Сборку реакционного объема и ЯВД осуществляли на воздухе, поэтому неизбежно также было попадание воздуха в поры материалов деталей ЯВД и шихты (O₂, CO₂, N₂, H₂O).

Подчеркнем, что послойная сборка является стандартной для выращивания алмазов в металл-углеродных расплавах в термоградиентных условиях при высоком давлении с источником углерода в виде графита. При растворении углерода в источнике, находящемся в центральной, более

горячей зоне реакционного объема, углерод переносится через Fe–Ni-расплав в более холодную (периферийную) зону ростового объема, в которой расположена подложка с затравочными алмазами. После выдержки при заданной температуре образцы закаливали отключением электропитания на нагревателе без снятия давления.

Для исследования использовали сплав инвар, который имеет минимальную температуру плавления в системе Fe–Ni (Swartzendruber et al., 1991) и низкие температуры образования алмазной фазы: в диапазоне 5–7 ГПа – 1280–1300°C (Sugano et al., 1996). В работе (Fukunaga et al., 1999) приводятся минимальные параметры образования алмазной фазы в системе инвар–графит, которые

Таблица 1. Длительность, состав и масса компонентов в экспериментах (5.5 ГПа; 1400 °С)

Номер	Время, ч	Металл, мг	Графит, мг	CaCO ₃ , мг	Расположение CaCO ₃	Количество затравок
4-15-19	1.5	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1240	175 (диск)	38	Слой у источника углерода (графита)	5
4-19-19*	7	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1240	130 (диск)	38	Слой в виде диска посередине FeNi	5
4-16-21	4	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1335	132 (диск)	40	Слой в виде диска с отверстием в центре посередине FeNi	5
4-25-21	8	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1540	174 (диск)	40	Слой в виде диска с отверстием в центре посередине FeNi	4
4-27-21	2	Fe-360; Ni-40	60 (порошок)	8	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	нет
4-33-21	1.5	Fe-360; Ni-40	80 (порошок)	44	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	нет
4-36-21	7	Fe-360; Ni-40	80 (порошок); 860 (диск)	44	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	9

Примечание. *Сонин и др., 2020

соответствуют 4.84 ГПа и 1160°C. В качестве затравочных кристаллов использовали алмазы, синтезированные в системе Fe,Ni (36 мас. %) – графит при высоких *PT*-параметрах.

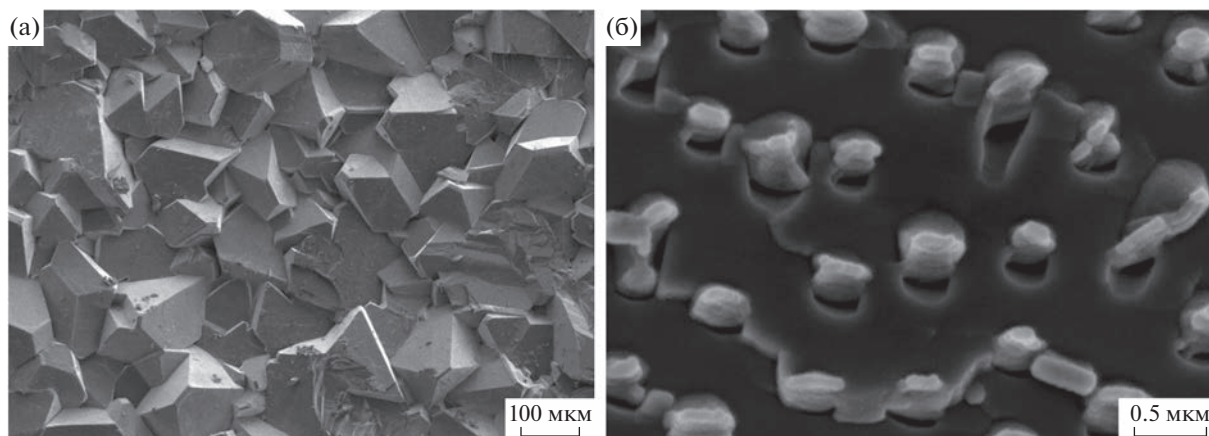
После опыта образец исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа INCA Energy 450+ Xmax-80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН, и на сканирующем электронном микроскопе 1540 XB Crossbeam, Carl Zeiss в ЦКП “Наноструктуры” СО РАН по стандартной процедуре.

КР-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800. Возбуждение проводилось твердотельным Nd YAG лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт. Регистрация спектра производилась полупроводниковым детектором Endor, охлаждаемым по методу Пелтье. Для локализации точки в анализируемом включении использована конфокальная система спектрометра на базе микроскопа OLYMPUS BX-41 с объективом 100× с большой числовой апертурой. Время накопления сигнала и размер конфокальной диафрагмы варьировали в зависимости от размеров анализируемой фазы. При работе с КР-спектрами использовали программный пакет Origin 8.

Валовый состав летучих компонентов из флюидных включений, извлеченных при ударном разрушении алмазов, был определен методом беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC в ИГМ СО РАН (Tomilenko et al., 2015; Sobolev et al., 2019a, b). Алмазы помещали в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему

хроматографа перед аналитической колонкой, затем они прогревались при температуре 140–160°C в течение 133 минут в токе газа-носителя – гелия (чистота 99.9999%, начальное давление 45 кПа). Разделение выделившейся газовой смеси на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND (неподвижная фаза – 100% дивинилбензол, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина неподвижной фазы – 10 мкм). Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения алмазов.

Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12 с помощью программы NIST MS Search версии 2.4, параметры поиска стандартные. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась к 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Данная методика пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компо-



Фиг. 2. Синтезированные алмазы, образовавшиеся в графитовом слое — источнике углерода (эксперимент 4-19-19): (а) — общий вид алмазного агрегата; (б) — захват включений растущей гранью кристалла алмаза. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах.

нентов уже от десятков фемтограмм (10^{-15} г). Методика ГХ-МС анализа детально изложена в (Sonin et al., 2022).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые фазы

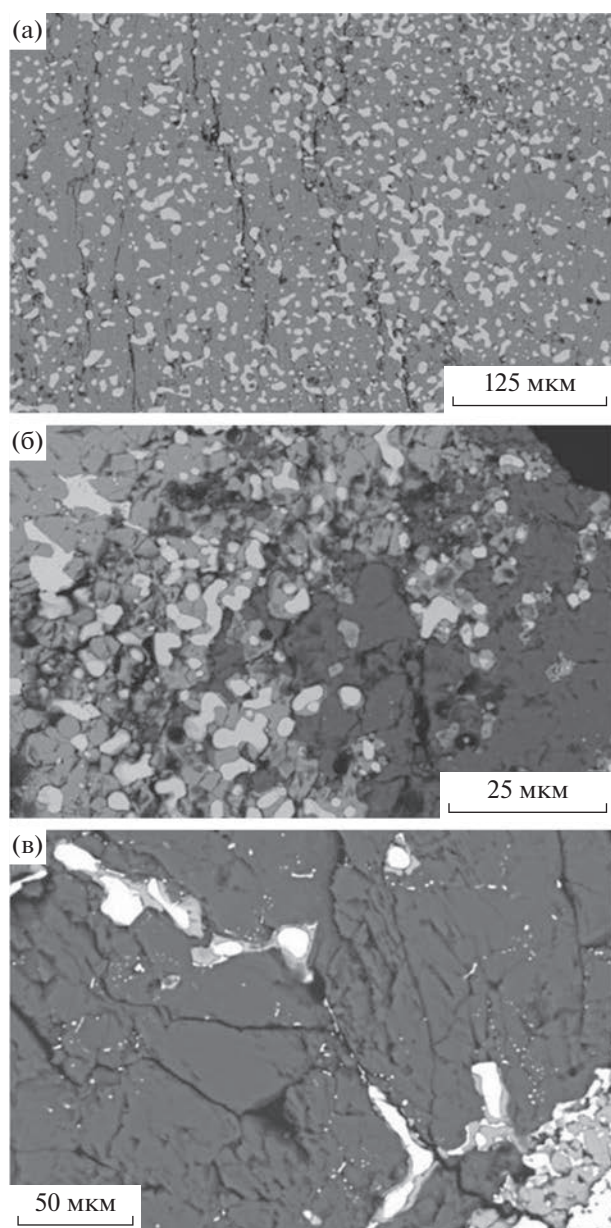
При расположении слоя CaCO_3 между графитом и металлом (эксперимент 4-15-19 длительность 90 минут) взаимодействия при параметрах опыта не произошло. Слой карбоната механически легко отделился от графита и металла. При расположении слоя CaCO_3 между слоями FeNi и увеличении длительности до 7 часов (эксперимент 4-19-19) в образце в слое графита образовался друзовый агрегат острореберных и гладкогранных кристаллов алмаза октаэдрического габитуса (фиг. 2). В отличие от эксперимента 4-15-19, в указанном опыте графит полностью превратился в алмаз вследствие непосредственного контакта графита с металлом. Следов растворения на кристаллах алмаза не обнаружено, то есть массоперенос углерода в более холодную зону ростового объема не происходил. Очевидно, данный факт — следствие присутствия карбонатного слоя в образце, препятствовавшего массопереносу углерода.

В карбонатном слое диагностирован арагонит (КР-линии 1084, 1009, 710, 272, 149 cm^{-1}), сложные Ca,Fe-оксиды (CaFeO_2 , CaFe_2O_3) с незначительными примесями Mn, Ni и Cr, а также карбидная фаза, по дефициту углерода в анализах соответствующая $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$. Карбонатный слой имел выраженную текстуру: арагонит, в основном, сохранился в нижней части; средняя часть, наряду с арагонитом, состояла из Ca,Fe-оксидов и карбидной фазы, а верхняя часть состояла из карбида и Ca,Fe-оксидов без арагонита (фиг. 3). То есть металлический расплав под действием си-

лы тяжести проникал в карбонат сверху, взаимодействуя с ним с образованием Ca,Fe-оксидов и выделением CO_2 . Но процесс не завершился полностью, о чем свидетельствует присутствие арагонита. Можно также предположить реакцию восстановления углерода из CO_2 , поскольку установлено присутствие карбида $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$.

Металлический слой, располагавшийся выше относительно карбонатной перегородки, имел эвтектидную структуру, выполненную двумя фазами, отвечающими по составу тэниту (Ni — 52.59–55.45 мас. %; Fe — 44.11–47.13 мас. %) и карбиду $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ (Fe — 66.84–70.45 мас. %; Ni — 22.84–26.34 мас. %). Рост алмаза на затравочные кристаллы не имел места. То есть насыщение углеродом произошло только до образования карбида $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$, так как не обнаружен карбид типа $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$, который стабилен в системе при данных *PT*-параметрах (Gromilov et al., 2019).

В следующем эксперименте (4-16-21; 4 часа) в центре слоя CaCO_3 было сделано сквозное отверстие диаметром 1 мм (фиг. 1). В результате получили полный синтез алмаза в источнике углерода и нарост на затравки толщиной в несколько микрометров. В эксперименте 4-25-21 (8 часов) увеличили массоперенос углерода с источника углерода (графитового слоя) на подложку с затравками при сохранении диаметра отверстия в карбонатном слое в 1 мм. В результате в более холодной зоне ростового объема образовался друзовый алмазный агрегат, состоящий из кристаллов, выросших на затравки, и спонтанно образованных кристаллов. Размер кристаллов, выросших на затравках, достигал 1.5 мм (фиг. 4а). Алмазы — гладкогранные, острореберные индивиды октаэдрического габитуса с второстепенными гранями {100}, {311}, {110} (фиг. 4б).



Фиг. 3. Микрофотографии карбонатного слоя в вертикальном разрезе (эксперимент 4-19-19): (а) — верхняя часть; (б) — средняя часть; (с) — нижняя часть. Светлые участки — металлический сплав, серые — Са, Fe-оксид, темные — арагонит. СЭМ-изображения сделаны в отраженных электронах.

При перемешивании порошков компонентов (эксперименты 4-27-21, 4-33-21, 4-36-21) валовый состав отличался по количеству CaCO_3 и графита (фиг. 1; табл. 1). Во всех экспериментах осуществлен синтез алмаза, при этом максимальный эффект по количеству образованных алмазов получен в опыте 4-36-21. В экспериментах без дополнительного источника углерода в виде диска — графитового слоя (4-27-21, 4-33-21) — в объеме образцов присутствовали октаэдрические алмазы размером до

300 мкм (фиг. 5). Введение источника углерода в виде слоя графита (4-36-21) и увеличение длительности эксперимента привело к значительному увеличению массопереноса углерода в холодную зону ростового объема с образованием агрегата кристаллов алмаза (фиг. 5б). В объеме образцов кристаллы алмаза концентрировались вместе с новообразованными оксидными фазами и непрореагировавшим карбонатом (фиг. 5д, е). На октаэдрических гранях алмазов присутствовали относительно толстые слои роста с торцами, имеющими сложную конфигурацию (фиг. 5в, г). Это свидетельствует о возможном влиянии примесей, препятствующих распространению слоев роста по граням кристаллов аналогично изображенному на фиг. 2б.

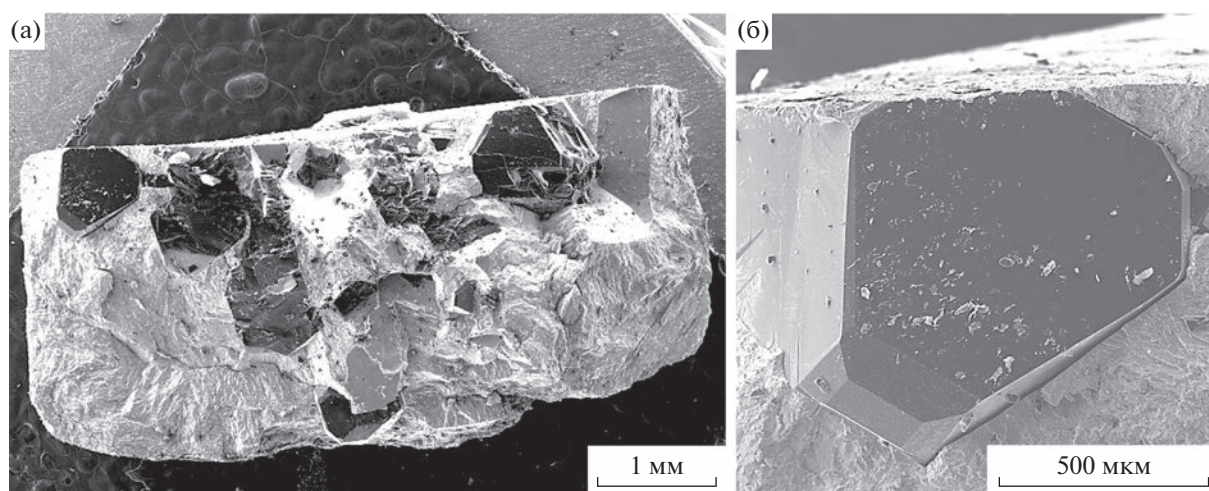
Флюидная фаза

В таблице 2 и на фиг. 6–10 представлены результаты ГХ-МС анализа флюидной фазы из включений в выращенных алмазах. В составе флюидной фазы диагностированы углеводородные соединения: алифатические, циклические, гетероциклические и кислородсодержащие. Подчиненное значение имеют азот- и серосодержащие соединения. Относительно высокие содержания во флюидной фазе имеют неорганические компоненты: CO_2 , H_2O .

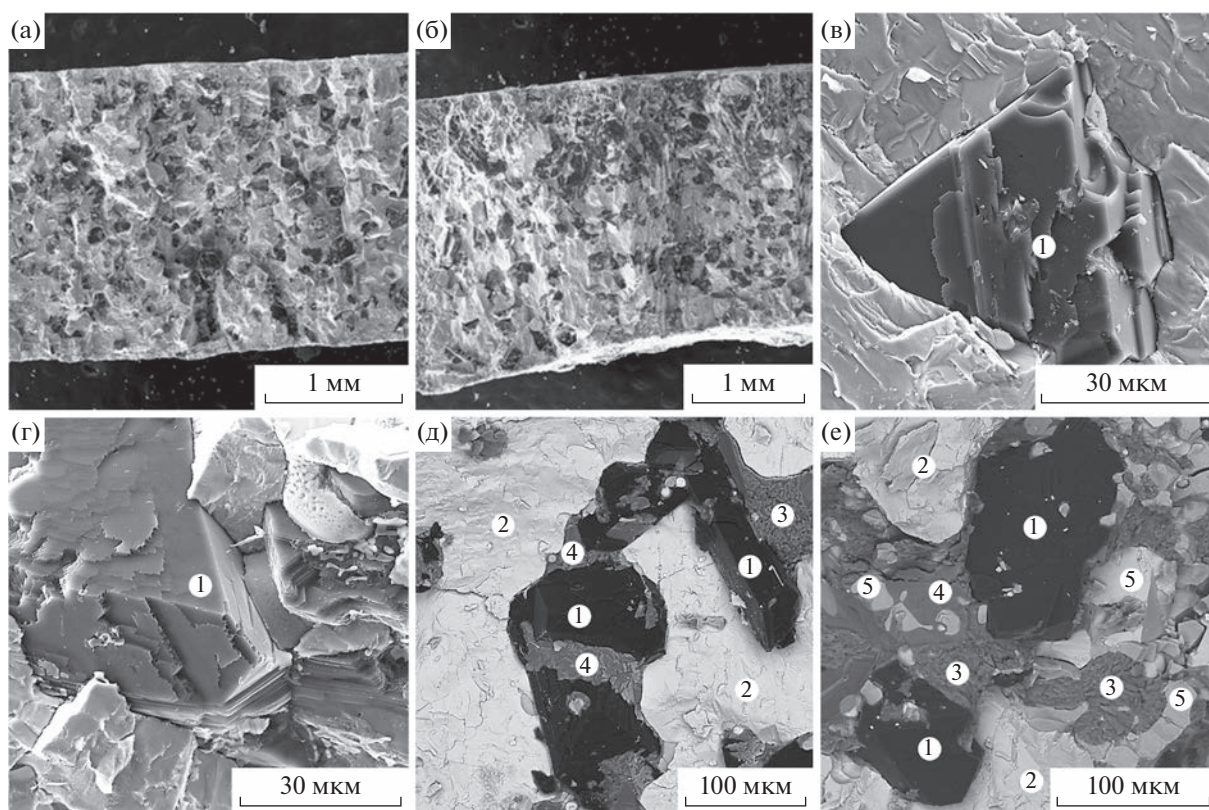
Состав флюидных включений, захваченных алмазами при росте, зависит от схемы сборки ростового объема в экспериментах. Разительно отличается и отношение $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$: 0.66 (опыт 4-19-19), 0.73 (4-25-21), 0.83 (4-36-21), то есть в данном ряду значительно увеличивается восстановленность флюидной фазы. В опыте 4-19-19 анализировались алмазы, образованные в источнике из графита и перекристаллизованные на месте без переноса в холодную зону ростового объема. Состав включений характеризуется очень высоким содержанием CO_2 (46.3 отн. %) и H_2O (20.0 отн. %) при относительно невысоком количестве углеводородов. Состав включений в алмазах, выращенных на затравках, из опыта 4-25-21 изменился в сторону увеличения количества кислородсодержащих углеводородов и уменьшения CO_2 (30.2 отн. %) и H_2O (5.1 отн. %). Но особенно сильно эта тенденция проявилась в эксперименте 4-36-21. Резко выросло относительное содержание кислородсодержащих углеводородов (до 53.2 отн. %) при значительном уменьшении количества CO_2 (12.5 отн. %) и особенно H_2O (0.6 отн. %).

ОБСУЖДЕНИЕ

Возможны два варианта участия карбонатов в генезисе алмазов в мантии Земли. Первый вари-



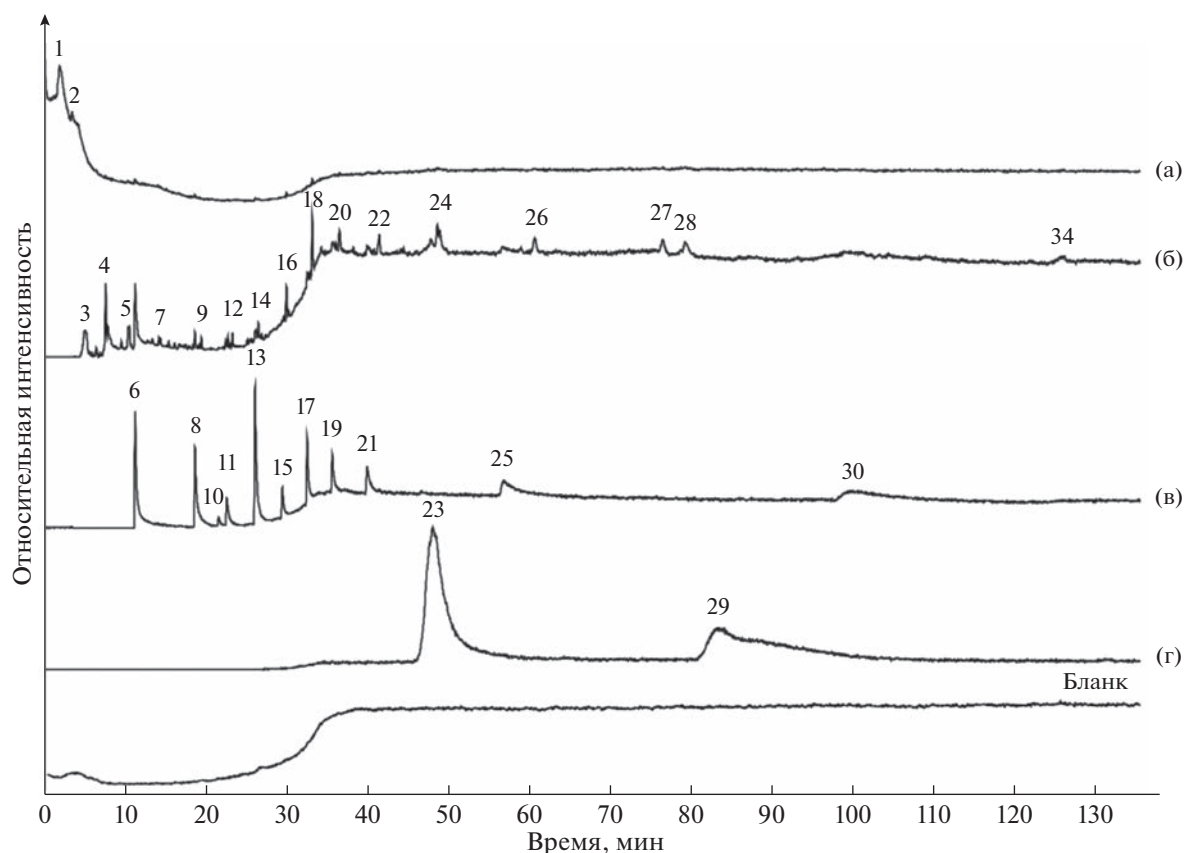
Фиг. 4. Образец из эксперимента 4-25-21: (а) — общий вид образца; (б) — отдельный выросший на затравку кристалл алмаза. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах.



Фиг. 5. Образцы из экспериментов 4-33-21 (а) и 4-36-21 (б), темные вкрапления — кристаллы алмаза: (в) — кристалл алмаза (эксперимент 4-33-21); (г) — сросток кристаллов алмаза (эксперимент 4-33-21); (д, е) — фазовые взаимоотношения в образце 4-36-21: 1 — алмаз; 2 — металлический сплав; 3 — карбонат; 4 — Ca,Fe-оксид; 5 — магнетит. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах (а, б, в, г) и в отраженных электронах (д, е).

ант связан с кристаллизацией алмаза из графита в карбонатных расплавах, аналогично реализованному в экспериментальных исследованиях (Akai-shi et al., 1990; Kanda et al., 1990 и др.). Образование алмаза при высоких PT -параметрах в системе

графит—карбонатный расплав, как и в системе графит—металлический расплав, как считается, происходит по раствор-расплавному механизму (Litvin, 2017). Но, вследствие большой разницы в величине растворимости углерода, гомогенная



Фиг. 6. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при ударном разрушении алмазов (Алмаз-1), полученных в источнике ниже карбонатной перегородки в эксперименте 4-19-19 в системе Fe,Ni—графит—CaCO₃ (перегородка в виде CaCO₃-слоя). Хроматограмма (а) по полному ионному току (TIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б — m/z (43+57+71+85); в — m/z 60; г — m/z 149.

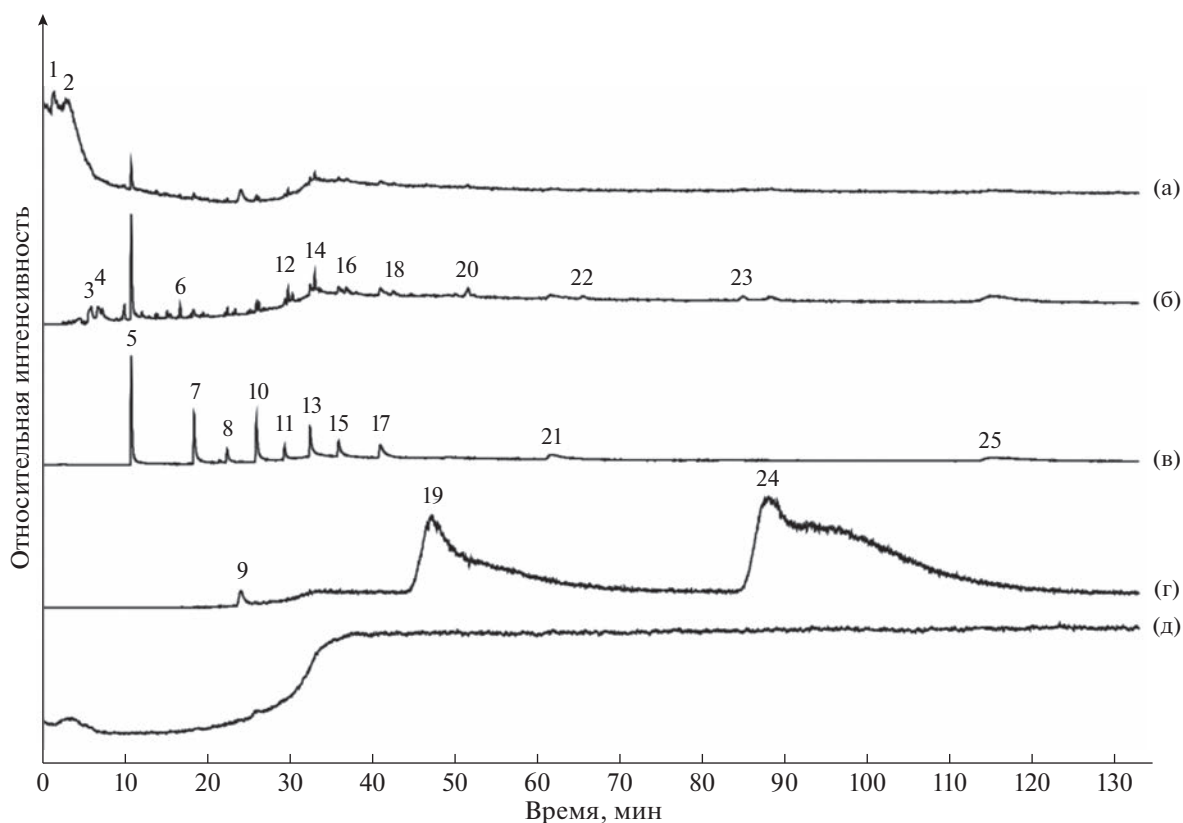
1. Диоксид углерода (CO₂); 2. Вода (H₂O); 3. Ацетальдегид (C₂H₄O); 4. Ацетон (C₃H₆O); 5. Бутаналь (C₄H₈O); 6. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 7. Пентаналь (C₅H₁₀O); 8. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 9. Октан (C₈H₁₈); 10. 3-Метилбутановая кислота (C₅H₁₀O₂); 11. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 12. Гептаналь (C₇H₁₄O); 13. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 14. Октаналь (C₈H₁₆O); 15. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 16. Нонаналь (C₉H₁₈O); 17. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 18. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 19. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 20. Ундеканаль (C₁₁H₂₂O); 21. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 22. Тетрадекан (C₁₄H₃₀); 23. 2-(2-Метилпропил)-3,5-ди(1-метилэтил)пиридин (C₁₅H₂₅N); 24. Тридеканаль (C₁₃H₂₆O); 25. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 26. Тетрадеканаль (C₁₄H₂₈O); 27. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 28. Пентадеканаль (C₁₅H₃₀O); 29. Ацетат 3-нитробензоэтанола (C₁₀H₁₁NO₄); 30. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂); 31. γ-Тетрадекалктон (C₁₄H₂₆O₂).

нуклеация алмаза в системе графит—расплав FeNi при давлении 5–7 ГПа происходит за первые минуты (и даже секунды) процесса, а в присутствии карбонатного расплава данный процесс замедляется в значительной степени.

Например, в работе (Пальянов и др., 1998) установили следующие временные параметры гомотермной нуклеации алмаза в системах графит—карбонаты при 7 ГПа и 1700–1750°C: в системе графит—CaCO₃ синтез алмаза произошел в течение 15 часов (при меньшей длительности экспериментов образования алмаза не было); в системе графит—(Ca,Mg)CO₃ индукционный период составил 4 часа; в системе с MgCO₃ — 18 часов. В исследовании (Sato et al., 1999) синтез алмаза при давлении 7.7 ГПа в системе MgCO₃ (60 мол. %)—

CaCO₃—графит при 1900°C произошел за 1 час, при 1800°C — за 8 часов и при 1700°C — за 11 часов. В присутствии чистого MgCO₃ алмазы синтезировали за 1 час при температуре 2000°C, в присутствии чистого CaCO₃ — за 6 часов при 1800°C и за 1 час при 2000°C.

Уменьшение *PT*-параметров синтеза алмаза возможно в расплавах легкоплавких щелочных карбонатов. Так, в исследовании (Palyanov et al., 1999) удалось синтезировать алмазы в присутствии расплава Na₂CO₃ при 5.7 ГПа и 1420°C в эксперименте длительностью 30 часов. Еще более сильно параметры образования алмаза снижаются при добавлении в ростовую систему флюида (до 1150°C), что соответствует минимальным величинам температуры и давления при синтезе в



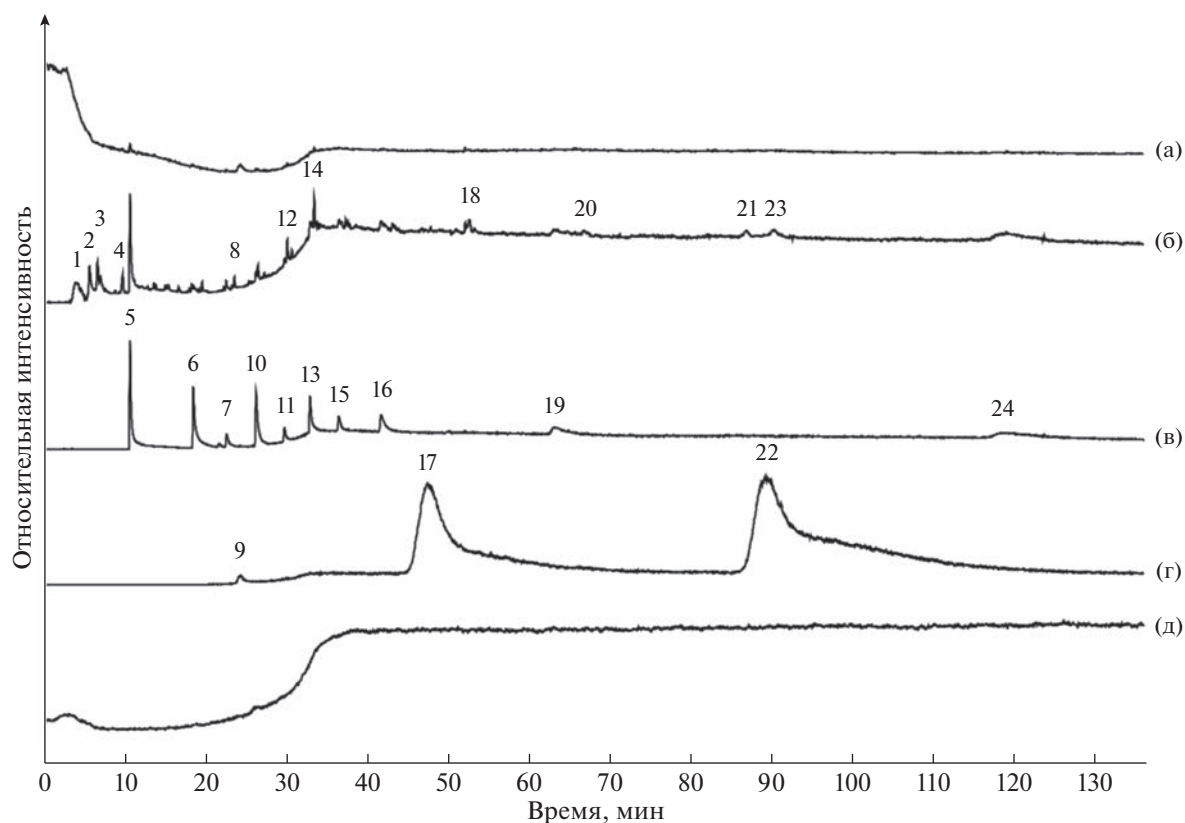
Фиг. 7. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-II), полученных в эксперименте 4-25-21 в верхней части ростового объема (выше карбонатного слоя) в системе Fe,Ni-графит-CaCO₃. Хроматограмма (а) по полному ионному току (ТИС) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б – m/z (43+57+71+85); в – m/z 60; г – m/z 149; д – бланк.

1. Диоксид углерода (CO₂); 2. Вода (H₂O); 3. Ацетонитрил (C₂H₃N); 4. Ацетон (C₃H₆O); 5. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 6. 2-Оксопропанамид (C₃H₅NO₂); 7. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 8. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 9. Фенол (C₆H₆O); 10. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 11. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 12. Нонаналь (C₉H₁₈O); 13. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 14. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 15. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 16. Ундеканаль (C₁₁H₂₂O); 17. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 18. Додеканаль (C₁₂H₂₄O); 19. 4-Формилбензойная кислота (C₈H₈O₃); 20. 2-Тридеканон (C₁₃H₂₆O); 21. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 22. 2-Тетрадеканон (C₁₄H₂₈O); 23. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 24. (3S)-3-(2-Метокси-4-метилфенил)бутановая кислота (C₁₂H₁₆O₃); 25. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂).

системе FeNi-графит (Fukunaga et al., 1999), но при этом сильно увеличивается инкубационный период нуклеации (до 120 часов) (Palyanov et al., 1999).

Теоретически графит/алмаз и карбонаты совместно могут присутствовать только при температуре и давлении моновариантных равновесий, соответствующих буферным ассоциациям ЕМОГ или ЕМОД. Существование карбонатов в области стабильности графита/алмаза или, наоборот, присутствие элементарного углерода в области стабильности карбонатов термодинамически запрещено (Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2015). Совместное их существование определяется кинетикой процессов с участием этих углеродсодержащих фаз. Но, как было показано выше, кинетически более вероятным случаем является образование алмаза в системе графит-расплав FeNi.

Второй вероятный вариант участия карбонатов в процессе генезиса алмазов связан с процессами декарбонизации, приводящими к появлению элементарного углерода (графита или алмаза), например, в результате субдукции в восстановленную мантию, в условиях стабильности металлических железосодержащих фаз (расплавов). В таком случае карбонаты выступают как источник углерода в процессе алмазообразования. Данный механизм экспериментально апробирован в (Чепуров и др., 2011) при исследовании взаимодействия Fe и CaCO₃. Обнаружено, что в результате реакции образуются Ca,Fe-оксиды и графит (эксперименты проведены при *PT*-параметрах термодинамической стабильности графита). Восстановление карбоната магния при взаимодействии с металлом в свободном состоянии (Fe,Ni) с образованием оксидной фазы (Mg,Fe-оксид) и элементарного углерода в виде алмаза экспериментально установле-



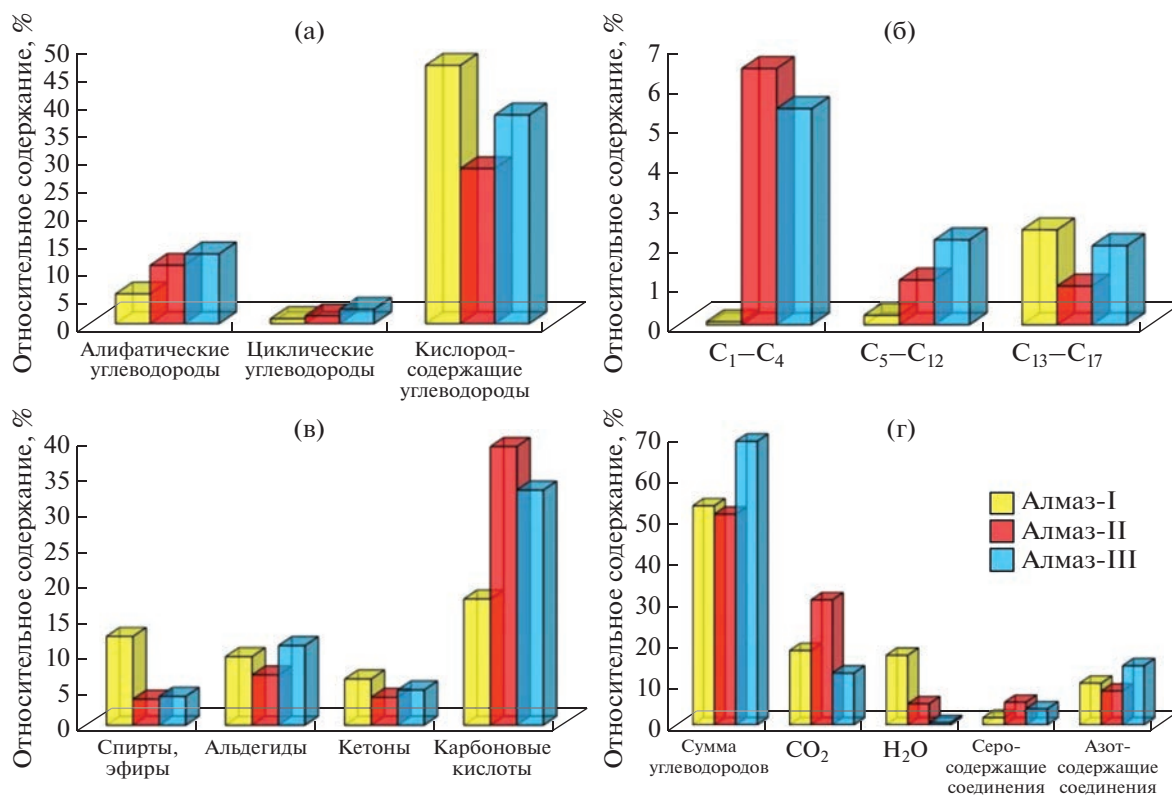
Фиг. 8. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-III) из эксперимента 4-36-19, полученных в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃ (исходная шихта представлена смесью металла (Fe,Ni), графита и карбоната (CaCO₃)). Хроматограмма (а) по полному ионному току (TIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б – m/z (43+57+71+85); в – m/z 60; г – m/z 149; д – бланк.

1. Ацетальдегид (C₂H₄O); 2. Изоциановая кислота (CHNO); 3. Пропаналь (C₃H₆O); 4. Бутаналь (C₄H₈O); 5. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 6. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 7. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 8. Нонан (C₉H₂₀); 9. Фенол (C₆H₆O); 10. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 11. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 12. Ундекан (C₁₁H₂₄); 13. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 14. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 15. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 16. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 17. 4-Формилбензойная кислота (C₈H₈O₃); 18. 1-Пентадецен (C₁₅H₃₀); 19. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 20. 2-Тетрадеканон (C₁₄H₂₈O); 21. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 22. (3S)-3-(2-Метокси-4-метилфенил)бутановая кислота (C₁₂H₁₆O₃); 23. Пентадеканаль (C₁₅H₃₀O); 24. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂).

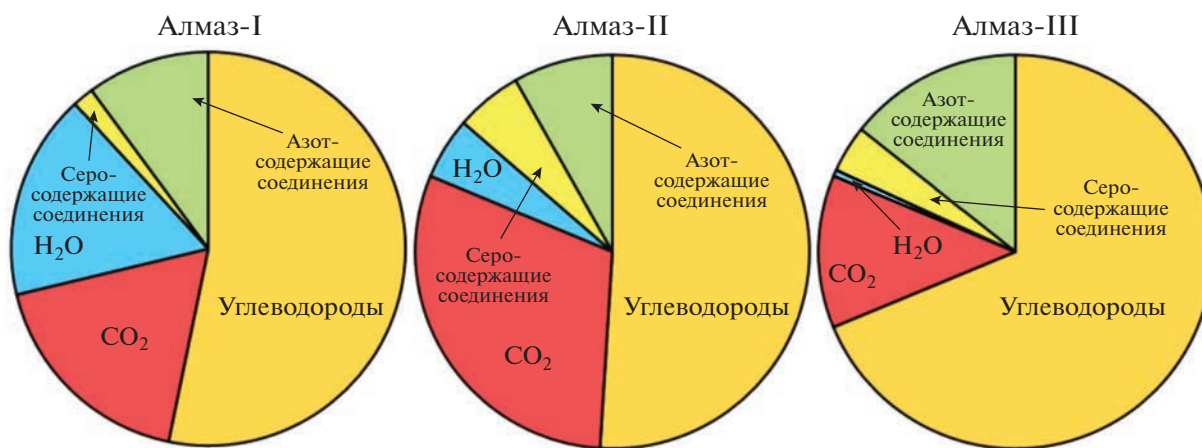
но при сверхвысоких давлениях (14 и 23 ГПа), соответствующих глубокой мантии (Rohrbach, Schmidt, 2011).

Позднее алмазы были синтезированы в системе Fe–Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO₃ при 6.5–7.5 ГПа и температурах выше 1300°C (Palyanov et al., 2013). При более низких температурах образовывался графит. В продуктах экспериментов присутствовали карбид железа (Fe₃C) и магниевюстит. Декарбонизацию MgCO₃ при 6 ГПа в диапазоне 1000–1600°C с образованием Fe₃C, магниевюстит и графита осуществили в работе (Мартirosян и др., 2015), но алмаз не был получен. Эти же авторы изучали декарбонизацию CaCO₃ при аналогичных *PT*-параметрах (Martirosyan et al., 2015). В продуктах экспериментов присутствовали карбиды Fe₃C и Fe₇C₃, оксид (Ca,Fe)O, графит. Алмаз также не был синтезирован.

Важно подчеркнуть, что при декарбонизации в условиях прогрессивного увеличения давления и, особенно, температуры первоначально образуется графит, а потом уже возможна кристаллизация алмаза. То есть кристаллизация алмаза происходит не при реакции декарбонизации непосредственно, а через стадию образования графита. Этот процесс сложный и многостадийный. Промежуточными стадиями в данном процессе являются реакции карбидообразования и кристаллизации графита, причем графит появляется даже при *PT*-параметрах термодинамической стабильности алмаза (Мартirosян и др., 2015; Palyanov et al., 2013; Martirosyan et al., 2015). Но лимитирующей стадией всего процесса является стадия собственно декарбонизации – разложения карбонатов на оксиды и CO₂. Если в металл-графитовых системах синтез алмаза проис-



Фиг. 9. Относительное содержание летучих из флюидных включений в алмазах, полученных в системе Fe,Ni–графит– $CaCO_3$: (а) – алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды; (б) – “легкие” (C_1-C_4), “средние” (C_5-C_{12}) и “тяжелые” ($C_{13}-C_{17}$) предельные углеводороды (парафины); (в) – кислородсодержащие углеводороды (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты); (г) – сумма углеводородов, углекислота, вода, азот- и серосодержащие соединения. Алмаз-I – алмаз из эксперимента 4-19-19; Алмаз-II – алмаз из эксперимента 4-25-21; Алмаз-III – алмаз из эксперимента 4-36-19.



Фиг. 10. Относительное содержание углеводородов (HCs), углекислоты, воды и азот- и серосодержащих соединений из флюидных включений в алмазах, полученных в системе Fe,Ni–графит– $CaCO_3$. Алмаз-I – алмаз из эксперимента 4-19-19; Алмаз-II – алмаз из эксперимента 4-25-21; Алмаз-III – алмаз из эксперимента 4-36-19.

ходит в течение первых минут, то скорость гомогенной нуклеации алмаза при разложении карбонатов, судя по данным (Palyanov et al., 2013), по крайней мере на три порядка медленнее.

Как указывалось выше, в субдукционных процессах допускается участие во флюиде углеводородных компонентов, более сложных, чем метан (до C_4) (Tao et al., 2018), и кислородсодержащих

Таблица 2. Состав (отн. %) летучих компонентов, выделившихся при механическом разрушении алмазов из экспериментов в системе FeNi–графит–CaCO₃ (по данным газовой хромато–масс–спектрометрии)

Название	MW*	Алмаз-I	Алмаз-II	Алмаз-III
Алифатические углеводороды:		9.69	10.5	12.6
Алканы (C ₁₈ H ₃₈)	16–254	9.02	8.5	9.6
Алкены (C ₁₅ H ₃₀)	42–210	0.67	2.0	3.0
Циклические углеводороды:		0.88	1.4	2.6
Циклоалканы (нафтенy), циклоалкены (C ₁₀ H ₁₆)	82–136	0.04	—	—
Арены (C ₁₅ H ₂₄)	78–204	0.84	1.4	2.6
Кислородсодержащие углеводороды:		16.55	39.0	53.2
Спирты и эфиры (C ₁₃ H ₂₄ O ₄)	32–244	4.82	3.6	4.0
Альдегиды (C ₁₆ H ₃₂ O)	44–240	6.61	7.0	11.2
Кетоны (C ₁₆ H ₃₂ O)	58–240	2.21	4.0	5.0
Карбоновые кислоты (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	60–228	2.91	24.4	33.0
Гетероциклические соединения:		0.20	0.20	0.30
Диоксаны (C ₈ H ₈ O ₂)	88	0.01	0.02	0.14
Фураны (C ₁₃ H ₂₂ O)	82–194	0.19	0.18	0.16
Азотсодержащие соединения (N₂–C₁₅H₂₅N)	28–219	5.9	8.2	14.2
Серосодержащие соединения (H₂S–C₁₃H₂₂S)	34–210	0.48	5.4	4.0
CO ₂	44	46.3	30.2	12.5
H ₂ O	18	20.0	5.1	0.6
Количество определенных компонентов		186	188	179
H/(O + H)		0.66	0.73	0.83
Алканы/Алкены		13.5	4.3	3.2

Примечание. * MW — номинальная масса.

Алмаз-I — алмаз из источника в опыте 4-19-19 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃ (сплошная перегородка); Алмаз-II — алмаз из верхней части ростового объема (выше карбонатной перегородки) из опыта 4-25-21 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃; Алмаз-III — алмаз из опыта 4-36-21 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃ [исходная шихта представлена смесью металла (Fe, Ni), графита и карбоната (CaCO₃)].

соединений, таких как уксусная кислота и ацетаты (Sverjensky et al., 2014). В комментарии (Ague, 2014) к статье (Sverjensky et al., 2014) указывалось, что для подтверждения такой возможности необходимо тестировать флюидные включения, захваченные природными минералами, включая алмазы, и случаи обнаружения углеводородов в эксперименте при мантийных условиях. Действительно, углеводороды, включая тяжелые (до C₁₆), и их кислородсодержащие производные были диагностированы во флюидной фазе при взаимодействии карбонатов CaCO₃ и MgCO₃ с железом (Сонин и др., 2014), а также в системе графит–серпентин–железо (Tomilenko et al., 2015). Тяжелые углеводороды, а также кислород-, азот-, серосодержащие органические соединения были диагностированы во флюидных включениях в синтезированных алмазах (Томиленко и др., 2018б), а также в природных алмазах (Томиленко и др., 2018а; Sobolev et al., 2019а, б).

Состав летучих, выделившихся из алмазов в экспериментах в системе FeNi–графит–CaCO₃, резко контрастирует с составом летучих из алмазов, выращенных в системе FeNi–графит без карбонатного материала. Для последних характерно высокое содержание углеводородов и их производных (до 86 отн. %) при небольшом количестве легких углеводородов метан–бутан (0.1–0.8 отн. %) и низком содержании CO₂ (3–9 отн. %), а отношение H/(O + H) достигает величины 0.95 (Томиленко и др., 2018б). Высокое относительное содержание CO₂ во флюидной фазе в системе с CaCO₃, как и пониженные значения H/(O + H), несомненно, вызвано разложением карбонатного вещества с выделением CO₂.

Пониженные значения H/(O + H) фиксируются во флюидной фазе во включениях в алмазах, кристаллизующихся в FeNi–графитовой ростовой системе в присутствии силикатов. Введение силикатных компонентов в виде оливина или ба-

зальта до 5 мас. % по отношению к FeNi-сплаву не препятствует росту алмазов (Федоров и др., 2008; Cherpurov et al., 2020a). При этом кристаллизуются алмазы октаэдрического габитуса, морфологически подобные алмазам из кимберлитов, с включениями, состоящими из силикатных, оксидных минералов совместно с FeNi-сплавом. Кроме того, они захватывают флюидные включения, состоящие в основном из углеводородов, включая тяжелые, и их производных, включая кислород-, азот- и серосодержащие, а также кремнийорганических соединений (Томиленко и др., 2021). Содержание CO_2 достигает 16 отн. %, а отношение $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$ находится в интервале 0.80–0.84.

ГХ-МС анализы природных алмазов пока немногочисленны (Томиленко и др., 2018a; Sobolev et al., 2019a, b), но, тем не менее, они уже сейчас позволяют утверждать, что природные алмазы кристаллизовались в обстановках с разным флюидным режимом, в среде, обогащенной углеводородами, включая тяжелые, и при подчиненном значении неорганических соединений (H_2O , CO_2). В природных алмазах также наблюдается корреляция, присущая синтетическим кристаллам: имеются алмазы с “существенно углекислотными” ($\text{H}/(\text{O} + \text{H}) = 0.74$) составами флюидных включений и, соответственно, с “существенно углеводородными” ($\text{H}/(\text{O} + \text{H}) = 0.93$) составами флюидных включений (Томиленко и др., 2018a).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты в сочетании с данными по флюидным включениям в природных алмазах являются дополнительным свидетельством возможного участия корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию. Обращает также внимание явление сегрегации алмазов вместе с оксидными фазами и карбонатным веществом в экспериментах 4-27-21, 4-33-21, 4-36-21. Перечисленные фазы имеют значительно более низкий удельный вес относительно металлического расплава, поэтому они по аналогии с силикатами должны всплывать в такой гетерогенной системе (Cherpurov et al., 2018, 2020b). Это, в свою очередь, увеличивает вероятность сохранности алмазов вследствие незначительной растворимости (или ее отсутствия) в оксидных и карбонатных системах. Данное явление может быть одним из объяснений широкого распространения микроалмазов (менее 0.5 мм) по сравнению с макроалмазами (Haggerty, 2019). Микроалмазы часто не имеют скульптур растворения в отличие от макроалмазов, которые вследствие дезинтеграции мантийных ксенолитов имеют большую вероятность контакта с флюидизированной кимберлитовой магмой с образованием на их поверхности специфических скульптур травления (Сонин и др.,

2004). Находясь непосредственно в мантийных ксенолитах, алмазы не подвергались воздействию процессов растворения или окисления, так как были окружены твердым силикатно-оксидным субстратом в присутствии минимального количества равновесного с алмазом флюида (Жимулев и др., 2004). Поэтому размер кристаллов мог играть существенную роль для сохранности алмазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонат кальция при взаимодействии с расплавом FeNi при высоких *PT*-параметрах разлагается с образованием Ca, Fe-оксидов и выделением CO_2 . В качестве акцессорной фазы может присутствовать магнетит. Вследствие образования твердых продуктов реакции (Ca, Fe-оксидов) при послойном заполнении ростового объема расположение карбоната кальция между графитом и FeNi-расплавом препятствует кристаллизации алмаза в слое графита и переносу углерода на затравочные кристаллы алмаза. При перемешивании компонентов в ростовом объеме происходит синтез и рост алмаза на затравочные кристаллы. Обнаружено явление сегрегации кристаллов алмаза совместно с карбонатом кальция и оксидными фазами — продуктами реакции в объеме металлического расплава.

В составе флюидной фазы, захваченной алмазами при росте в виде включений, диагностированы алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды, включая тяжелые соединения (C_{13} – C_{17}), CO_2 , H_2O , азот- и серосодержащие соединения. Состав флюидной фазы в исследованных алмазах более окисленный в сравнении с составом флюидных включений в алмазах, выращенных в системе FeNi–графит без карбоната. Полученные результаты коррелируют с данными по природным алмазам, среди которых имеются кристаллы с “существенно углекислотными” составами флюидных включений, что свидетельствует о возможном участии корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-17-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Томиленко А.А., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И. Устойчивость алмаза к окислению в экспериментах с минералами из мантийных ксенолитов при высоких *P-T* параметрах // *Геохимия*. 2004. Т. 42. № 6. С. 604–610.

- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Калинина В.В., Каги Х. Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах // Геохимия. 2016. № 10. С. 919–930.
<https://doi.org/10.7868/S0016752516100125>
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жаринов В.А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7–11 ГПа // Докл. АН. 1997. Т. 355. № 5. С. 669–672.
- Мартыросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273–1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 9. С. 1681–1692.
<https://doi.org/10.15372/GiG20150908>
- Пальонов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза в системах $\text{CaCO}_3\text{—C}$, $\text{MgCO}_3\text{—C}$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{—C}$ // Докл. АН. 1998. Т. 363. № 2. С. 23–233.
- Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Докл. АН. 2014. Т. 454. № 1. С. 84–88.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214010216>
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров С.А., Чепуров А.И. Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 212–221.
- Сонин В.М., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А., Тимина Т.Ю., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза при высоком давлении: относительная эффективность металл-графитовой и металл-карбонатной систем // Докл. АН. 2020. Т. 493. № 1. С. 31–36.
<https://doi.org/10.31857/S268673972007018X>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2018а. Т. 481. № 3. С. 310–314.
<https://doi.org/10.31857/S086956520001385-6>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П. Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe–Ni–C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2018б. Т. 481. № 4. С. 422–425.
<https://doi.org/10.31857/S086956520001817-1>
- Томиленко А.А., Чепуров А.А., Сонин В.М., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Жимулев Е.И., Тимина Т.Ю., Чепуров А.И. Состав летучих компонентов, захваченных алмазами при росте в металл-углерод-силикатной системе при высоком давлении и температуре // Геохимия. 2021. Т. 66. № 9. Р. 799–810.
<https://doi.org/10.31857/S0016752521080082>
- Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. 2008. № 4. С. 376–386.
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Об образовании элементного углерода при разложении CaCO_3 в восстановительных условиях при высоких Р–Т параметрах // Докл. АН. 2011. Т. 441. № 6. С. 806–809.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X11120233>
- Agrosi G., Tempesta G., Mele D., Caggiani M.C., Mangone A., Ventura G.D., Cestelli-Guidi M., Allegretta I., Hutchison M.T., Nimis P., Nestola F. Multiphase inclusions associated with residual carbonate in a transition zone diamond from Juina (Brazil) // Lithos. 2019. V. 350–351: 105279. DOI: . 2019.105279
<https://doi.org/10.1016/j.lithos>
- Ague J.J. Subduction goes organic // Nature Geos. 2014. V. 7. P. 860–861.
- Ague J.J., Nicolescu S. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions // Nat. Geosci. 2014. V. 7. P. 355–360.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2143>
- Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 578–581.
- Anzolini C., Marquardt K., Stagno V., Bindi L., Frost D.J., Pearson D.G., Harris J.W., Hemley R.J., Nestola F. Evidence for complex iron oxides in the deep mantle from FeNi(Cu) inclusions in superdeep diamond // PNAS. 2020. V. 117. № 35. P. 21088–21094.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2004269117>
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Jansses K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 260. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.038>
- Brovarone A.V., Sverjensky D.A., Piccoli F., Ressico F., Giovannelli D., Daniel I. Subduction hides high-pressure sources of energy that may feed the deep subsurface biosphere // Nat. Comm. 2020a. V. 11. № 1: 3880.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17342-x>
- Brovarone A.V., Tumiati S., Piccoli F., Ague J.J., Connolly J.A.D., Beyssac O. Fluid-mediated selective dissolution of subducting carbonaceous material: Implication for carbon recycling and fluid fluxes at forearc depths // Chem. Geol. 2020b. V. 549 (2): 119682.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119682>
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sub-lithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // Contrib. Mineral. Petrol. 2010. V. 160. P. 489–510.
<https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6>
- Buseck P.R., Beyssac O. From organic matter to graphite: Graphitization // Elements. 2014. V. 10 (6). P. 421–426.
<https://doi.org/10.2113/gselements.10.6.421>
- Chanyshv A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Sharygin I.S., Higo Y., Ohtani E. Transition from melting to carbonization of naphthalene, anthracene, pyrene and coronene at high pressure // Phys. Earth Planet. Inter. 2017. V. 270. P. 29–39.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2017.06.011>
- Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology // Eur. J. Mineral. 2020a. V. 32. P. 41–55.
<https://doi.org/10.5194/ejm-32-41-2020>

- Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Bagryantsev D.G., Osorgin N.Y.* Diamond formation during reduction of oxide– and silicate–carbon systems at high P–T conditions // *Eur. J. Mineral.* 1999. 11 (12). P. 355–362.
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Pomazansky B.S., Zemnukhov A.L.* Dissolution of diamond crystals in a heterogeneous (metal–sulfide–silicate) medium at 4 GPa and 1400 // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2018. V. 113. P. 59–67.
<https://doi.org/10.2465/jmps.170526>
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A.* Preservation conditions of CLIPPIR diamonds in the earth’s mantle in a heterogeneous metal–sulphide–silicate medium (experimental modeling) // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2020b. V. 115. P. 236–246.
<https://doi.org/10.2465/jmps.190818>
- Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A., Sonin V.* Where did the largest diamonds grow? The experiments on percolation of Fe–Ni melt through olivine matrix in the presence of hydrocarbons // *Lithos.* 2021. V. 404–405 (3):106437.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106437>
- Daver L., Bureau H., Boulard E., Gaillou E., Cartigny P., Pinti D.L., Belhadj O., Guignot N., Foy E., Esteve I., Baptiste B.* From the lithosphere to the lower mantle: An aqueous-rich metal-bearing growth environment to form type IIb blue diamonds // *Chem. Geol.* 2022. V. 613 (1–2): 121163.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121163>
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* The deep carbon cycle and melting in Earth’s interior // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 298. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
- Debret B., Sverjensky D.* Highly oxidizing fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 (1): 10351.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09626-y>
- Duncan M.S., Dasgupta R.* Rise of Earth’s atmospheric oxygen controlled by efficient subduction of organic carbon // *Nat. Geosci.* 2017. V. 10 (5). P. 387–392.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2939>
- Evans K.A., Reddy S.M., Tomkins A.G., Crossley R.J., Frost B.R.* Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere // *Lithos.* 2017. V. 278–281. P. 26–42.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.12.023>
- Frost D.J., McCammon C.* The redox state of Earth’s mantle // *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 2008. V. 36. P. 389–420.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322>
- Fukunaga O., Ko Y.S., Konoue M., Ohashi N., Tsurumi T.* Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond synthesis // *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. P. 2036–2042.
- Galvez M.E., Beyssac O., Martinez I., Benzerara K., Chaduteau C., Malvoisin B., Malavieille J.* Graphite formation by carbonate reduction during subduction // *Nat. Geosci.* 2013. V. 6. P. 473–477.
<https://doi.org/10.1038/NGEO1827>
- Gorce J.S., Caddick M.J., Bodnar R.J.* Thermodynamic constraints on carbonate stability and carbon volatility during subduction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. V. 519. P. 213–222.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.04.04>
- Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shcheglov D.* Formation of two crystal modifications of $\text{Fe}_7\text{C}_{3-x}$ at 5.5 GPa // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 1378–1384.
<https://doi.org/10.1107/S1600576719013347>
- Haggerty S.T.* Micro-diamonds: Proposed origins, crystal growth laws, and the underlying principle governing resource predictions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 266. P. 184–196.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.036>
- Hammouda T.* High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 214. P. 357–368.
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00361-3)
- Hutchison M.T., Dale C.W., Nowell G.M., Laiginhas F.A., Pearson D.G.* Age constraints on ultra-deep mantle petrology shown by Juina diamonds // 10th Intern. Kimberlite Conf. Bangalore. India. 2012. 10IKC–184
- Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.* Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 566–576.
<https://doi.org/10.1007/s00410-003-0518-2>
- Kaminsky F.* Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond // *Earth-Science Reviews.* 2012. V. 110 (1–4). P. 127–147.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>
- Kaminsky F.V., Wirth R.* Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *Can. Mineral.* 2011. V. 49. P. 555–572.
<https://doi.org/10.3749/canmin.49.2.555>
- Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* Morphology of synthetic diamonds grown from Na_2CO_3 solvent-catalyst // *J. Crystal Growth.* 1990. V. 106. P. 471–473
- Kelemen P.B., Manning C.E.* Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up // *PNAS.* 2015. V. 112 (30). P. E3997–E4006.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112>
- Kerrick D.M., Connolly J.A.D.* Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implication for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 189. P. 19–29.
- Li Z., Li J., Lange R., Liu J., Militzer B.* Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth’s transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 457. P. 395–402.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.027>
- Litvin Yu.A.* Genesis of diamonds and associated phases. Springer Mineralogy. 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-54543-1>
- Liu Y., Chen C., He D., Chen W.* Deep carbon cycle in subduction zones // *Sci. China. Earth Sci.* 2019. V. 62 (11). P. 1764–1782.
<https://doi.org/10.1007/s11430-018-9426-1>
- Malvoisin B., Chopin C., Brunet F., Galvez M.E.* Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction: a marker of serpentinite redox conditions // *J. Petrol.* 2012. V. 53 (1). P. 159–176.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egr060>

- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.* The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 49–59.
<https://doi.org/10.2465/jmps.141003a>
- Molina J.F., Poli S.* Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: Experimental study on H₂O–CO₂-bearing basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 176 (3–4). P. 295–310.
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00021-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00021-2)
- Nakamura Y., Yoshino T., Satish-Kumar M.* Pressure dependence of graphitization: implications for rapid recrystallization of carbonaceous material in subduction zone // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2020. V. 175:32.
<https://doi.org/10.1007/s00410-020-1667-2>
- Nestola F.* Inclusions in super-deep diamonds: windows on the very deep Earth // *Rend. Fis. Acc. Lincei.* 2017. V. 28. P. 595–604.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.* // *PNAS.* 2013. V. 110. P. 20408–20413.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1313340110>
- Palyanov 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.
- Plank T., Manning G.E.* Subducting carbon // *Nature.* 2019. V. 574. P. 343–352.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z>
- Presnall D.C., Gudfinnsson G.H.* Carbonate-rich in oceanic low-velocity zone and deep mantle // *Geological Society of America. Special Paper.* 2005. V. 388. P. 207–216.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.* Metal saturation in the upper mantle // *Nature.* 2007. V. 449. P. 456–458.
<https://doi.org/10.1038/nature0618>
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans., Klemme S.* The stability of Fe–Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 388. P. 211–221.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.007>
- Rohrbach A., Schmidt M.W.* Redox freezing and melting in Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature.* 2011. V. 472. P. 209–214.
<https://doi.org/10.1038/nature09899>
- Sato K., Akaishi M., Yamaoka S.* Spontaneous nucleation of diamond in system MgCO₃–CaCO₃–C at 7.7 GPa // *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. P. 1900–1905.
- 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. 105514–12.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105514>
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.* Diamonds and the geology of mantle carbon // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2013. V. 75. P. 355–421.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science.* 2016. V. 35. P. 1403–1405.
<https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
- Smith E.M., Shirey S.B., Wang W.* The very deep origin of the World's biggest diamond // *Gems & Gemology.* 2017. V. 53 (4). P. 388–403.
<https://doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388>
- Smith E.M., Shirey S.B., Richardson S.H., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Wang W.* Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle // *Nature.* 2018. V. 560. P. 84–88.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0334-5>
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.* Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019a. V. 266. P. 197–219.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.028>
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M.* Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering.* 2019b. V. 5. P. 471–478.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.002>
- Sonin V., Tomilenko A., Zhimulev E., Bul'bak T., Chepurov A., Babich Yu., Logvinova A., Timina T., Chepurov A.* The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C // *Sci. Rep.* 2022. V. 12:1246.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7>
- Stachel T., Luth R.W.* Diamond formation – Where, when and how? // *Lithos.* 2015. V. 220–223. P. 200–220.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.01.028>
- Stagno V., Frost D.J.* Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamonds in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 300. P. 72–84.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.038>
- Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y.* The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 169:16.
<https://doi.org/10.1007/s00410-015-1111-1>
- Sugano T., Ohashi N., Tsurumi T., Fukunaga O.* Pressure and temperature region of diamond formation in systems graphite and Fe containing alloy // *Diam. Relat. Mater.* 1996. V. 5. P. 29–33.
- Sverjensky D., Stagno V., Huang F.* Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Geosci.* 2014. V. 7. P. 909–913.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2291>
- Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B.* The Fe–Ni (Iron–Nickel) System // *J. Phase Equilibria.* 1991. V. 12 (3). P. 288–312.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J.* Synthesis of cubic diamond in graphite–magnesium carbonate and graphite–K₂Mg(CO₃)₂ systems at high pressure of 9–10 GPa region // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11 (10). P. 2622–2632.
- Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y.* Formation of abiotic hydrocarbon from reduc-

- tion of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 239. P. 390–408. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008>
- Thomsen T.B., Schmidt M.W.* Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 267. P. 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.027>
- Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P.* The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite–iron–serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C // *High Temp. – High Press.* 2015. V. 44. P. 451–465.
- Tumati S., Malaspina N.* Redox processes and the role of carbon-bearing volatiles from the slab–mantle interface to the mantle wedge // *J. Geol. Soc. London*. 2019. V. 176. P. 388–397. <https://doi.org/10.1144/jgs2018-046>
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.* Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*. 2011. V. 334 (6052). P. 54–57. <https://doi.org/10.1126/science.1209300>
- Wirth R., Dobrzynetskaia L., Harte B., Schreiber A., Green H.W.* High-Fe (Mg,Fe) inclusions in diamond apparently from the lowermost mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 404. P. 365–375. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.010>
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L.* Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chem. Geol.* 2014. V. 363. P. 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.033>