

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; Kelement, Manning, 2015; Li et al., 2017; Litvin, 2017; Gorce et al., 2019 и др.). Причем карбонаты могут субдуцироваться 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.

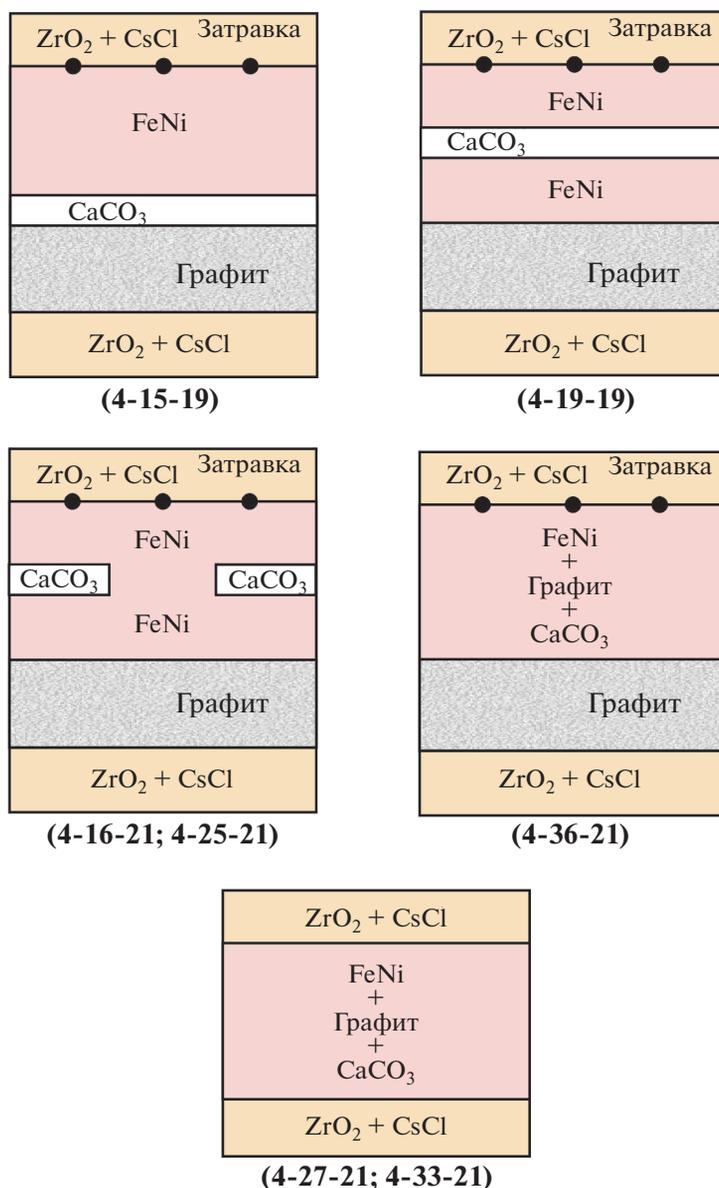
Присутствие элементного углерода (графита или алмаза) и карбонатных минералов или расплавов в мантии буферизуется фугитивностью кислорода. В перидотитовой мантии стабильность карбонатов, по оценкам (Stagno, Frost, 2010), простирается до глубин 100–150 км, то есть глубже 150 км – в область существования 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 (Cherupov 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 (беспредельный аппарат “разрезная сфера”) по методике, созданной в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН. Детали методики опубликованы в (Cherupov et al., 2020; Cherupov 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 , ZrO_2 , $CsCl$) 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 (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O).

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°С. В качестве затравочных кристаллов использовали алмазы, синтезированные в системе Fe,Ni (36 мас. %) – графит при высоких *PT*-параметрах.

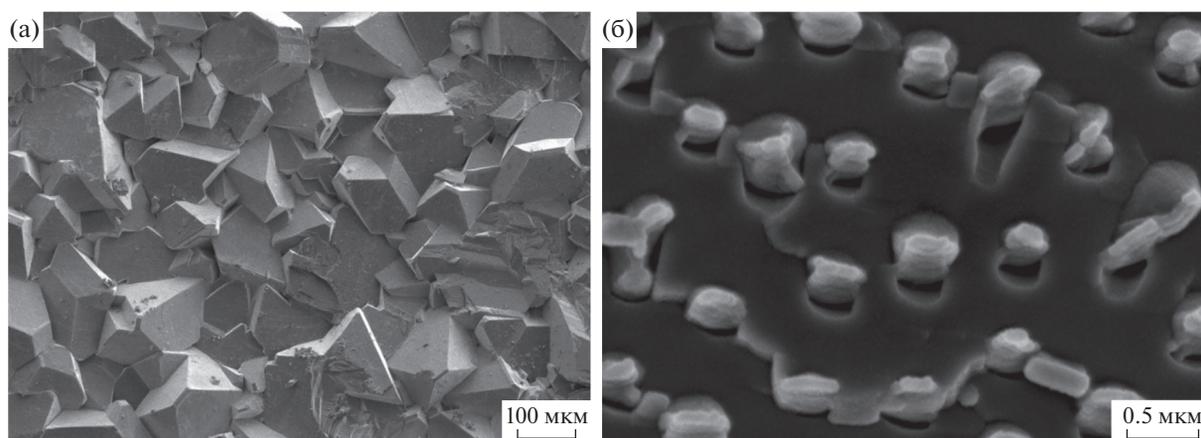
После опыта образец исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа INCA Energy 450+ Xmax-80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН, и на сканирующем электронном микроскопе I540 XB Crossbeam, Carl Zeiss в ЦКП “Наноструктуры” 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 VX-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°С 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

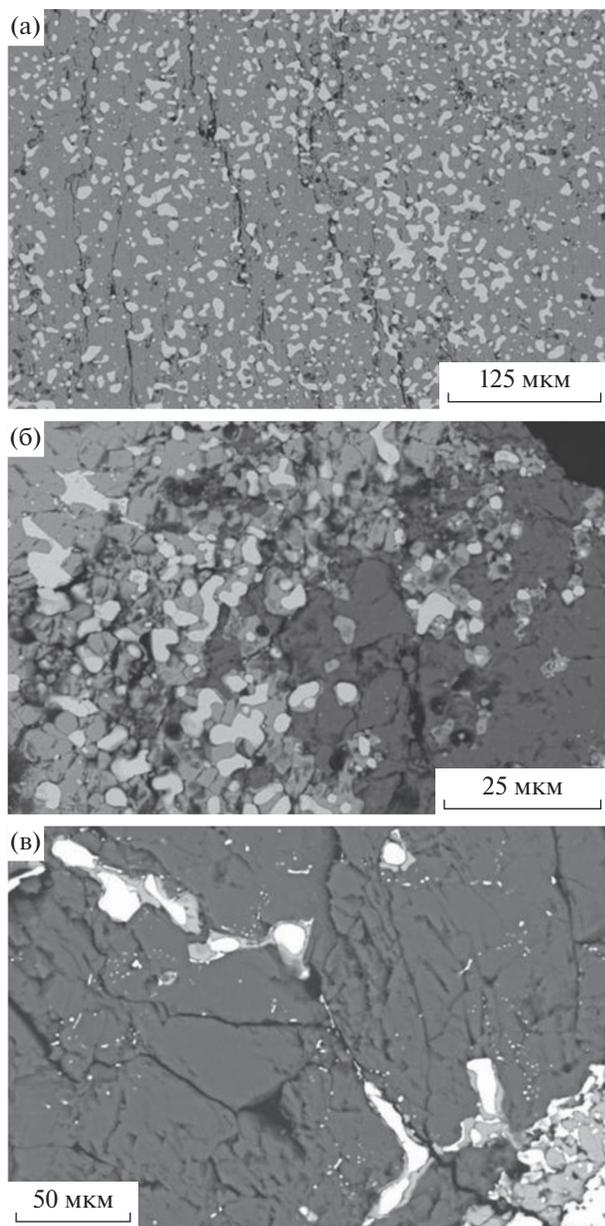
При расположении слоя CaCO_3 между графитом и металлом (эксперимент 4-15-19 длительность 90 минут) взаимодействия при параметрах опыта не произошло. Слой карбоната механически легко отделился от графита и металла. При расположении слоя CaCO_3 между слоями FeNi и увеличении длительности до 7 часов (эксперимент 4-19-19) в образце в слое графита образовался друзовый агрегат остросереберных 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, остросереберные 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.

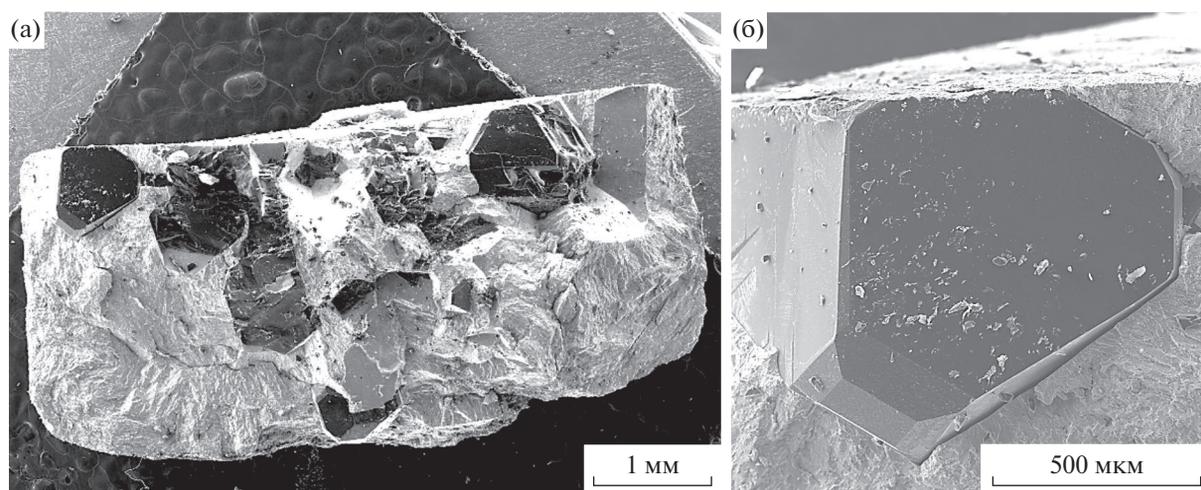
Флюидная фаза

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 .

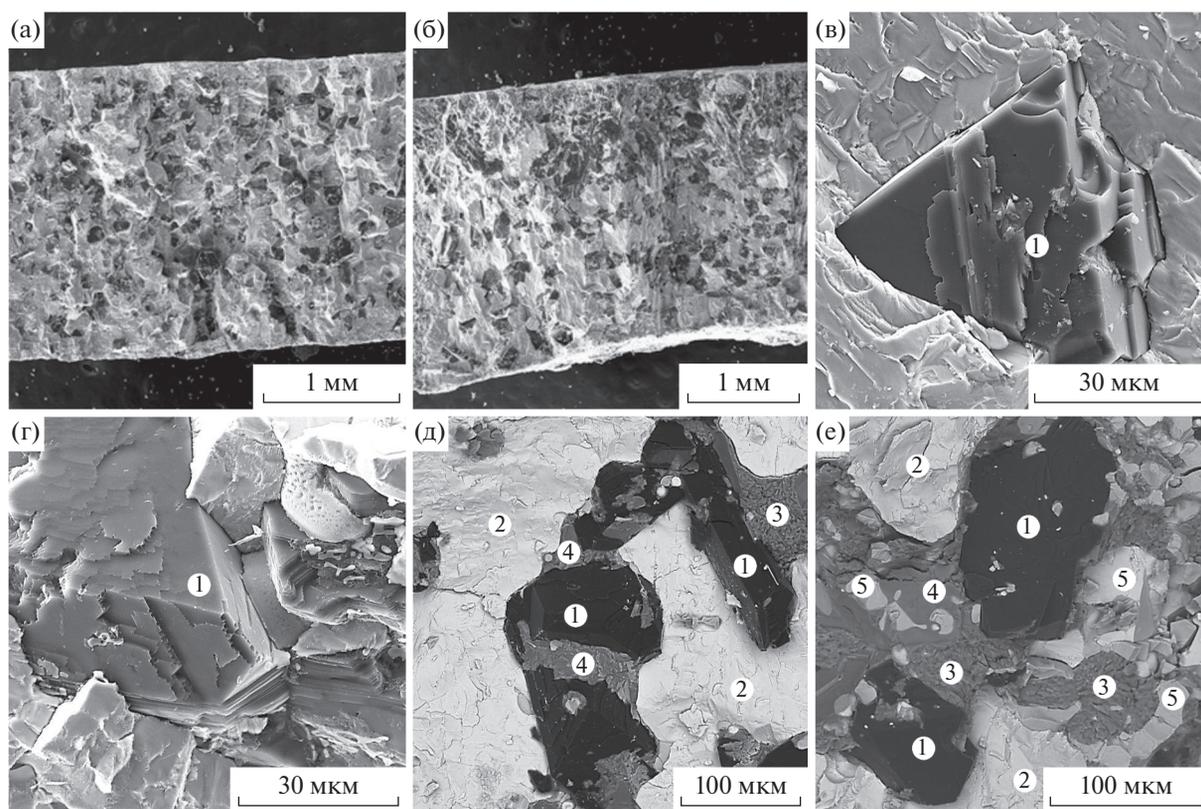
Состав флюидных включений, захваченных алмазами при росте, зависит от схемы сборки ростового объема в экспериментах. Разительно отличается и отношение $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$: 0.66 (опыт 4-19-19), 0.73 (4-25-21), 0.83 (4-36-21), то есть в данном ряду значительно увеличивается восстановленность 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-



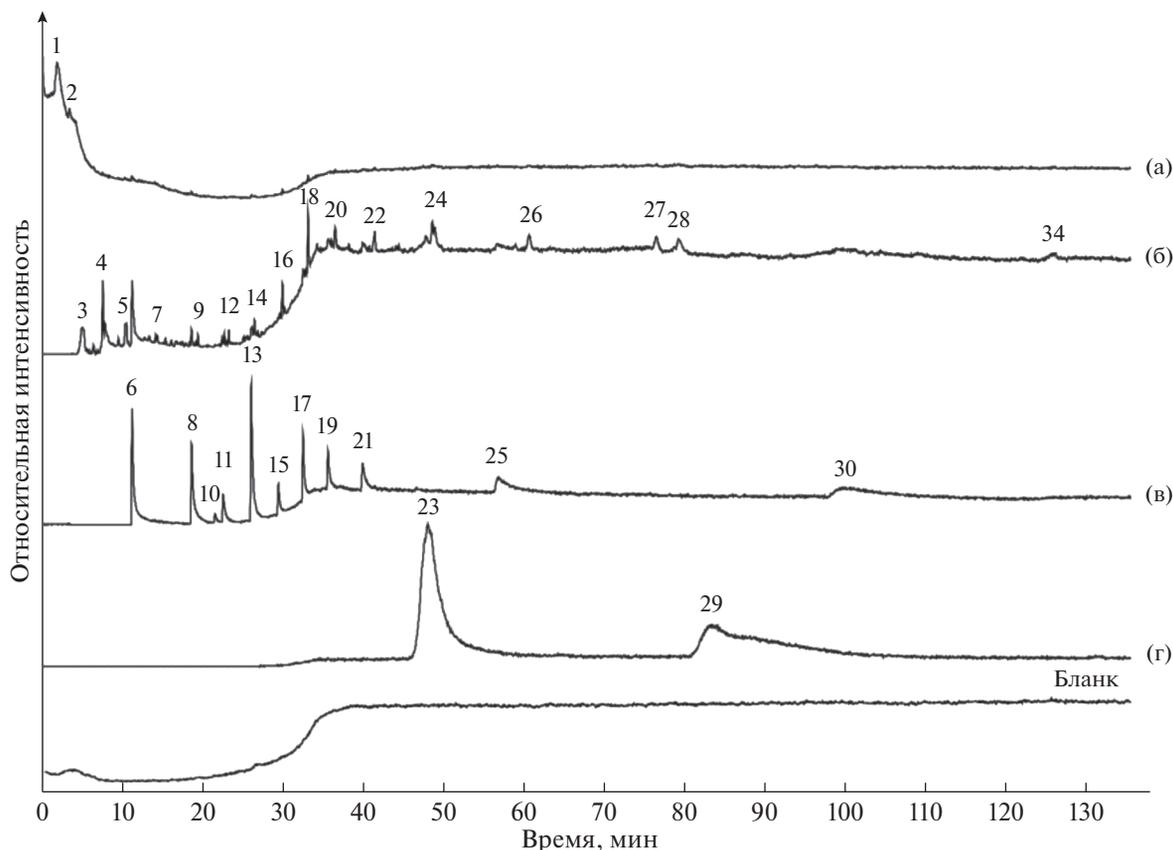
Фиг. 4. Образец из эксперимента 4-25-21: (а) – общий вид образца; (б) – отдельный выросший на затравку кристалл алмаза. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах.



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 (Akaiishi 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.

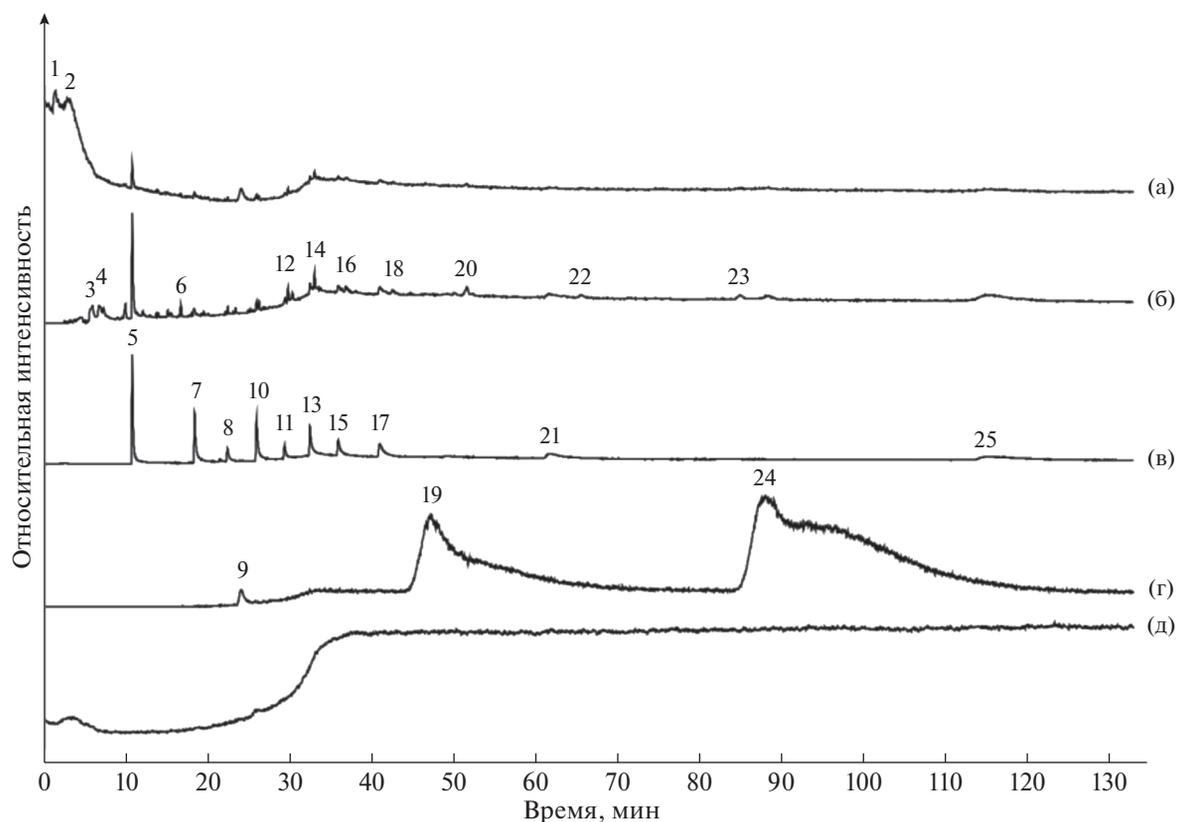
1. Диоксид углерода (CO₂); 2. Вода (H₂O); 3. Ацетальдегид (C₂H₄O); 4. Ацетон (C₃H₆O); 5. Бутаналь (C₄H₈O); 6. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 7. Пентаналь (C₅H₁₀O); 8. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 9. Октан (C₈H₁₈); 10. 3-Метилбутановая кислота (C₅H₁₀O₂); 11. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 12. Гептаналь (C₇H₁₄O); 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 -Тетрадекалактон (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 гомогенной 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



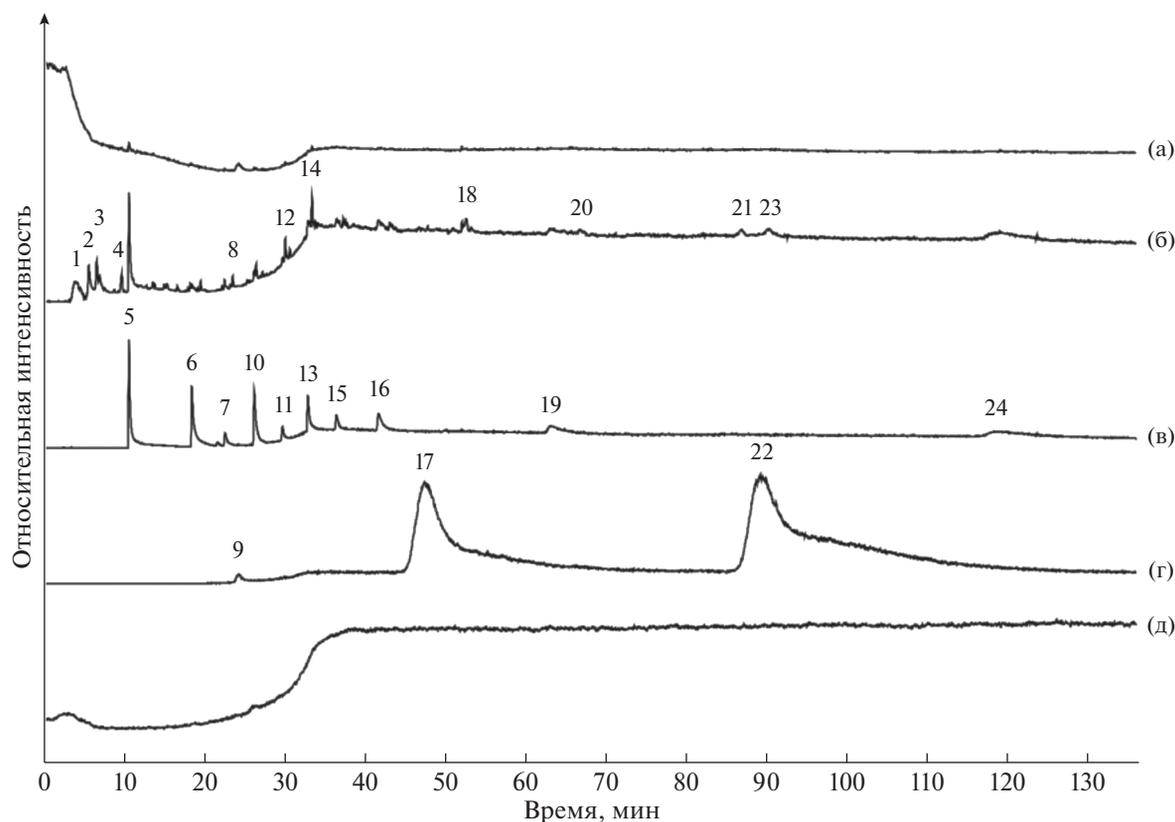
Фиг. 7. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-II), полученных в эксперименте 4-25-21 в верхней части ростового объема (выше карбонатного слоя) в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃. Хроматограмма (а) по полному ионному току (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 декарбонатизации, 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 установлен-



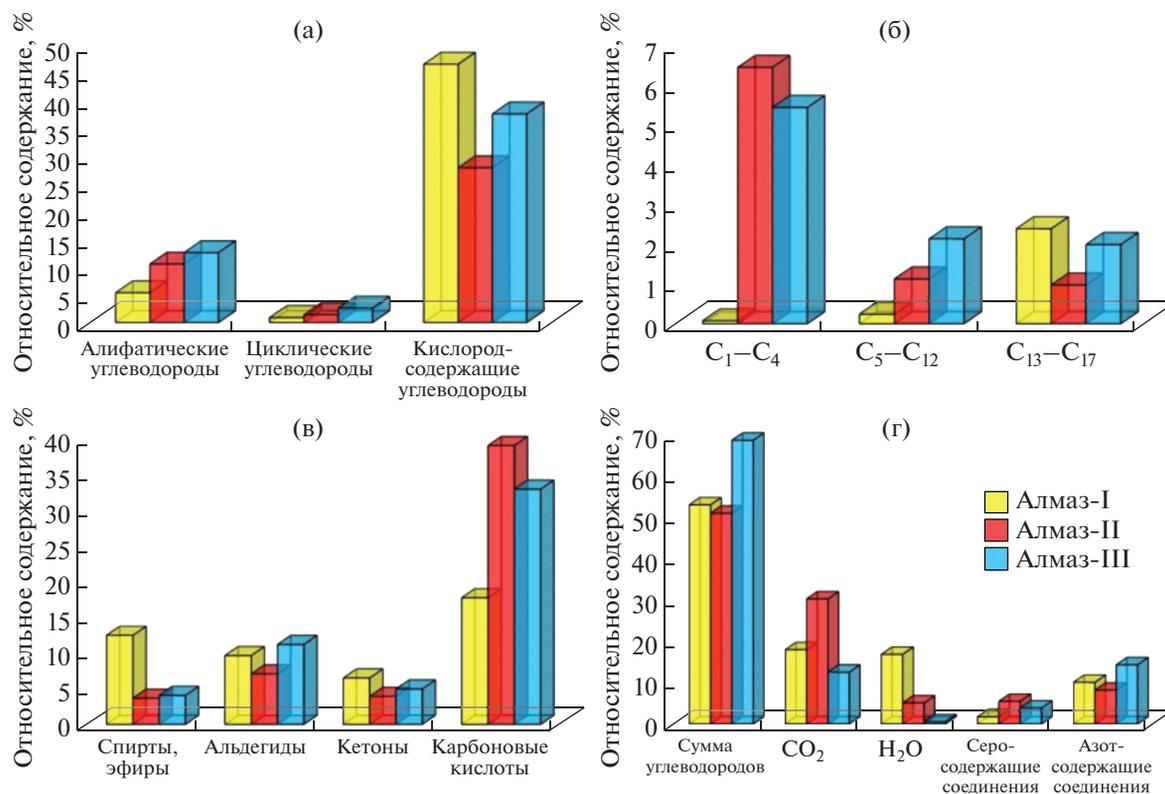
Фиг. 8. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-III) из эксперимента 4-36-19, полученных в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃ (исходная шихта представлена смесью металла (Fe,Ni), графита и карбоната (CaCO₃)). Хроматограмма (а) по полному ионному току (ПИС) 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).

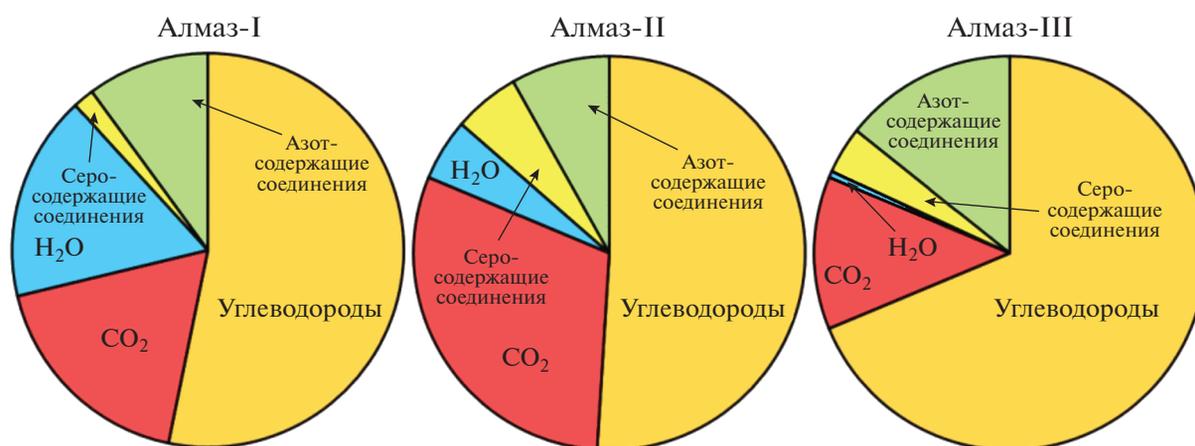
но при сверхвысоких давлениях (14 и 23 ГПа), соответствующих глубокой мантии (Rohrbach, Schmidt, 2011).

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. Декарбонатизацию 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 декарбонатизацию 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 декарбонатизации в условиях прогрессивного увеличения давления и, особенно, температуры первоначально образуется графит, а потом уже возможна кристаллизация алмаза. То есть кристаллизация алмаза происходит не при реакциях декарбонатизации 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 декарбонатизации – 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–CaCO₃: (а) – алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды; (б) – “легкие” (C₁–C₄), “средние” (C₅–C₁₂) и “тяжелые” (C₁₃–C₁₇) 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–CaCO₃. 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 C₄) (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 _n H _{2n+2})	16-254	9.02	8.5	9.6
Алкены (C _n H _{2n})	42-210	0.67	2.0	3.0
Циклические углеводороды:		0.88	1.4	2.6
Циклоалканы (нафтены), циклоалкены (C ₆ H ₁₀ –C ₁₀ H ₁₆)	82-136	0.04	–	–
Арены (C ₆ H ₆ –C ₁₅ H ₂₄)	78-204	0.84	1.4	2.6
Кислородсодержащие углеводороды:		16.55	39.0	53.2
Спирты и эфиры (C _n H _{2n+2} O–C ₁₃ H ₂₄ O ₄)	32-244	4.82	3.6	4.0
Альдегиды (C ₂ H ₄ O–C ₁₆ H ₃₂ O)	44-240	6.61	7.0	11.2
Кетоны (C ₃ H ₆ O–C ₁₆ H ₃₂ O)	58-240	2.21	4.0	5.0
Карбоновые кислоты (C ₂ H ₄ O ₂ –C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	60-228	2.91	24.4	33.0
Гетероциклические соединения:		0.20	0.20	0.30
Диоксаны (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.01	0.02	0.14
Фураны (C ₅ H ₆ O–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; Cherupov 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 кремнийогранических соединений (Томиленко и др., 2021). Содержание CO₂ достигает 16 отн. %, а отношение Н/(О + Н) 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 (H₂O, CO₂). В природных алмазах также наблюдается корреляция, присущая синтетическим кристаллам: имеются алмазы с “существенно углекислотными” (Н/(О + Н) = 0.74) составами флюидных включений и, соответственно, с “существенно углеводородными” (Н/(О + Н) = 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 (Cherupov 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 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 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 (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 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., Жарииков 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.
- Мартиросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э.* Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273–1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // *Геология и геофизика*. 2015. Т. 56. № 9. С. 1681–1692.
<https://doi.org/10.15372/GiG20150908>
- Пальянов 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 P–T 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>
- Chanyshev 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–sulfide–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 Fe₇C_{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. 101KC-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 Na₂CO₃ solvent-catalyst // *J. Crystal Growth.* 1990. V. 106. P. 471–473
- Kelement 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 volatiles 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: Evidens 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.
- Tumiati 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., Dobrzhinetskaya 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>