

РОЛЬ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ САМОРОДНОЕ ЖЕЛЕЗО, В ОБРАЗОВАНИИ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ *P-T*-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Ю.В. Баталева¹, Ю.Н. Пальянов^{1,3}, А.Г. Сокол^{1,3}, Ю.М. Борздов¹, О.А. Баюков²

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

² Институт физики им. В.Л. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Экспериментальное моделирование процессов образования железистых карбонатно-силикатных расплавов при взаимодействии карбонат—оксид—металл проведено в системе $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}^0$ при давлениях 6.3 и 7.5 ГПа, в интервале температур 1150—1650 °С, на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). В субсолидусной области (1150—1450 °С) параллельно реализуются реакции декарбонизации с образованием пироп-альмандина ($\text{Fe}\# = 0.40\text{—}0.75$) и CO_2 -флюида, а также редокс-взаимодействия карбоната и Fe^0 , приводящие к кристаллизации карбида железа в ассоциации с магнезиовюститом ($\text{Fe}\# = 0.75\text{—}0.85$). Установлено, что образование графита происходит при восстановлении карбоната или CO_2 -флюида карбидом железа и в ходе редокс-взаимодействия магнезиовюстит + CO_2 , в результате чего в ассоциации с графитом кристаллизуется Fe^{3+} -содержащий магнезиовюстит. В интервале 1450—1650 °С установлена генерация карбонатно-силикатных расплавов, сосуществующих с пироп-альмандином, магнезиовюститом, магнетитом, феррошпинелью и графитом. Состав полученных расплавов характеризуется концентрацией $\text{SiO}_2 \approx 10\text{—}15$ мас. %, валовым содержанием оксидов железа 36—43 мас. % и значениями $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.18\text{—}0.23$. Эти обогащенные Fe^{3+} карбонатно-силикатные расплавы/флюиды насыщены углеродом и являются средней кристаллизации графита. Оксидные и силикатные фазы (альмандин, феррошпинель, магнетит), сосуществующие с графитом, также характеризуются очень высокими величинами $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$. Установлено, что обогащенные Fe^{3+} карбонатно-силикатные расплавы могут возникать при взаимодействии Fe^0 -содержащих пород с карбонатизированными породами. В условиях восстановленной мантии (в присутствии карбидов или оксидов железа) расплавы подобного состава могут являться одновременно источником углерода и средой кристаллизации графита. После отделения и подъема эти железистые карбонатно-силикатные расплавы могут быть потенциальными агентами окислительного метасоматоза в условиях литосферной мантии.

Карбонатно-силикатный расплав, графит, CO_2 -флюид, карбид железа, гранат, редокс-градиент, высокобарический эксперимент.

THE ROLE OF ROCKS SATURATED WITH METALLIC IRON IN THE FORMATION OF FERRIC CARBONATE–SILICATE MELTS: EXPERIMENTAL MODELING UNDER LITHOSPHERIC MANTLE *PT*-CONDITIONS

Yu.V. Bataleva, Yu.N. Palyanov, A.G. Sokol, Yu.M. Borzdov, and O.A. Bayukov

Experimental modeling of the processes of formation of ferric carbonate–silicate melts through the carbonate–oxide–metal interaction is performed in the system $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}^0$ at 6.3 and 7.5 GPa and within 1150–1650 °C, using a multianvil high-pressure apparatus of «split-sphere» type (BARS). Two parallel reactions run in the subsolidus region (1150–1450 °C): decarbonation, producing pyrope-almandine ($\text{Fe}\# = 0.40\text{—}0.75$) and CO_2 fluid, and redox interaction between carbonate and Fe^0 , resulting in the crystallization of iron carbide in assemblage with magnesiowüstite ($\text{Fe}\# = 0.75\text{—}0.85$). It is shown that the reduction of carbonate or CO_2 fluid by iron carbide and parallel redox interaction of magnesiowüstite with CO_2 produce graphite in assemblage with Fe^{3+} -containing magnesiowüstite. In the temperature range 1450–1650 °C, generation of carbonate–silicate melts coexisting with pyrope-almandine, magnesiowüstite, magnetite, ferrosphenel, and graphite takes place. The composition of the produced melts is as follows: $\text{SiO}_2 \approx 10\text{—}15$ wt.%, $\Sigma\text{Fe}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 36\text{—}43$ wt.%, and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.18\text{—}0.23$. These Fe^{3+} -enriched carbonate–silicate melts/fluids are saturated with carbon and are the medium of graphite crystallization. Oxide and silicate phases (almandine, ferrosphenel, and magnetite) coexisting with graphite are also characterized by high $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values. It has been established that Fe^{3+} -enriched carbonate–silicate melts can result from the interaction of Fe^0 -containing rocks with carbonated rocks. In the reduced mantle (with the presence of iron carbides or oxides), melts of this composition can be the source of carbon and the medium of graphite crystallization at once. After separation and ascent, these ferric carbonate–silicate melts can favor oxidizing metasomatism in the lithospheric mantle.

Carbonate–silicate melt, graphite, CO_2 fluid, iron carbide, garnet, redox gradient, high-pressure experiment

ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям, значения фугитивности кислорода (f_{O_2}) в субкратонной литосферной мантии с увеличением глубины снижаются с FMQ – 1 до FMQ – 5 лог. ед., на этой основе делается вывод, что литосферная мантия с глубиной становится все более восстановленной [Ballhaus, Frost, 1994; Woodland, Koch, 2003; McCammon, Kopylova, 2004; Stagno et al., 2013; Shirey et al., 2013]. В ряде экспериментальных работ показано, что на глубинах более 250 км f_{O_2} в мантийных породах может понижаться настолько, что становится устойчивым металлическое железо [Frost et al., 2004; Frost, McCammon, 2006; Rohrbach et al., 2007, 2011]. Однако, несмотря на основную тенденцию уменьшения f_{O_2} с глубиной, существуют данные о мантийных породах, подвергшихся интенсивному метасоматическому окислению, в результате чего фугитивность кислорода в них достигает значений FMQ + 1 лог. ед. [Woodland, Koch, 2003; Creighton et al., 2009]. Обнаружение столь сильноокисленных пород свидетельствует о том, что часть литосферной мантии подверглась воздействию подвижных окисленных флюидов/расплавов — метасоматических агентов, роль которых могут играть карбонатсодержащие расплавы и/или окисленные компоненты C-O-H-флюида [Luth, 1999; Когарко, 2006; Рябчиков, 2009; Malaspina et al., 2010; Рябчиков, Когарко, 2010], а также обогащенные Fe^{3+} силикатные расплавы/флюиды [Hirschmann, 2009; Kelley, Cottrell, 2009].

Как показано в работах, посвященных изучению глубинного цикла углерода [Hirschman, Dasgupta, 2009; Dasgupta, Hirschman, 2010; Walter et al., 2011; Harte, Richardson, 2012; Shirey et al., 2013; Dasgupta, 2013], одним из основных механизмов транспортировки карбонатсодержащих расплавов/флюидов в литосферную мантию является субдукция. Вследствие субдукции корового материала в мантию осуществляется не только генерация флюидов и частичное плавление [Schrauder, Navon, 1994; Walter et al., 2008; Klein-BenDavid et al., 2009, 2010; Kopylova et al., 2010], но и становятся возможными редокс-взаимодействия окисленного (карбонатно-окисдно-силикатного) материала с восстановленными Fe^0 -содержащими породами [Rohrbach, Schmidt, 2011]. Подтверждением возможного взаимодействия субдуцированных карбонатов, оксидов и силикатов с восстановленными глубинными породами являются данные по включениям в алмазах, состав которых варьирует от сильновосстановленных, таких как металлическое железо, муассонит, карбиды [Соболев и др., 1981; Stachel et al., 1998; Jacob et al., 2004; Kaminsky, Wirth, 2011], до окисленных, включающих не только силикаты и оксиды [Соболев, 1974; Meyer, Svisero, 1975; Harris, 1992; Haggerty, 1995; Sobolev et al., 1997, 1998; Bulanova, 1995], но и карбонаты и CO_2 [Schrauder, Navon, 1993; Wang et al., 1996; Stachel et al., 1998].

Для того чтобы понять основные закономерности и механизмы взаимодействия окисленных минеральных фаз и расплавов/флюидов с восстановленными минералами в глубинных зонах Земли, необходимо проведение детальных экспериментальных исследований, однако в настоящее время такие работы в этом направлении единичны в связи с методическими трудностями. Разработка оригинальной методики [Palyanov et al., 2007] дала нам возможность провести экспериментальное моделирование углеродпродуцирующих процессов при редокс-взаимодействии карбонатсодержащих расплавов и/или флюидов с мантийными минералами-концентраторами железа (ильменит, хромит, вюстит, Fe^0 , пирротин) при P - T -параметрах литосферной мантии в системах карбонат—оксид [Bataleva et al., 2012; Баталева и др., 2012], карбонат—оксид—сульфид [Palyanov et al., 2007] и карбонат—металл [Palyanov et al., 2013]. Целью настоящего исследования является экспериментальное моделирование процессов генерации углеродпродуцирующих железистых карбонат-силикатных расплавов/флюидов и образования высокожелезистых минеральных фаз в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл.

МЕТОДИКА

Экспериментальные исследования проведены на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2010] в системе $Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO_3$ — SiO_2 — Al_2O_3 — Fe^0 при давлениях 6.3 и 7.5 ГПа, в интервале температур 1150—1650 °С, длительностью от 8 до 20 ч. Детали методики экспериментов, использованной для моделирования процессов образования углеродпродуцирующих карбонат-силикатных расплавов/флюидов в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл в настоящей работе, подробно изложены в [Palyanov et al., 2007, 2013; Bataleva et al., 2012]. Применение данной методики предусматривает создание редокс-градиента путем разделения реакционного объема ампулы на внешнюю, карбонат-оксидную (окисленную), и внутреннюю, содержащую концентратор железа (восстановленную), части (рис. 1, а). Такая схема сборки позволяет создать условия для прохождения реакций декарбонатизации и генерации железистых карбонатсодержащих расплавов при мантийных P - T -параметрах, а также реализовать углеродпродуцирующее редокс-взаимодействие образовавшегося флюида/расплава с фазами-концентраторами железа. Для этого при сборке в Рт-ампулы (внешним диаметром 10 мм (6.3 ГПа) и 6 мм (7.5 ГПа)) помещали капсулу из подпрессованной смеси оксидов и карбонатов ($Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO_3 + Al_2O_3 + SiO_2$). В центр этой капсулы монтировали спрессованный цилиндр из Fe^0 .

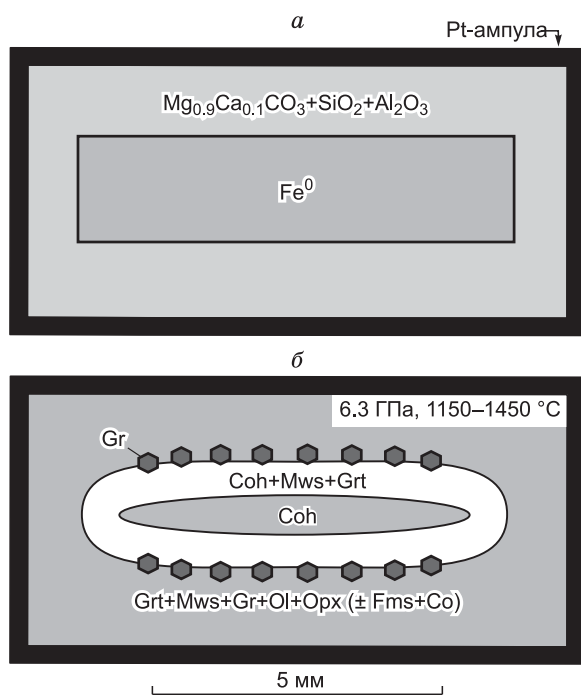


Рис. 1. Схема сборки ампул (а) и схема реакционного взаимодействия карбонат—оксид—металл (б).

Здесь и далее: Coh — когениит, Mws — магнезиовюстит, Grt — гранат, Ol — оливин, Орх — ортопироксен, Gr — метастабильный графит, Fms — ферромагнетит, Со — коэсит.

Для проведения экспериментов по исследованию взаимодействия карбонат—оксид—металл в качестве исходных реактивов применяли синтетические SiO_2 , Al_2O_3 и Fe^0 (< 0.01 мас. % примесей), а также природные магнезит (MgCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (г. Сатка, Челябинская область, Россия) с содержанием примесей не более 0.5 мас. %. Исходные магнезит и доломит использованы в мольном соотношении 8:1 (валовый состав карбоната — $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CO}_3$). Пропорции карбонатов, SiO_2 и Al_2O_3 подобраны таким образом, что при P - T -параметрах экспериментов полное взаимодействие этих исходных веществ приведет к кристаллизации граната (пирропа) с небольшим избытком SiO_2 (табл. 1).

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа с применением дифрактометра ДРОН-3. Химический состав полученных фаз исследован методом микрозондового анализа (анализатор Camebax-Micro), а также при помощи энергодисперсионной спектроскопии (Tescan MIRA3 LMU сканирующий электронный микроскоп). Методика съемки и определения состава закалочного агрегата (включая определение концентраций Fe^{3+} и CO_2 в расплаве) детально изложена в [Bataleva et al., 2012]. Изучение фазовых взаимоотношений в полученных образцах проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на порошковых поглотителях толщиной 1—5 $\text{мг}/\text{см}^2$. Последние являются достаточно тонкими для того, чтобы эффект самопоглощения гамма-квантов не искажал определение площади под парциальным спектром. Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе определены вероятности сверхтонких полей $P(H)$ для секстетов и квадрупольных расщеплений $P(QS)$ для дублетов в экспериментальном спектре. При этом осуществлялась подгонка химсдвига и квадрупольного расщепления, общих для группы секстетов, и химсдвига, общего для группы дублетов. Максимумы и особенности на распределениях $P(H)$ и $P(QS)$ свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа в поглотителе. На основе этой информации формировался модельный спектр, который на втором этапе расшифровки подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора сверхтонких параметров. При этой подгонке «ложные» секстеты и дублеты «зануляются», а параметры действующих парциальных спектров уточняются. Отнесение обнаруженных позиций железа к конкретной фазе выполнено по совпадению величин химсдвига и сверхтонкого поля с соответствующими параметрами известных веществ. При оценке заселенности индивидуальных позиций железа в структуре исследуемых фаз предполагалось, что вероятность эффекта Мессбауэра одинакова для всех позиций. Химсдвиги позиций приведены относительно металлического α -Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты при давлении 6.3 ГПа и в интервале 1150—1450 °С. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 1, б. Методами рентгенофазового и микрозондового анализов установлено, что в центральной (восстановленной) части образцов во всем интервале температур образуется

Таблица 1. Валовый состав системы карбонат—оксид—металл (мас. %) при 6.3 и 7.5 ГПа

Система	P , ГПа	SiO_2	Al_2O_3	Fe^0	MgO	CaO	CO_2
$(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{CO}_3$ — Al_2O_3 — SiO_2 — Fe^0	6.3	21.1	11.8	37.5	12.4	1.9	15.2
	7.5	21.5	12.1	36.1	12.7	2.0	15.5

Таблица 2.

Результаты экспериментов

№ эксп.	<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , °С	<i>t</i> , ч	Полученная фаза
1289	6.3	1150	20	Coh, Grt, Mws, Cpx, Ol, Gr
1287	6.3	1250	20	Coh, Grt, Mws, Opx, Ol, Gr
1254	6.3	1350	20	Coh, Grt, Mws, Cpx, Ol, Gr
1250	6.3	1450	20	»
1517	7.5	1450	30	Grt, Mws, Sp, Gr, (Carb-Sil) _L
1515	7.5	1550	20	»
1521	7.5	1650	8	»

Примечание. Здесь и далее: Cpx — клинопироксен, Sp — шпинель, (Carb-Sil)_L — карбонатно-силикатный расплав.

линза крупнокристаллического карбида железа (когенита, Fe₃C) (см. рис. 1, б), окруженная реакционной зоной, состоящей из когенита, магнезиовюститита и алмандина (рис. 2, а). Во внешней (окисленной) части реакционного объема образуется ассоциация пироба—альмандина, магнезиовюститита и метастабильного графита (см. рис. 2, б, в), а также пироксенов и оливина, а при наиболее низкой температуре (1150 °С) здесь сохраняются малые количества перекристаллизованного коэсита, ферромагнезита и корунда. Следует отметить, что кристаллы пироба-альмандина из окисленной части образцов при 1150—1250 °С содержат многочисленные включения магнезиовюститита (см. рис. 2, б), а в интервале 1350—1450 °С для гранатов более характерны включения ферромагнезита. Составы полученных фаз из различных частей реакционного объема, по данным микросондового анализа и энергодисперсионной спектроскопии, приведены в табл. 3, 4. Состав магнезиовюститита, образующегося в реакционной зоне в ассоциации с карбидом железа, изменяется в интервале Fe# = 0.85 (1150 °С) до Fe# = 0.76 (1450 °С), в то время как во внешней части ампулы его состав практически не зависит от температуры и соответствует ~ Fe# = 0.76 (рис. 3, з). Гранаты, кристаллизующиеся в восстановленной части образцов, в ассоциации с когенитом и магнезиовюстититом, характеризуются повышенным содержанием FeO — от 31—32 мас. % (1150 °С) до 13 мас. % (1450 °С). При этом в интервале 1150—1250 °С разница концентраций железа в гранатах реакционной зоны и окисленной внешней части ампул составляет около 24 мас. %, а при 1450 °С снижается до ~ 5 мас. % (см. рис. 3, а). Для гранатов, образующихся в реакционной зоне, относительно периферии образцов, также типичны пониженные содержания MgO и CaO (см. табл. 3, 4; рис. 3, б, в). Следует отметить, что ширина реакционной зоны увеличивается при повышении температуры и соответствующем увеличении степени реакционного взаимодействия.

Результаты мессбауэровской спектроскопии. Методически сложные задачи определения структуры и состава карбидной фазы, исследования закономерностей распределения Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ в полученных фазовых ассоциациях, а также расчета соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ были решены методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 4, табл. 5). Установлено, что основной фазой относительно низкотемпературных образцов является вюстит Fe_{1-x}O (до 84 % по содержанию железа), параметры которого согласуются с литературными данными [Greenwood, Howe, 1972; Manning et al., 1980; McCammon, Price, 1985]. В окисленной части образцов до 6 % железа в вюстите находится в трехвалентном состоянии, что обеспечивает зарядовую электронейтральность фазы. Распределение квадрупольных расщеплений *P(QS)* занимает довольно широкий диапазон (см. рис. 4, в), свидетельствуя о значительных неоднородностях распределения катионных вакансий. Установленная в образцах фаза карбида (величины сверхтонких полей соответствуют когениту, см. рис. 4, б) в мессбауэровских спектрах проявляется в виде секстета. Помимо вюститита и когенита в образцах установлено присутствие силикатов, мессбауэровские параметры которых соответствуют Fe²⁺(8) в гранате и Fe²⁺(6) в оливине (октаэдрическая позиция M1). Таким образом, с применением метода мессбауэровской спектроскопии установлено, что в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл при относительно низких температурах основными железосодержащими фазами являются Fe³⁺-содержащий вюстит, карбид железа (когенит), а также силикаты, мессбауэровские параметры которых соответствуют Fe²⁺ в гранате и оливине.

Эксперименты при давлении 7.5 ГПа в интервале 1450—1650 °С. Принципиальный результат взаимодействия карбонат—оксид—металл при 7.5 ГПа представлен на рис. 5, а. Установлено, что в нижней части образцов происходит образование ассоциации магнезиовюститит + магнетит + гранат + метастабильный графит, а в верхней части — граната, феррошпинели и метастабильного графита, сосуществующих с карбонатно-силикатным расплавом (см. рис. 5, б, в). Составы полученных фаз в пределах реакционного объема являются практически постоянными. Для граната выявлено небольшое снижение концентраций FeO с 19.5 (1450 °С) до 18 мас. % (1650 °С) и увеличение содержаний MgO с 15 (1450 °С) до 17.5 мас. % (1650 °С) при повышении температуры экспериментов. Состав магнезиовюститита харак-

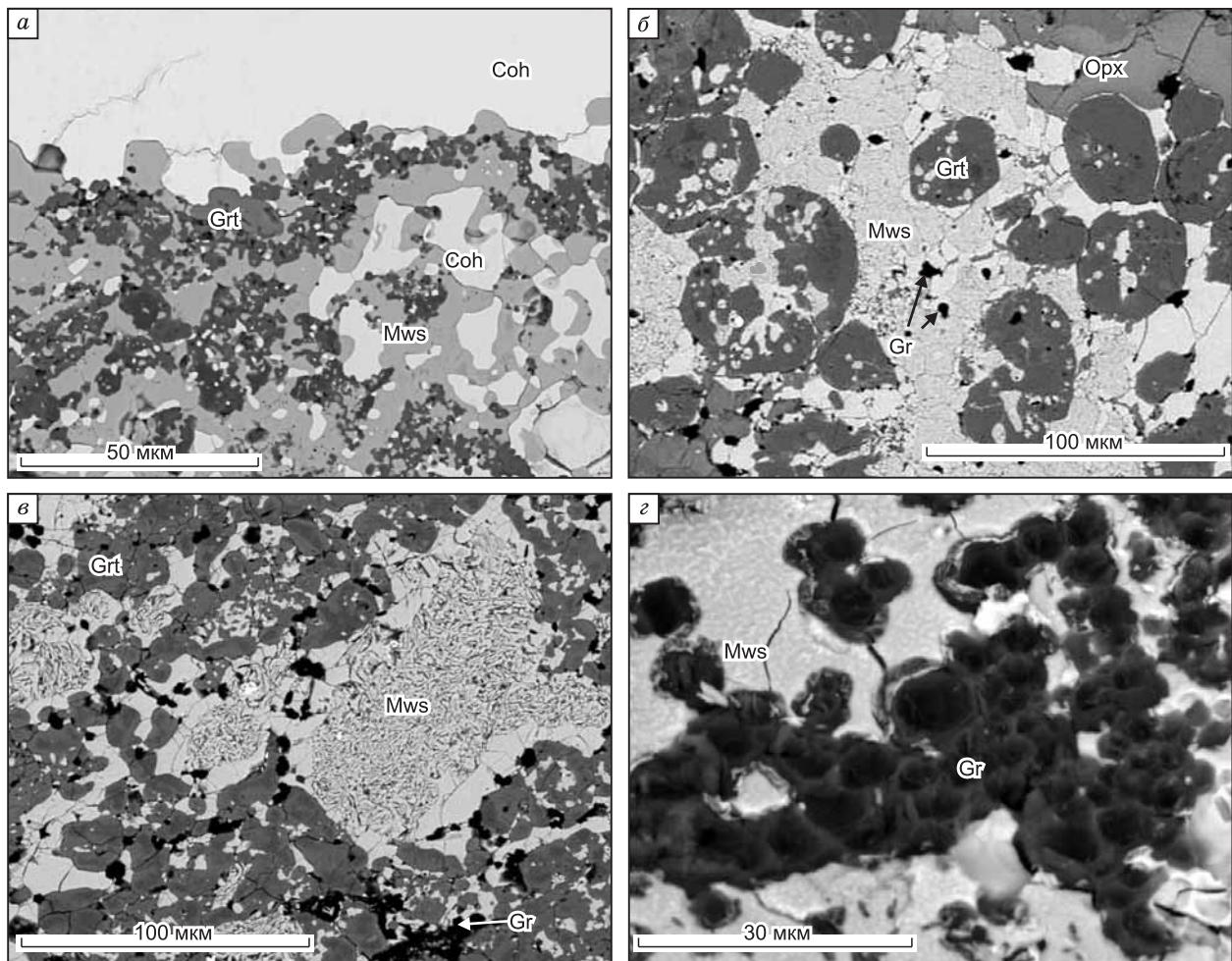


Рис. 2. РЭМ-фотографии фрагментов реакционной ампулы.

a — реакционная зона, состоящая из граната, когенита и магнезиовюстита (1150 °C); *б* — поликристаллический агрегат магнезиовюстита и графита с кристаллами граната и включениями магнезиовюстита (1150 °C); *в* — поликристаллический агрегат граната, магнезиовюстита и графита (1450 °C); *з* — микросферы графита в агрегате магнезиовюстит + гранат (1450 °C).

теризуется понижением железистости с увеличением температуры $Fe\# = 0.88$ (1450 °C) — $Fe\# = 0.76$ (1650 °C). Фазами-концентраторами трехвалентного железа являются магнетит, феррошпинель (рис. 6, б) и гранат. Магнетит содержит небольшие количества примесей SiO_2 (≤ 1.6 мас. %), Al_2O_3 (≤ 1.7 мас. %) и MgO (1.4—4.9 мас. %). Состав феррошпинели соответствует $\sim (Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Al_{1.65}Fe_{0.35})O$, при увеличении температуры отмечено повышение ее $Mg\#$.

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии установлено, что карбонатно-силикатный расплав, образующийся при 1450 °C (см. рис. 6, *a*), в результате закалки кристаллизуется в виде дендритов оливина, ферромагнетита и магнетита, а также микросфер графита размером 5—40 мкм. Анализ закалочных агрегатов показал, что валовый состав расплава характеризуется концентрациями $SiO_2 \approx 10$ мас. % при $Fe\# \approx 0.5$. Расчет весовых пропорций магнетита в закалочном агрегате методом баланса масс, а также площадного анализа позволил не только оценить растворимость оксидов железа в карбонатно-силикатном расплаве, но и рассчитать величину $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ для расплава, которая при 1450 °C соответствует 0.23. Растворимость магнетита в карбонатно-силикатном расплаве при данных *P-T*-параметрах составляет около 15 мас. %.

При более высоких температурах (1550—1650 °C) закалочные агрегаты карбонатно-силикатных расплавов состоят из дендритов оливина, ферромагнетита, магнетита, а также граната (см. рис. 6, *з*). В закалочном агрегате обнаружены крупные сферические скопления графита (см. рис. 6, *в*), а также кристаллы графита с собственной огранкой (см. рис. 6, *д*, *е*). Следует отметить, что эти кристаллы распола-

Таблица 3. Усредненные составы минеральных фаз и расплавов по данным микронзондового анализа и энергодисперсионной спектроскопии

Компонент, мас. %	№ 1289, P = 6.3 ГПа, T = 1150 °С										№ 1287, P = 6.3 ГПа, T = 1250 °С																			
	Восстановленный уч.					Окисленный участок					Восстановленный уч.					Окисленный участок														
	Grt _[24]	Mws _[17]	Grt _[9]	Mws _[12]	Ol _[5]	CPx _[4]	Grt _[13]	Ol _[7]	Mws _[9]	Grt _[18]	Ol _[5]	OPx _[8]	Mws _[8]	Grt _[21]	Mws _[10]	Grt _[21]	Ol _[6]	OPx _[4]	Grt _[10]	Ol _[6]	OPx _[4]	Mws _[7]								
SiO ₂	39.0 _(0.3)	—	42.3 _(0.1)	—	37.0 _(0.5)	55.6 _(0.3)	39.1 _(0.2)	32.6 _(0.3)	—	42.5 _(0.4)	38.2 _(0.3)	—	—	—	—	42.3 _(0.1)	—	52.1 _(0.4)	43.2 _(0.2)	35.6 _(0.1)	52.0 _(0.2)	—								
Al ₂ O ₃	18.5 _(1.3)	—	23.0 _(1.5)	—	—	—	19.5 _(0.4)	0.5 _(0.1)	—	23.3 _(0.1)	—	—	—	—	23.0 _(1.5)	—	0.2 _(0.1)	0.7 _(0.3)	23.7 _(0.1)	0.3 _(0.2)	0.5 _(0.1)	—								
FeO*	31.8 _(4.1)	90.4 _(2.2)	7.8 _(3.0)	84.7 _(1.3)	28.0 _(0.9)	—	23.3 _(1.2)	50.7 _(2.1)	88.7 _(0.6)	6.5 _(0.8)	18.9 _(0.9)	87.4 _(1.3)	—	—	7.8 _(3.0)	—	18.9 _(0.9)	87.4 _(1.3)	8.4 _(0.3)	35.8 _(0.4)	29.0 _(0.1)	84.6 _(0.5)								
MgO	5.8 _(3.5)	8.7 _(2.0)	17.6 _(2.7)	15.0 _(1.9)	34.6 _(1.0)	—	10.6 _(2.2)	15.7 _(2.4)	9.9 _(0.8)	18.1 _(1.0)	14.8 _(1.3)	11.1 _(1.5)	—	—	17.6 _(2.7)	—	14.8 _(1.3)	11.1 _(1.5)	23.2 _(0.7)	27.7 _(0.5)	17.7 _(0.2)	14.9 _(0.6)								
CaO	4.7 _(1.9)	—	9.6 _(4.1)	0.2 _(0.1)	0.1 _(0.1)	25.0 _(0.9)	7.4 _(2.3)	—	—	9.8 _(0.9)	14.2 _(1.0)	—	—	—	9.6 _(4.1)	—	14.2 _(1.0)	—	2.4 _(1.0)	0.1 _(0.1)	0.5 _(0.2)	—								
Сумма	99.8 _(0.9)	99.1 _(0.6)	100.3 _(0.7)	99.9 _(0.4)	99.7 _(0.8)	99.4 _(0.6)	100.0 _(0.4)	99.5 _(0.3)	99.5 _(0.5)	100.1 _(0.4)	100.2 _(0.6)	99.5 _(0.3)	—	—	100.3 _(0.7)	99.9 _(0.4)	100.2 _(0.6)	99.5 _(0.3)	100.9 _(0.1)	99.5 _(0.2)	99.8 _(0.3)	99.4 _(0.1)								
Компонент, мас. %	№ 1254, P = 6.3 ГПа, T = 1350 °С										№ 1250, P = 6.3 ГПа, T = 1450 °С																			
Восстановленный уч.	Восстановленный участок					Восстановленный участок					Восстановленный участок					Окисленный уч.														
	Grt _[20]	Mws _[10]	Grt _[21]	Ol _[6]	OPx _[4]	Mws _[7]	Grt _[16]	Mws _[15]	Grt _[10]	Ol _[6]	OPx _[4]	Mws _[7]	Grt _[20]	Mws _[10]	Grt _[21]	Ol _[6]	OPx _[4]	Grt _[10]	Ol _[6]	OPx _[4]	Mws _[7]									
SiO ₂	39.5 _(0.4)	—	41.7 _(0.3)	35.6 _(0.1)	52.0 _(0.2)	—	41.0 _(0.3)	—	43.2 _(0.2)	35.6 _(0.1)	52.0 _(0.2)	—	—	—	41.7 _(0.3)	—	52.0 _(0.2)	43.2 _(0.2)	35.6 _(0.1)	52.0 _(0.2)	—									
Al ₂ O ₃	21.7 _(0.2)	—	22.4 _(0.1)	0.3 _(0.2)	0.5 _(0.1)	—	22.7 _(0.1)	—	23.7 _(0.1)	0.3 _(0.2)	0.5 _(0.1)	—	—	—	22.4 _(0.1)	—	0.5 _(0.1)	23.7 _(0.1)	0.3 _(0.2)	0.5 _(0.1)	—									
FeO*	20.6 _(1.7)	85.9 _(0.3)	10.2 _(0.4)	35.8 _(0.4)	29.0 _(0.1)	84.6 _(0.5)	12.6 _(0.5)	85.0 _(0.3)	8.4 _(0.3)	35.8 _(0.4)	29.0 _(0.1)	84.6 _(0.5)	—	—	10.2 _(0.4)	—	29.0 _(0.1)	8.4 _(0.3)	35.8 _(0.4)	29.0 _(0.1)	84.6 _(0.5)									
MgO	14.2 _(2.3)	13.4 _(0.4)	16.7 _(0.2)	27.7 _(0.5)	17.7 _(0.2)	14.9 _(0.6)	15.2 _(0.7)	14.6 _(0.4)	23.2 _(0.7)	27.7 _(0.5)	17.7 _(0.2)	14.9 _(0.6)	—	—	16.7 _(0.2)	—	17.7 _(0.2)	23.2 _(0.7)	27.7 _(0.5)	17.7 _(0.2)	14.9 _(0.6)									
CaO	3.0 _(2.3)	—	8.9 _(0.3)	0.1 _(0.1)	0.5 _(0.2)	—	8.0 _(0.4)	—	8.0 _(0.4)	0.1 _(0.1)	0.5 _(0.2)	—	—	—	8.9 _(0.3)	—	0.5 _(0.2)	2.4 _(1.0)	0.1 _(0.1)	0.5 _(0.2)	—									
Сумма	99.0 _(0.8)	99.4 _(0.2)	99.9 _(0.4)	99.5 _(0.2)	99.8 _(0.3)	99.4 _(0.1)	99.3 _(0.5)	99.6 _(0.2)	100.9 _(0.1)	99.5 _(0.2)	99.8 _(0.3)	99.4 _(0.1)	—	—	99.9 _(0.4)	99.9 _(0.4)	100.2 _(0.6)	100.9 _(0.1)	99.5 _(0.2)	99.8 _(0.3)	99.4 _(0.1)									
Компонент, мас. %	№ 1517, P = 7.5 ГПа, T = 1450 °С										№ 1515, P = 7.5 ГПа, T = 1550 °С										№ 1521, P = 7.5 ГПа, T = 1650 °С									
Восстановленный уч.	Восстановленный участок					Восстановленный участок					Восстановленный участок					Окисленный уч.														
	Grt _[21]	Mws _[10]	Sp _[5]	Mgt _[5]	L _[31]	Grt _[19]	Mws _[14]	Sp _[6]	Mgt _[5]	L _[29]	Grt _[17]	Mws _[15]	Sp _[7]	Mgt _[4]	L _[31]	Grt _[21]	Mws _[10]	Sp _[5]	Mgt _[5]	L _[31]	Grt _[19]	Mws _[14]	Sp _[6]	Mgt _[5]	L _[29]	Grt _[17]	Mws _[15]	Sp _[7]	Mgt _[4]	L _[31]
SiO ₂	40.7 _(0.2)	—	1.9 _(0.1)	1.6 _(0.1)	10.0 _(1.3)	41.1 _(0.3)	—	2.1 _(0.1)	0.3 _(0.2)	15.3 _(1.5)	40.0 _(0.3)	0.9 _(0.4)	2.1 _(0.6)	1.2 _(0.1)	14.8 _(1.0)	40.7 _(0.2)	—	1.9 _(0.1)	1.6 _(0.1)	10.0 _(1.3)	41.1 _(0.3)	—	2.1 _(0.1)	0.3 _(0.2)	15.3 _(1.5)	40.0 _(0.3)	0.9 _(0.4)	2.1 _(0.6)	1.2 _(0.1)	14.8 _(1.0)
Al ₂ O ₃	22.4 _(0.1)	—	48.4 _(0.1)	0.3 _(0.1)	0.3 _(0.2)	22.0 _(0.2)	—	47.4 _(0.1)	0.2 _(0.2)	1.7 _(1.0)	22.7 _(0.1)	3.4 _(0.2)	52.1 _(0.1)	1.7 _(0.2)	3.9 _(0.6)	22.4 _(0.1)	—	48.4 _(0.1)	0.3 _(0.1)	0.3 _(0.2)	22.0 _(0.2)	—	47.4 _(0.1)	0.2 _(0.2)	1.7 _(1.0)	22.7 _(0.1)	3.4 _(0.2)	52.1 _(0.1)	1.7 _(0.2)	3.9 _(0.6)
FeO*	19.4 _(0.1)	92.4 _(0.3)	37.2 _(0.2)	92.7 _(0.1)	35.8 _(1.8)	19.0 _(0.4)	91.1 _(0.2)	37.4 _(0.2)	92.0 _(0.1)	43.0 _(3.3)	18.0 _(0.8)	85.9 _(0.3)	32.0 _(0.4)	87.5 _(0.2)	43.0 _(0.4)	19.4 _(0.1)	92.4 _(0.3)	37.2 _(0.2)	92.7 _(0.1)	35.8 _(1.8)	19.0 _(0.4)	91.1 _(0.2)	37.4 _(0.2)	92.0 _(0.1)	43.0 _(3.3)	18.0 _(0.8)	85.9 _(0.3)	32.0 _(0.4)	87.5 _(0.2)	43.0 _(0.4)
MgO	15.1 _(0.2)	7.3 _(0.3)	12.8 _(0.2)	1.4 _(0.1)	16.3 _(1.7)	16.8 _(0.4)	8.5 _(0.2)	12.3 _(0.2)	1.2 _(0.2)	16.4 _(2.3)	17.5 _(0.4)	10.1 _(0.5)	14.3 _(0.4)	4.9 _(0.1)	10.7 _(0.8)	15.1 _(0.2)	7.3 _(0.3)	12.8 _(0.2)	1.4 _(0.1)	16.3 _(1.7)	16.8 _(0.4)	8.5 _(0.2)	12.3 _(0.2)	1.2 _(0.2)	16.4 _(2.3)	17.5 _(0.4)	10.1 _(0.5)	14.3 _(0.4)	4.9 _(0.1)	10.7 _(0.8)
CaO	2.4 _(0.4)	—	—	—	6.5 _(1.2)	1.7 _(0.2)	99.6 _(0.1)	—	—	4.5 _(1.6)	2.6 _(0.5)	—	—	—	3.8 _(0.3)	2.4 _(0.4)	—	—	—	6.5 _(1.2)	1.7 _(0.2)	99.6 _(0.1)	—	—	4.5 _(1.6)	2.6 _(0.5)	—	—	—	3.8 _(0.3)
Сумма	100.0 _(0.2)	99.7 _(0.1)	100.3 _(0.2)	96.1 _(0.2)	69.0 _(3.3)	100.7 _(0.2)	99.6 _(0.1)	99.2 _(0.1)	93.7 _(0.2)	80.9 _(2.8)	100.9 _(0.1)	100.3 _(0.1)	100.5 _(0.2)	96.2 _(0.1)	76.3 _(2.3)	100.0 _(0.2)	99.7 _(0.1)	100.3 _(0.2)	96.1 _(0.2)	69.0 _(3.3)	100.7 _(0.2)	99.6 _(0.1)	99.2 _(0.1)	93.7 _(0.2)	80.9 _(2.8)	100.9 _(0.1)	100.3 _(0.1)	100.5 _(0.2)	96.2 _(0.1)	76.3 _(2.3)

Примечание. Mgt — магнетит, L — карбонатно-силикатный расплав. В квадратных скобках указано число проанализированных точек, в круглых скобках — величина стандартного отклонения.

Таблица 4. Представительные составы граната по данным микронзондового анализа

Компонент	№ 1289, $P = 6.3$ ГПа, $T = 1150$ °C						№ 1287, $P = 6.3$ ГПа, $T = 1250$ °C					
	Восстановленный уч.			Окисленный уч.			Восстановленный уч.			Окисленный уч.		
SiO ₂ , мас. %	39.30	39.10	39.20	42.42	42.19	42.24	39.30	39.10	38.90	42.09	42.55	42.26
Al ₂ O ₃	18.90	19.00	18.50	23.32	23.57	22.99	19.00	19.50	19.90	23.25	23.05	23.13
FeO*	30.34	29.80	33.10	4.84	9.40	5.19	24.34	23.45	22.24	6.02	6.93	7.30
MgO	6.00	5.80	4.60	19.08	18.40	18.95	9.53	10.10	11.20	18.81	17.60	17.87
CaO	5.10	5.40	4.70	10.22	5.88	9.70	7.41	7.70	6.90	9.13	9.95	9.12
Сумма	99.64	99.10	100.10	99.88	99.44	99.07	99.58	99.85	99.14	99.30	100.08	99.68
Si, ф. ед.	3.10	3.10	3.11	2.99	3.02	3.01	3.02	2.98	2.96	3.00	3.03	3.02
Al	1.75	1.77	1.73	1.94	1.99	1.93	1.72	1.75	1.79	1.95	1.93	1.95
Fe ²⁺	1.97	1.96	2.17	0.21	0.56	0.26	1.32	1.20	1.13	0.30	0.40	0.42
Fe ³⁺	0.03	0.02	0.03	0.07	—	0.05	0.25	0.29	0.29	0.05	0.01	0.02
Mg	0.70	0.69	0.55	2.01	1.97	2.01	1.09	1.15	1.27	2.00	1.87	1.90
Ca	0.43	0.46	0.40	0.77	0.45	0.74	0.61	0.63	0.56	0.70	0.76	0.70
$n(O)$	11.98	11.99	11.98	11.96	12.02	11.97	11.88	11.85	11.86	11.97	11.99	11.99
Компонент	№ 1254, $P = 6.3$ ГПа, $T = 1350$ °C						№ 1250, $P = 6.3$ ГПа, $T = 1450$ °C					
	Восстановленный уч.			Окисленный уч.			Восстановленный уч.			Окисленный уч.		
SiO ₂ , мас. %	40.44	40.10	40.61	42.46	42.49	40.97	41.12	41.02	41.20	43.22	43.22	43.11
Al ₂ O ₃	21.53	21.04	21.67	23.28	23.26	22.43	21.73	21.93	21.83	23.57	23.67	23.47
FeO*	22.19	21.79	20.77	7.70	10.47	9.60	13.53	13.80	13.04	8.50	8.38	5.67
MgO	13.28	14.20	14.80	17.86	14.07	17.41	14.80	15.38	15.07	22.95	23.16	23.77
CaO	3.04	2.88	2.68	9.22	9.77	9.22	8.77	7.92	8.66	2.30	2.44	3.74
Сумма	100.48	100.01	100.53	100.52	100.06	99.63	99.95	100.05	99.80	100.54	100.87	99.76
Si, ф. ед.	3.01	2.99	3.00	3.01	3.09	2.95	3.00	2.99	3.01	3.01	3.00	3.00
Al	1.89	1.85	1.88	1.95	1.99	1.90	1.87	1.88	1.88	1.94	1.94	1.93
Fe ²⁺	1.29	1.18	1.16	0.42	0.64	0.37	0.71	0.70	0.69	0.46	0.42	0.26
Fe ³⁺	0.09	0.18	0.12	0.03	—	0.21	0.12	0.14	0.11	0.04	0.06	0.07
Mg	1.47	1.58	1.63	1.89	1.52	1.87	1.61	1.67	1.64	2.38	2.40	2.47
Ca	0.24	0.23	0.21	0.70	0.76	0.71	0.69	0.62	0.68	0.17	0.18	0.28
$n(O)$	11.96	11.91	11.94	11.98	12.08	11.90	11.94	11.93	11.95	11.98	11.97	11.96
Компонент	№ 1517, $P = 7.5$ ГПа, $T = 1450$ °C			№ 1515, $P = 7.5$ ГПа, $T = 1550$ °C			№ 1521, $P = 7.5$ ГПа, $T = 1650$ °C					
SiO ₂ , мас. %	40.27	40.40	40.92	40.39	40.37	40.99	40.63	40.72	40.27			
Al ₂ O ₃	21.81	22.10	22.41	22.07	22.21	22.28	22.25	22.59	21.81			
FeO*	19.29	18.82	16.59	18.21	18.58	17.89	18.90	19.33	19.29			
MgO	16.51	16.71	17.85	17.48	17.67	17.22	16.32	15.87	16.51			
CaO	2.08	1.99	2.45	2.08	1.56	2.46	2.47	2.24	2.08			
Сумма	99.96	100.02	100.22	100.23	100.40	100.84	100.56	100.74	99.96			
Si, ф. ед.	2.96	2.96	2.96	2.94	2.93	2.97	2.96	2.97	2.96			
Al	1.89	1.91	1.91	1.89	1.90	1.90	1.91	1.94	1.89			
Fe ²⁺	0.99	0.98	0.85	0.88	0.90	0.92	1.00	1.07	0.99			
Fe ³⁺	0.20	0.17	0.16	0.23	0.23	0.16	0.16	0.11	0.20			
Mg	1.81	1.82	1.93	1.90	1.91	1.86	1.78	1.73	1.81			
Ca	0.16	0.16	0.19	0.16	0.12	0.19	0.19	0.18	0.16			
$n(O)$	11.90	11.91	11.92	11.89	11.88	11.92	11.92	11.95	11.90			

Примечание. Формульные единицы рассчитаны на 8 катионов. Количество Fe³⁺ определено по методике [Fin-ger, 1972]. $n(O)$ — число атомов кислорода.

* Валовое содержание (FeO + Fe₂O₃) по результатам микронзондового анализа.

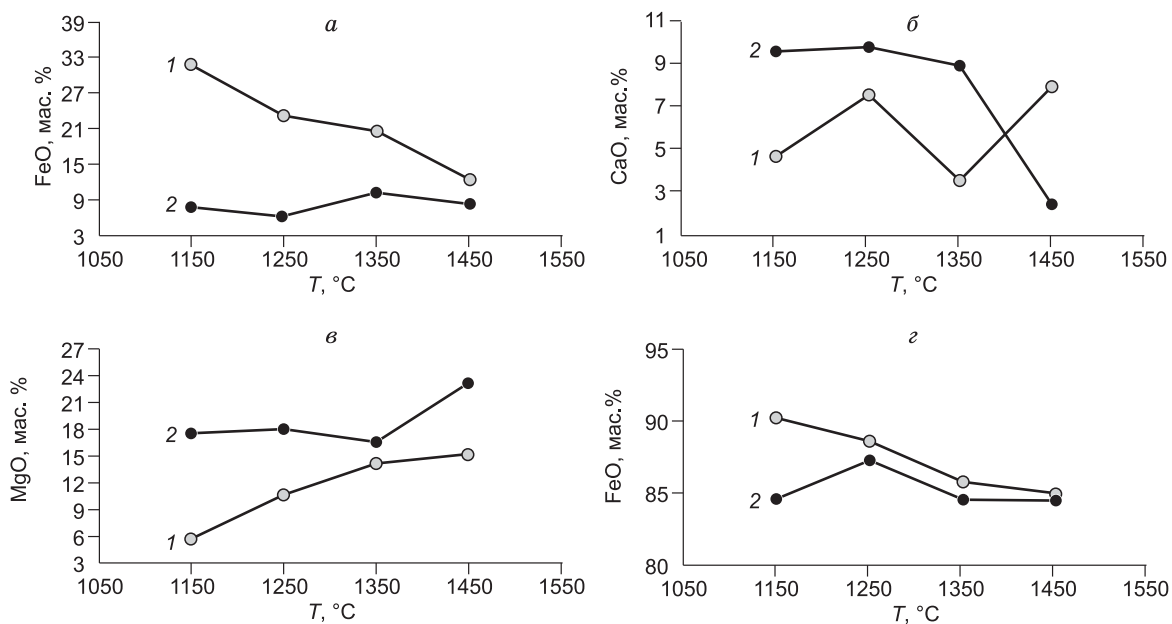


Рис. 3. Зависимость состава граната (а—в) и магнезиовюститита (г) от температуры и редокс-условий кристаллизации.

1, 2 — область: 1 — восстановленная, 2 — окисленная.

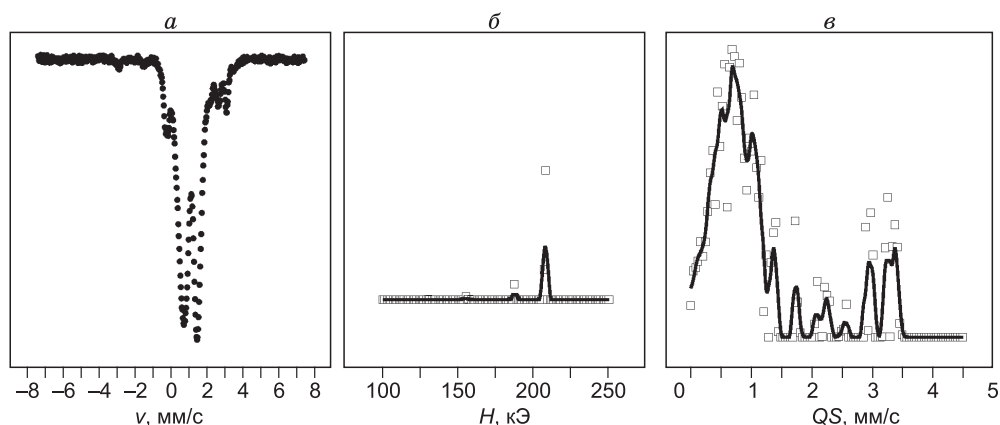


Рис. 4. Мессбауэровский спектр (а), распределение вероятности сверхтонких магнитных полей (H) на ядрах железа (б) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений (QS) в экспериментальных спектрах (в) для образца из эксп. № 1287 ($T = 1250$ °С).

гаются в центральной части образцов, на исходной границе металлического железа и карбонатно-оксидной ампулы. Расплавы, полученные при этих температурах, содержат ~15 мас. % SiO_2 , их $\text{Fe}\#$ соответствует 0.6 (1550 °С) — 0.7 (1650 °С), а величина $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ составляет 0.20 (1550 °С) — 0.18 (1650 °С). Растворимость магнетита в карбонатно-силикатном расплаве в этом интервале температур составляет 14—15 мас. %.

Таким образом, установлено, что основным результатом взаимодействия карбонат—оксид—металл при температурах выше солидуса является образование граната, CO_2 -флюида и графитпродуцирующего карбонатно-силикатного расплава, а также оксидных фаз (магнезиовюстит, магнетит, феррошпиль).

Таблица 5.

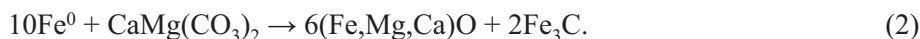
Результаты мессбауэровской спектроскопии, эксп. № 1287

Фаза	IS , мм/с ± 0.005	H , кЭ ± 5	QS , мм/с ± 0.02	W , мм/с ± 0.02	A ± 0.03
Когенит, Fe ₃ C	0.225	202	0	0.10	0.02
Гранат, Fe ²⁺ (8)	1.254	—	3.42	0.19	0.06
Оливин, Fe ²⁺ (6)	1.107	—	2.82	0.24	0.05
Вюстит, Fe ²⁺	0.965	—	0.75	0.49	0.82
Вюстит, Fe ³⁺	0.259	—	0.17	0.19	0.06

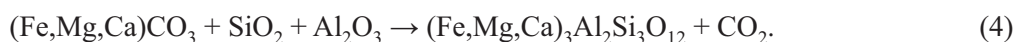
Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H — сверхтонкое поле, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, A — площадь под парциальным спектром (долевая заселенность позиции). В скобках указано координационное число.

ОБСУЖДЕНИЕ

Реконструкция процессов редокс-взаимодействия карбонат—оксид—металл в условиях градиента f_{O_2} при 6.3 ГПа. Установлено, что образование ассоциации карбида и магнизовюстита в восстановленной части образцов при 1150—1450 °С происходит в результате редокс-взаимодействия щелочноземельных карбонатов и металлического железа (1), (2), как было показано в работе [Palyanov et al., 2013]:



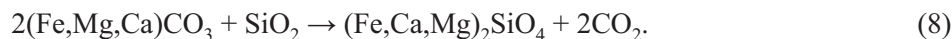
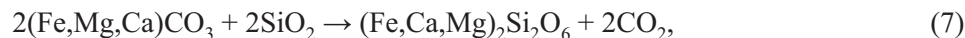
В результате этих реакций металлическое железо полностью переходит в карбид, вокруг которого формируется реакционная зона. В этой реакционной зоне, помимо когенита и магнизовюстита, кристаллизуется высокожелезистый гранат, содержащий также примеси CaO (5—8 мас. %). Учитывая, что Ca может входить в состав магнизовюстита (по реакции (2)) или Fe,Mg,Ca-карбоната [Palyanov et al., 2013], наиболее вероятно, что образование Ca-содержащего граната в реакционной зоне происходит в результате параллельно реализующихся реакций (3) и (4):



Небольшие количества CO₂, полученного в ходе реакции декарбонатизации (4), расходуются при редокс-взаимодействии с Fe⁰:



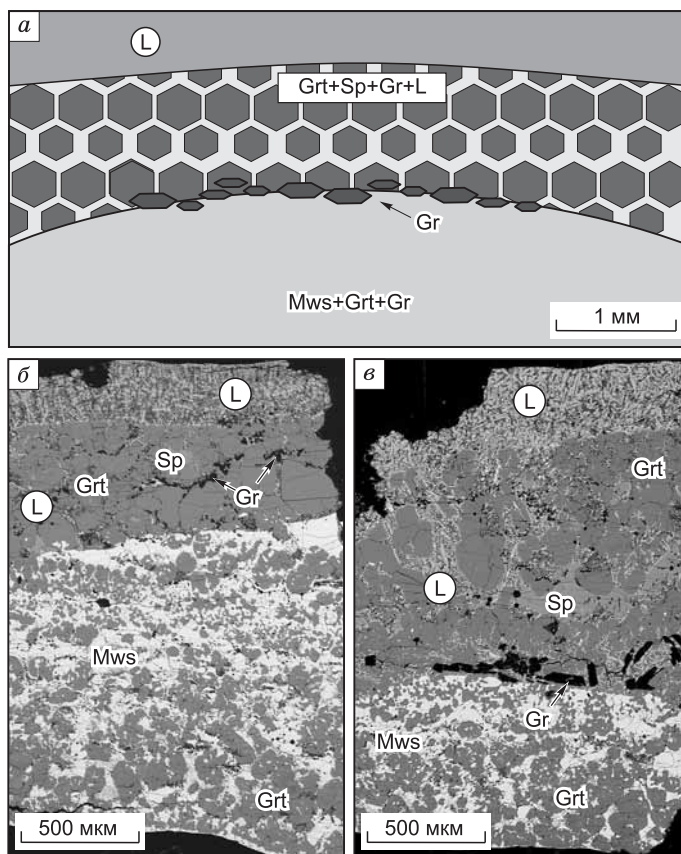
Кристаллизация силикатных фаз в периферической части реакционного объема происходит по реакциям декарбонатизации (6)—(8), в ходе которых образуется также CO₂-флюид:



Однако следует отметить, что часть силикатов формируется без участия карбоната при взаимодействии магнизовюстит + коэсит + корунд, о чем, в частности, свидетельствуют включения магнизовюстита в гранате (см. рис. 2, б).

Как показано выше, минимальные температуры кристаллизации граната и образования CO₂-флюида при декарбонатизации в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл соответствуют 1150 °С. Однако, по экспериментальным данным [Knoche et al., 1999], декарбонатизация с образованием пироба при 6.3 ГПа не может происходить при температурах ниже 1400 °С (рис. 7). Расчеты автора работы [Berman, 1991] показывают, что реакции декарбонатизации могут реализовываться при более низких температурах в случае введения в систему дополнительных компонентов (например, железа или кальция). Применяя результаты этих расчетов и экспериментальных данных [Knoche et al., 1999] для реак-

Рис. 5. Схематическое строение образцов, полученных в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл при давлении 7.5 ГПа, (а) и РЭМ-фотографии фрагментов реакционных ампул (б — 1450 °С, в — 1550 °С).

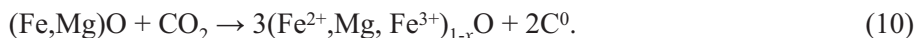


ции А на рис. 7 к составу полученного нами твердого раствора граната $Alm_{70}Prp_{20}Grs_{10}$, мы пришли к выводу, что при 6.3 ГПа декарбонатизация будет начинаться уже при 1100—1150 °С (реакция В, см. рис. 7), что приводит к расширению поля устойчивости ассоциации гранат + CO_2 в низкотемпературную область почти на 300 °С. Эти данные свидетельствуют о нестабильности магнезита (карбоната) в породах, обогащенных Fe^0 .

Следует отдельно остановиться на механизмах образования метастабильного графита в ходе взаимодействия карбонат—оксид—металл в условиях редокс-градиента. В восстановленной части образцов единственной новообразованной углеродсодержащей фазой является карбид, а кристаллизация графита в реакционной зоне, наблюдаемая в системе карбонат—железо даже при минимальной степени взаимодействия [Palyanov et al., 2013], не происходит. Причиной отсутствия графита в реакционной зоне является избыток Fe^0 относительно исходного карбоната. Образование метастабильного графита, наблюдаемое вблизи границы реакционной зоны с внешней, окисленной, частью образца, осуществляется при редокс-взаимодействии карбида и CO_2 :



Кроме того, кристаллизация метастабильного графита установлена в окисленной части реакционного объема, где он образуется в ассоциации с силикатами и магнезиовюститом (см. рис. 2, в, з). В качестве механизма его формирования предполагается редокс-взаимодействие магнезиовюstitа и CO_2 -флюида:



При этом в результате восстановления CO_2 до C^0 , часть Fe^{2+} из магнезиовюstitа окисляется до Fe^{3+} , что было зафиксировано при исследовании образцов методом мессбауэровской спектроскопии.

Фазовый состав ассоциаций, полученных в восстановленной и окисленной области образцов, свидетельствует о том, что градиент f_{O_2} сохраняется в реакционном объеме в субсолидусной области во всем интервале температур 1150—1450 °С. В центре образцов, где присутствует только когениит, и в реакционной зоне вокруг карбида при образовании ассоциации когениит + магнезиовюstit + альмандин значения f_{O_2} находятся на уровне буфера IW. В периферических, окисленных частях ампулы, где устойчивой является ассоциация магнезиовюstitа, пироп-альмандина и метастабильного графита, фугитивность кислорода близка к буферу SCO. Таким образом, в этих опытах градиент фугитивности кислорода сохраняется до конца эксперимента и составляет как минимум 4 лог. ед. (см. рис. 7).

Реконструкция процессов взаимодействия карбонат—оксид—металл при 7.5 ГПа. Установлено, что при 7.5 ГПа в интервале 1450—1650 °С взаимодействие карбонат—оксид—металл происходит в результате реализации комплекса процессов: редокс-взаимодействия карбонатных фаз и железа (карбида железа), декарбонатизации и частичного плавления. На первых этапах взаимодействия параллельно проходят реакции образования Fe,Mg,Ca-карбонатов, когениита и магнезиовюstitа (аналогичные (1) и (2)) и реакции декарбонатизации, в результате которых кристаллизуется железистый гранат и образуется CO_2 -флюид (б). Значения фугитивности кислорода в восстановленных частях образцов при этом соответствуют буферу железо—вюстит, а во внешних, окисленных частях определяются линиями

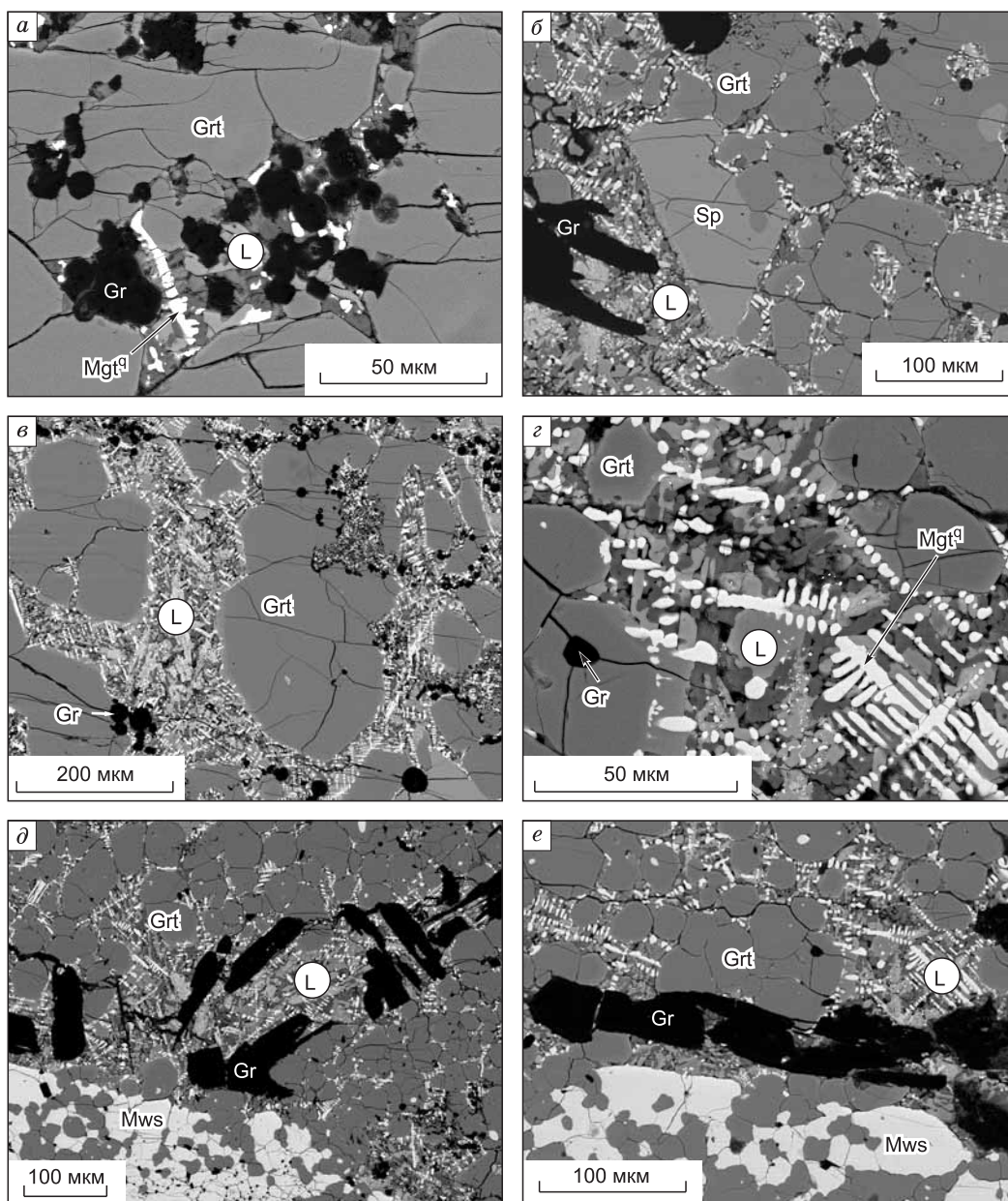
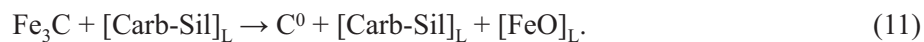


Рис. 6. РЭМ-фотографии фрагментов реакционной ампулы.

a — структура закалочного агрегата (эксп. № 1517, $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$); *б* — кристаллы ликвидусных шпинели, граната и графита в закалочном агрегате (эксп. № 1515, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$); *в* — кристаллы ликвидусного граната и микросферы графита в карбонатно-силикатном расплаве (эксп. № 1515, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$); *г* — структура закалочного агрегата, состоящего из дендритов магнетита, ферромагнетита и граната (эксп. № 1515, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$); *д, е* — поликристаллический агрегат магнезиовюстита, граната и графита, а также ликвидусные кристаллы граната и графита в закалочном агрегате (эксп. № 1515, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$). *л* — закалочные фазы.

декарбонатизации (см. рис. 7). На следующем этапе в системе происходит генерация карбонатно-силикатного расплава. Редокс-взаимодействие карбида с карбонатно-силикатным расплавом, а также с CO_2 -флюидом, образующимся при декарбонатизации, приводит к кристаллизации графита (см. рис. 6, *д, е*), сопровождающейся обогащением расплава оксидом железа, по схематической реакции:



При полном израсходовании Fe_3C редокс-реакция (11) прекращается, а в центральной части образцов остается значительное количество углерода в виде метастабильного графита. Завершение этого редокс-взаимодействия приводит к нивелированию в образцах градиента fugitivity кислорода, а

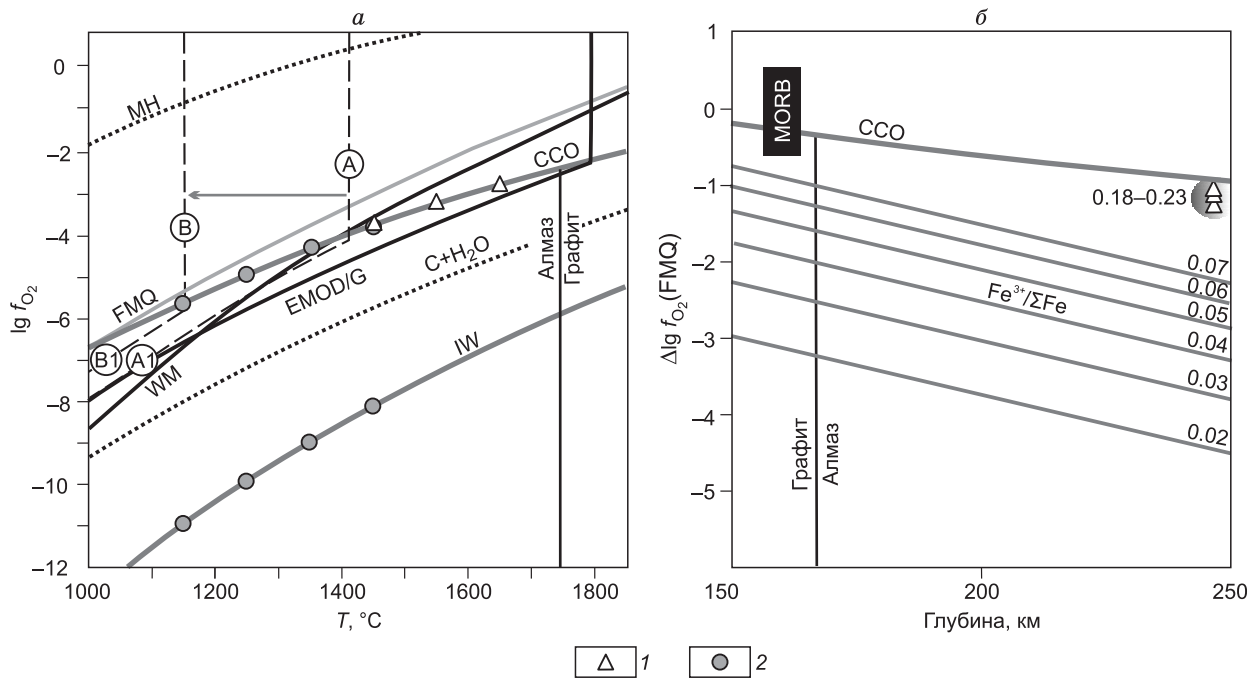
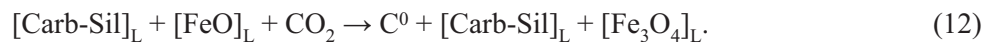


Рис. 7. T — $\lg f_{\text{O}_2}$ -параметры экспериментов в системе карбонат—оксид—металл (а) и данные [Stagno et al., 2013] (прямые линии), отражающие зависимость $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в природных карбонатсодержащих расплавах в равновесии с графитом от P - f_{O_2} -параметров их образования, (б).

а — 1 — 7.5 ГПа, 2 — 6.3 ГПа; б — треугольниками отмечены параметры полученных нами расплавов с $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.18$ —0.23. МН (магнетит-гематит), FMQ (фаялит-магнетит-кварц), WM (вюстит-магнетит), IW (железо-вюстит), CCO, EMOD/G — буферные равновесия; А → В — рассчитанный сдвиг реакции карбонатизации пирропа, в результате добавления в твердый раствор альмандинового и гроссуларового компонентов [Verma, 1991; Knoche et al., 1999] в количестве, соответствующем составам гранатов, полученных в системе. Ms — магнезит, Cor — корунд, Prp — пироп, Dm — алмаз. А — $\text{Ms} + \text{Co} + \text{Cor} \rightarrow \text{Prp} + \text{CO}_2$, В — $\text{Fms} + \text{Co} + \text{Cor} \rightarrow \text{Alm}_{70}\text{Prp}_{20}\text{Gr}_{10} + \text{CO}_2$, А1 — $\text{Ms} + \text{Co} + \text{Cor} \rightarrow \text{Prp} + \text{Dm} + \text{O}_2$, В1 — $\text{Fms} + \text{Co} + \text{Cor} \rightarrow \text{Alm}_{70}\text{Prp}_{20}\text{Gr}_{10} + \text{Dm} + \text{O}_2$.

значения f_{O_2} при этом устанавливаются на уровне буфера CCO. Взаимодействие CO_2 -флюида, образующегося в результате высокой степени декарбонатизации системы, с оксидами железа, растворенными в карбонатно-силикатном расплаве, вызывает частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , а также насыщение расплава элементарным углеродом, который кристаллизуется в виде сферических скоплений графита (см. рис. 6, а, в):



При значениях f_{O_2} на уровне буфера CCO из окисленного карбонатно-силикатного расплава, содержащего Fe^{3+} и насыщенного CO_2 , совместно с метастабильным графитом кристаллизуются обогащенные трехвалентным железом магнетит, феррошпинель ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.38$) и гранат ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.03$ —0.26). Для сравнения, значения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в гранатах из метасоматизированных вебстеритов и перидотитов обычно не превышают 0.15 [Höfer et al., 2009; Malaspina et al., 2010] и сами по себе могут рассматриваться как свидетельства резко окислительных условий, характерных для процессов окислительного мантийного метасоматоза. Специфические составы гранатов являются следствием их кристаллизации из окисленного карбонатно-силикатного расплава, содержащего Fe^{3+} . Однако необходимо подчеркнуть, что происходит это в умеренно окислительных условиях, при значениях фугитивности кислорода на уровне буфера CCO ($\sim \text{FMQ} - 1$), которые в ряде работ рассматриваются как средние по литосферной мантии [Wood, Virgo, 1989; Ballhaus, Frost, 1994; Woodland, Koch, 2003; Кадик, 2006; Woodland et al., 2006; Frost, McCammon, 2008; Cottrell, Kelley, 2011; Foley, 2011]. Сопоставление полученных нами результатов по составам железистых карбонатно-силикатных расплавов с данными [Stagno et al., 2013] свидетельствует о том, что в условиях мантии на глубинах 250 км генерация карбонатно-силикатных расплавов с $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.18$ —0.23 может осуществляться при взаимодействии карбонатизированных пород с Fe^0 - или Fe_3C -содержащими породами.

Кристаллизация графита и алмаза в расплавах, аналогичных полученным в настоящем исследовании, ранее не изучалась, поэтому целесообразно сопоставить результаты с предшествующими исследованиями в различных системах, моделирующих потенциальные алмазообразующие среды, обзор которых представлен в работах [Пальянов и др., 2005; Palyanov, Sokol, 2009]. Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах в системе карбонат—оксид—металл при P - T - f_{O_2} -параметрах устойчивости алмаза из железистых карбонатно-силикатных расплавов наблюдалась только кристаллизация метастабильного графита, а спонтанной нуклеации алмаза не зафиксировано. Ранее было экспериментально установлено, что состав расплава или флюида, взаимодействующего с графитом при мантийных P - T -параметрах, в значительной степени определяет, какая фаза углерода будет кристаллизоваться в данных условиях — алмаз или метастабильный графит [Борздов и др., 1999; Шацкий и др., 2002; Сокол и др., 2004; Palyanov et al., 2007; Palyanov, Sokol, 2009; Sokol et al., 2009]. Кроме того, экспериментально показано, что при кристаллизации алмаза в неметаллических расплавах возможно образование включений графита внутри кристаллов алмаза [Khokhryakov et al., 2009; Нечаев, Хохряков, 2013]. В качестве одного из факторов, приводящих к кристаллизации метастабильного графита вместо алмаза (или совместно с ним), установленных ранее в экспериментальных работах с системами щелочной карбонат—силикат, рассматриваются пропорции карбонатов и силикатов (или оксидов) в расплавах [Шацкий и др., 2002; Palyanov, Sokol, 2009]. В этих исследованиях продемонстрировано, что с уменьшением соотношения карбонат/оксид или карбонат/силикат в расплавах снижается степень трансформации графита в алмаз вплоть до полного прекращения алмазообразования и кристаллизации метастабильного графита вместо алмаза. Этот эффект, называемый барьером нуклеации, отмечен в работе [Бобров, Литвин, 2009].

Нами установлено, что расплавы подобного состава в мантийных условиях потенциально могут играть роль агентов метасоматоза, значимость которого для литосферной мантии обоснована в ряде работ [Wallace, Green, 1988; Luth, 1999; Когарко, 2006; Kelley, Cottrell, 2009; Hirschmann, 2009; Рябчиков, 2009; Malaspina et al., 2010]. Наиболее интересной особенностью синтезированных нами железистых карбонатно-силикатных расплавов, насыщенных CO_2 -флюидом, является то, что, несмотря на высокие значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, их генерация может происходить в умеренно окисленных обстановках, в поле устойчивости элементарного углерода, а сами расплавы можно рассматривать в качестве потенциальной углеродпродуцирующей среды в литосферной мантии.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что при взаимодействии карбонат—оксид—металл в системе $Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO_3—SiO_2—Al_2O_3—Fe^0$ при температурах ниже солидуса (1150—1450 °C) за счет градиента f_{O_2} параллельно реализуются реакции декарбонатизации с образованием Fe, Mg-граната и CO_2 -флюида и углеродпродуцирующие редокс-реакции, в результате которых кристаллизуются высокожелезистые фазы — когенит и магнезиевустит в ассоциации с графитом. Установлено, что образование элементарного углерода (графита) в восстановительных условиях происходит в результате редокс-взаимодействий карбонат—металл и CO_2 —металл, а в окислительных обстановках — при редокс-реакции CO_2 и магнезиевустита.

В интервале 1450—1650 °C в присутствии карбида железа, обеспечивающего градиент f_{O_2} , реализуются процессы частичного плавления с образованием железистого карбонатно-силикатного расплава. Редокс-взаимодействие карбида с карбонатно-силикатным расплавом приводит к кристаллизации графита и полному окислению карбида, вследствие чего редокс-градиент нивелируется, а f_{O_2} принимает значения, близкие к буферу CCO. При дальнейшем взаимодействии карбонатно-силикатного расплава, CO_2 -флюида и магнезиевустита происходит насыщение расплава элементарным углеродом, кристаллизующимся в виде графита, и соответствующее частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} (как в расплаве, так и в магнезиевустите). Полученный карбонатно-силикатный расплав характеризуется концентрациями $SiO_2 \approx 10—15$ мас. % при железистости 0.5—0.7 и значениях $Fe^{3+}/\Sigma Fe \approx 0.18—0.23$. Растворимость магнетита в этом расплаве составляет 15 мас. %. Для оксидных и силикатных фаз (альмандин, феррошпинели, магнетита), сосуществующих с метастабильным графитом, типичны очень высокие величины $Fe^{3+}/\Sigma Fe$.

Экспериментально установлено, что синтезированные нами обогащенные Fe^{2+} и Fe^{3+} карбонатно-силикатные расплавы/флюиды, которые являются потенциальными агентами окислительного метасоматоза в условиях литосферной мантии, могут образовываться в поле устойчивости элементарного углерода при значениях f_{O_2} на уровне буфера CCO. В условиях восстановленной мантии (в присутствии карбидов или оксидов железа) расплавы подобного состава могут являться одновременно источником углерода и средой кристаллизации графита.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 31 и РФФИ (грант 12-05-00740).

ЛИТЕРАТУРА

Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Условия образования Ст-пирропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // ДАН, 2012, т. 442, № 1, с. 96—101.

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1571—1587.

Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // ДАН, 1999, т. 366, № 4, с. 530—533.

Кадик А.А. Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества // Геохимия, 2006, № 1, с. 63—79.

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

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // Геология и геофизика, 2013, т. 54(4), с. 523—532.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.

Рябчиков И.Д. Механизмы алмазообразования — восстановление карбонатов или частичное окисление углеводородов? // ДАН, 2009, т. 428, № 6, с. 797—800.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Окислительно-восстановительный потенциал мантийных магматических систем // Петрология, 2010, т. 18, с. 257—269.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

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

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P, T параметрах. Часть 1. Состав флюида // Геохимия, 2004, № 9, с. 1—10.

Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.

Ballhaus C., Frost B.R. The generation of oxidized CO_2 -bearing basaltic melts from reduced CH_4 -bearing upper mantle sources // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, № 22, p. 4931—4940.

Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: implications for mantle metasomatism and diamond formation // *Lithos*, 2012, v. 128—131, p. 113—125.

Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // *Canad. Miner.*, 1991, v. 29, p. 833—855.

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

Cottrell E., Kelley K.A. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 305, p. 270—282.

Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R.W. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 157, p. 491—504.

Dasgupta R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 183—229.

Dasgupta R., Hirschmann M.M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett. (Frontiers)*, 2010, v. 298, p. 1—13.

Finger L.W. The uncertainty in calculated ferric iron content of a microprobe analysis? // *Carnegie Inst. Wash., Yearbook 71*, 1972, p. 600—603.

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

Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 389—420.

Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Tronnes R.G., Rubie D.C. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // *Nature*, 2004, v. 428, p. 409—412.

- Greenwood N.N., Howe A.T.** Mossbauer studies of Fe_{1-x}O . Part I. The defect structure of quenched samples // *J. Chem. Soc.*, 1972, p. 110—116.
- Haggerty S.E.** Upper mantle mineralogy // *J. Geodynam.*, 1995, v. 20, № 4, p. 331—364.
- Harris J.W.** Diamond geology // *Properties of natural and synthetic diamond* / Ed. J.E. Field. London, Academic Press, 1992, p. 345—389.
- Harte B., Richardson S.H.** Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland // *Gondwana Res.*, 2012, v. 21, № 1, p. 236—245.
- Hirschmann M.M.** Ironing out the oxidation of Earth's mantle // *Science*, 2009, v. 325, № 5940, p. 545—546.
- Hirschmann M.M., Dasgupta R.** The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 4—16.
- Höfer H.E., Lazarov M., Brey G.P., Woodland A.B.** Oxygen fugacity of the metasomatizing melt in a polymict peridotite from Kimberley // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 1150—1154.
- Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.** Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 146, № 5, p. 566—576.
- Kaminsky F.V., Wirth R.** Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *Canad. Miner.*, 2011, v. 49, № 2, p. 555—572.
- Kelley K.A., Cottrell E.** Water and the oxidation state of subduction zone magmas // *Science*, 2009, v. 325, № 5940, p. 605—607.
- Khokhryakov A.F., Nechaev D.V., Sokol A.G., Palyanov Y.N.** Formation of various types of graphite inclusions in diamond: Experimental data // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 683—689.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O.** High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds; a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 648—659.
- Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Cartigny P.** Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr-Nd-Pb-C-N isotopes and trace elements // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 289, p. 123—133.
- Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W.** Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // *Contr. Miner. Petrol.*, 1999, v. 135, p. 332—339.
- Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G.** Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 291, p. 126—137.
- Luth R.W.** Carbon and carbonates in mantle // *Mantle petrology: field observation and high pressure experimentation: a tribute to Francis R. (Joe) Boyd* / Eds. Y. Fei, M.C. Bertka, B.O. Mysen. *Geochem. Soc., Spec. Publ.*, 1999, № 6, p. 297—316.
- Malaspina N., Scambelluri M., Poli S., van Roermund H.L.M., Langenhorst F.** The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomatised by C-bearing subduction fluids // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 298, № 3—4, p. 417—426.
- Manning P.G., Jones W., Birchall T.** Mossbauer spectral studies of iron-enriched sediments from Hamilton Harbor, Ontario // *Canad. Miner.*, 1980, v. 18, p. 291—299.
- McCammion C.A., Price D.C.** Mossbauer spectra of Fe_xO ($x > 0.95$) // *Phys. Chem. Miner.*, 1985, v. 11, p. 250—254.
- McCammion C.A., Kopylova M.G.** A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 148, p. 55—68.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 690—700.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N.** Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, № 1—2, p. 242—256.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Crys. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.
- Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle—slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2013, v. 110, № 51, p. 20408—20413.
- Rohrbach A., Schmidt M.W.** Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon—iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—214.
- 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.

- Rohrbach A., Ballhaus C., Ulmer P., Golla-Schindler U., Schönbohm D.** Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, № 4, p. 717—731.
- Schrauder M., Navon O.** Solid carbon dioxide in natural diamond // *Nature*, 1993, v. 365, № 6441, p. 42—44.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, № 20, p. 135—157.
- Sobolev N.V., Snyder G.A., Taylor L.A., Keller R.A., Yefimova E.S., Sobolev V.N., Shimizu N.** Extreme chemical diversity in the mantle during eclogitic diamond formation: Evidence from 35 garnet and 5 pyroxene inclusions in single diamond // *Int. Geol. Rev.*, 1998, v. 40, p. 567—578.
- Sokol A.G., Palyanova G.A., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N.** Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 5820—5834.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.** Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 132, № 1, p. 34—47.
- Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost D.J.** The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior // *Nature*, 2013, v. 493, № 7430, p. 84—88.
- Wallace M., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—345.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L.** Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, v. 454, p. 622—625.
- 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.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., DeleDuboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141, № 1—4, p. 293—306.
- Wood B.J., Virgo D.** Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 1277—1291.
- Woodland A.B., Koch M.** Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 295—310.
- Woodland A.B., Kornprobst J., Tabit A.** Ferric iron in orogenic lherzolite massifs and controls of oxygen fugacity in the upper mantle // *Lithos*, 2006, v. 89, p. 222—241.

*Поступила в редакцию
2 июня 2014 г.*