

УДК 549.057

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДНОГО РАСПЛАВА В ГРАНАТАХ И ОРТОПИРОКСЕНАХ ПРИ $P$ - $T$ ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

© 2018 г. Ю. В. Баталева<sup>a, \*</sup>, Ю. Н. Пальянов<sup>a</sup>, Ю. М. Борздов<sup>a</sup>,  
И. Д. Новоселов<sup>a, b</sup>, О. А. Баюков<sup>c</sup>, Н. В. Соболев<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН,  
Просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия

<sup>c</sup>Институт физики им. В.Л. Киренского СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, Россия

\*E-mail: [bataleva@igm.nsc.ru](mailto:bataleva@igm.nsc.ru)

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Получена после доработки 17.05.2018 г.

Одним из принципиальных вопросов, касающихся проблемы редокс-эволюции мантийных пород, является реконструкция сценариев переработки  $Fe^0$ - или  $Fe_3C$ -содержащих пород агентами окислительного мантийного метасоматоза, а также оценка устойчивости этих фаз при воздействии флюидов и расплавов различных составов. Представлены оригинальные результаты высокотемпературных высокобарических экспериментов ( $P = 6.3$  ГПа,  $T = 1300$ – $1500^\circ C$ ) в системах карбид-оксид-карбонат ( $Fe_3C$ - $SiO_2$ -(Mg,Ca) $CO_3$  и  $Fe_3C$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ -(Mg,Ca) $CO_3$ ). Определены условия формирования мантийных силикатов с включениями металлического или металл-углеродного расплава и выполнена оценка их устойчивости в присутствии  $CO_2$ -флюида – потенциального агента мантийного окислительного метасоматоза. Установлено, что взаимодействие в системе карбид-оксид-карбонат происходит путем декарбонатизации с образованием граната или ортопироксена и  $CO_2$ -флюида, а также последующих редокс-реакций  $CO_2$  с карбидом железа. В результате формируется ассоциация железистых силикатов и графита. В гранате и ортопироксене установлены включения расплава Fe-C, а также графита, фаялита и ферросилита. Экспериментально продемонстрировано, что присутствие  $CO_2$ -флюида в интерстициальном пространстве не влияет на сохранность металлических включений, а также включений графита в силикатах. Избирательный захват включений расплава Fe-C мантийными силикатами, устойчивыми к метасоматическим преобразованиям, является одним из потенциальных сценариев сохранения металлического железа в мантийных доменах, подвергающихся воздействию агентов мантийного окислительного метасоматоза.

**Ключевые слова:** высокобарический эксперимент, металл-углеродный расплав, графит, алмаз,  $CO_2$ -флюид, мантийные силикаты, мантийный метасоматоз

**DOI:** 10.1134/S086959031806002X

### ВВЕДЕНИЕ

Фугитивность кислорода ( $fO_2$ ) оказывает существенное влияние на устойчивость мантийных минералов, флюидов и расплавов, контролируя окислительно-восстановительное состояние мантии Земли. Значения  $fO_2$  в мантийных породах определяются преимущественно формами нахождения и концентрациями элементов с переменной валентностью, таких как железо и углерод. В работах, посвященных выявлению закономерностей распределения фугитивности кислорода в мантийных породах (Ballhaus, Frost, 1994; Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007; Rohrbach, Schmidt, 2011; Shirey et al., 2013), показано, что ее

значения подчиняются общей тенденции понижения с глубиной. Экспериментально продемонстрировано, что на глубинах  $\geq 250$ – $300$  км мантия приобретает восстановленный характер,  $fO_2$  на 5 лог. ед. ниже уровня буфера фаялит-магнетит-кварц (FMQ), и становится металлсодержащей. В данных условиях в мантийных породах становится устойчивым металлическое железо, карбиды и железо-углеродные расплавы. В работах (Frost, McCammon, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Marty, 2012) показано, что в условиях деплетированной мантии, при валовых концентрациях углерода в породах на уровне  $\sim 20$ – $120$  ppm, весь углерод будет растворен в металле, в то время как в неистощенной мантии (300–800 ppm C) углерод

Таблица 1. Состав систем

Система	Навески, мг					Валовый состав, мас. %						
	Fe <sub>3</sub> C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si	Al	Fe	Mg	Ca	C	O
Fe <sub>3</sub> C-SiO <sub>2</sub> -(Mg,Ca)CO <sub>3</sub>	30.0	36.0	0.0	13.4	3.4	20.3	0.0	33.8	5.2	0.9	5.3	34.6
Fe <sub>3</sub> C-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(Mg,Ca)CO <sub>3</sub>	24.6	29.5	16.8	11.0	2.8	16.3	10.5	27.1	4.1	0.7	4.2	37.1

находится в составе карбидов (Fe<sub>3</sub>C и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>). Обнаружение включений Fe<sup>0</sup> и Fe<sub>3</sub>C в алмазах является прямым свидетельством присутствия карбидов и Fe<sup>0</sup> в литосферной мантии (Sharp et al., 1966; Соболев и др., 1981; Bulanova, 1995; Stachel et al., 1998; Jacob et al., 2004; Kaminsky, Wirth, 2011; Smith, Kopylova, 2014), и, кроме того, свидетельствует об их возможной генетической связи с алмазом (Rohrbach, Schmidt, 2011; Palyanov et al., 2013b; Smith et al., 2016).

Несмотря на то что величины  $fO_2$  в мантийных породах характеризуются общей тенденцией понижения с глубиной, распределение значений фугитивности кислорода в мантии подчиняется гораздо более сложным закономерностям (Kaminsky et al., 2015). Находки окисленных ксенолитов, вынесенных на поверхность с больших глубин (Woodland, Koch, 2003; Creighton et al., 2009), свидетельствуют о том, что часть литосферной мантии подвергалась воздействию мобильных агентов окислительного метасоматоза, таких как CO<sub>2</sub>-флюид или карбонатсодержащий расплав. В присутствии этих агентов Fe<sup>0</sup>, карбид и металл-углеродные расплавы окисляются и вступают в алмаз/графитобразующие реакции (Rohrbach, Schmidt, 2011; Palyanov et al., 2013b; Рябчиков, Когарко, 2013). Вопросы об устойчивости карбида железа в различных мантийных обстановках неоднократно рассматривались в современных работах, посвященных исследованиям глобального углеродного цикла и процессов алмазообразования (Рябчиков, 2009; Рябчиков, Каминский, 2014; Rohrbach et al., 2014; Palyanov et al., 2013b; Bataleva et al., 2017). Таким образом, реконструкция потенциальных сценариев поведения преимущественно металлических или карбидных фаз в процессах окислительного мантийного метасоматоза является принципиально важной в рамках проблемы редокс-эволюции мантийных пород.

Учитывая тот факт, что Fe<sup>0</sup> и Fe<sub>3</sub>C устойчивы во включениях в алмазе, можно предположить, что они могут сохраняться и в других мантийных

минералах. Более того, когениит и самородное железо описаны в качестве включений в мантийных гранатах из алмазодержащих пород (Jacob et al., 2004). Основными целями настоящей работы являются выявление условий образования металлических включений в мантийных силикатах (ортопироксенах и гранатах) и оценка их устойчивости в присутствии CO<sub>2</sub>-флюида — агента окислительного метасоматоза.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальное исследование, направленное на определение условий формирования гранатов и ортопироксенов с металлическими включениями, а также на оценку их устойчивости в присутствии CO<sub>2</sub>-флюида, выполнено в системах Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) (Palyanov et al., 2010) при давлении 6.3 ГПа, в интервале температур 1300–1500°C и длительности 20 ч. Методические особенности сборки, схемы ячейки высокого давления, а также данные по особенностям калибровки опубликованы ранее (Pal'yanov et al., 2002a; Palyanov et al., 2010; Sokol et al., 2015). В качестве исходных реагентов использованы природные магнезит и доломит (в мольной пропорции 8 : 1), предварительно синтезированный карбид железа (когениит, Fe<sub>3</sub>C), а также синтетические Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (<0.01 мас. % примесей). Пропорции исходных карбонатов и оксидов (табл. 1) подобраны таким образом, чтобы при полном прохождении реакций взаимодействия образовалась ассоциация ортопироксен + CO<sub>2</sub>-флюид или гранат + CO<sub>2</sub>-флюид (Pal'yanov et al., 2002b). Для создания оптимальных условий кристаллизации силикатных фаз использована традиционная схема сборки ампул, при которой исходные реагенты измельчаются и гомогенизируются. Однако для реконструкции характера взаимодействия карбида с силикатами часть исходного карбида не измельчали, а добавляли в шихту в виде фрагментов кри-

**Таблица 2.** Результаты экспериментов в системах карбид-оксид-карбонат при давлении 6.3 ГПа и длительности 20 ч

№ эксп.	T, °C	Полученные фазы
Система Fe <sub>3</sub> C-SiO <sub>2</sub> -(Mg,Ca)CO <sub>3</sub>		
970-О	1300	<i>Opx, Ol, Gr, (Fe-C)<sub>p-в</sub>, (Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Ol</i> включ., <i>Gr</i> включ.
1029-О	1400	<i>Opx, Ol, Gr, (Fe-C)<sub>p-в</sub>*</i> , <i>(Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Ol</i> включ., <i>Opx</i> включ., <i>Gr</i> включ.
936-О	1500	<i>Opx, Ol, Gr, (Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Ol</i> включ., <i>Opx</i> включ., <i>Gr</i> включ.
Система Fe <sub>3</sub> C-SiO <sub>2</sub> -(Mg,Ca)CO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
971-G	1300	<i>Grt, Opx, Gr, Mgt, (Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Opx</i> включ., <i>Gr</i> включ.
1030-G	1400	<i>Grt, Opx, Gr, (Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Opx</i> включ., <i>Gr</i> включ.
937-G	1500	<i>Grt, Opx, Gr, (Fe-C)<sub>p-в</sub></i> включ., <i>Opx</i> включ., <i>Gr</i> включ.

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4, на рис. 1–3: *Ol* – оливин, *Opx* – ортопироксен, *Gr* – графит, *Grt* – гранат, *Mgt* – магнетит, Fe-C<sub>p-в</sub> – закаленный железо-углеродный расплав, включ. – включения, \*единичные находки.

сталлов размером 300–400 мкм, при этом в системах намеренно создавался небольшой избыток карбида железа по отношению к оксидам и карбонатам. Учитывая предшествующий опыт работы с карбидами и железосодержащими оксидами при мантийных *P-T* параметрах (Dasgupta et al., 2009; Palyanov et al., 2013b; Баталева и др., 2015), в качестве оптимального материала ампул был выбран графит.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск). Фазовый и химический состав полученных образцов определяли методами микрозондового анализа (Camebax-micro) и энергодисперсионной спектроскопии (Tescan MIRA3 LMU сканирующий электронный микроскоп). Съемка силикатных, оксидных, металлических и карбидных фаз проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока зонда 20 нА и 10 с на каждой аналитической линии и диаметре зонда 2–4 мкм. При исследовании состава закаленного металл-углеродного расплава, представляющего собой агрегаты микродендритов, диаметр пучка электронов увеличивали. Исследование фазовых взаимоотношений в образцах выполнено методом сканирующей электронной микроскопии. Определение состава железосодержащих фаз, валентного состояния железа в них, а также распределения железа по фазам и неэквивалентным позициям выполнено методом мессбауэровской спектроскопии, измерения

проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником Co<sup>57</sup>(Cr) на порошковых поглотителях толщиной 1–5 мг/см<sup>2</sup> (Институт физики им. В.Л. Киренского СО РАН, Красноярск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Результаты экспериментов в системе Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>

Параметры и результаты проведенных экспериментов, а также составы полученных фаз представлены в табл. 2–4. Установлено, что при наиболее низкой температуре (1300°C) образуется ассоциация ортопироксена, оливина и графита, а также происходит формирование железо-углеродного расплава (Fe-C<sub>p-в</sub>). Представительный фрагмент образца показан на рис. 1а. По расчетам баланса масс, преобладающей фазой в реакционном объеме (82 мас. %) является ортопироксен Fe<sub>1.2</sub>Mg<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.1</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (размерность ~30–50 мкм). Во многих кристаллах ортопироксена установлены включения расплава Fe-C, графита и железистого оливина (рис. 1б). В интерстициях поликристаллического агрегата ортопироксена располагаются микросферы Fe-C, к которым пространственно приурочены кристаллы графита и оливина Fe<sub>1.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub> (рис. 1а). Структура микросфер Fe-C представлена дендритовым агрегатом Fe<sup>0</sup> и Fe<sub>3</sub>C (рис. 1в), что позволяет интерпретировать эти микросферы как закаленный расплав железо-уг-

**Таблица 3.** Средние составы силикатов, полученных в системе  $Fe_3C-SiO_2-(Mg, Ca)CO_3$ 

№ эксп.	T, °C	Фаза	N <sub>A</sub>	Состав, мас. %					n(O)	Формульные единицы				
				SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	CaO	сумма		Si	Fe	Mg	Ca	сумма
970-О	1300	<i>Орх</i>	12	49.8 <sub>(1)</sub>	36.3 <sub>(9)</sub>	11.9 <sub>(8)</sub>	1.5 <sub>(1)</sub>	99.6	6	2.00 <sub>(1)</sub>	1.22 <sub>(4)</sub>	0.72 <sub>(4)</sub>	0.06 <sub>(0)</sub>	4.00
		<i>Оl</i>	10	32.0 <sub>(5)</sub>	56 <sub>(1)</sub>	11.0 <sub>(5)</sub>	0.07 <sub>(1)</sub>	99.6	4	1.00 <sub>(1)</sub>	1.48 <sub>(4)</sub>	0.52 <sub>(2)</sub>	—	3.00
1029-О	1400	<i>Орх</i>	10	49.6 <sub>(9)</sub>	36 <sub>(2)</sub>	12 <sub>(2)</sub>	1.5 <sub>(10)</sub>	99.5	6	1.99 <sub>(1)</sub>	1.20 <sub>(9)</sub>	0.7 <sub>(1)</sub>	0.06 <sub>(4)</sub>	4.01
		<i>Оl</i>	8	32.1 <sub>(3)</sub>	55.6 <sub>(6)</sub>	12.0 <sub>(2)</sub>	—	99.7	4	1.00 <sub>(1)</sub>	1.44 <sub>(0)</sub>	0.56 <sub>(1)</sub>	—	3.00
936-О	1500	<i>Орх</i> <sub>1</sub>	16	48.9 <sub>(5)</sub>	38.8 <sub>(7)</sub>	10.3 <sub>(9)</sub>	1.6 <sub>(4)</sub>	99.6	6	1.99 <sub>(1)</sub>	1.32 <sub>(4)</sub>	0.63 <sub>(5)</sub>	0.07 <sub>(2)</sub>	4.01
		<i>Орх</i> <sub>2</sub>	6	47.4 <sub>(9)</sub>	42.8 <sub>(9)</sub>	6.5 <sub>(9)</sub>	2.6 <sub>(5)</sub>	99.4	6	1.99 <sub>(2)</sub>	1.50 <sub>(8)</sub>	0.41 <sub>(9)</sub>	0.11 <sub>(2)</sub>	4.01
		<i>Оl</i>	10	32.3 <sub>(1)</sub>	55.6 <sub>(8)</sub>	11.8 <sub>(8)</sub>	—	99.8	4	1.00 <sub>(0)</sub>	1.44 <sub>(1)</sub>	0.55 <sub>(1)</sub>	—	2.99

Примечание. Здесь и в табл. 4: N<sub>A</sub> — количество анализов. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака.

лерод. Концентрация углерода в закаленном расплаве составляет ~4–5 мас. %.

В результате взаимодействия в системе карбид-оксид-карбонат при 1400°C получена ассоциация ортопироксена, оливина и графита, а также установлен рост алмаза на затравочных кристаллах. При этом в реакционном объеме также присутствуют единичные микросферы (~10 мкм) закаленного расплава железо-углерод. Полученный образец представляет собой поликристаллический агрегат ортопироксена  $Fe_{1.2}Mg_{0.7}Ca_{0.1}Si_2O_6$  (размерность ~70–100 мкм), в интерстициях которого располагаются оливин ( $Fe_{1.4}Mg_{0.6}SiO_4$ ) и графит (рис. 1г). В ортопироксене установлены включения закаленного расплава Fe-C, графита и оливина (рис. 1д–1з). Согласно расчетам, массовые пропорции полученных ортопироксена, оливина, графита и расплава Fe-C соответствуют 63 : 31 : 5 : 1.

При 1500°C получена ассоциация ортопироксена, оливина и графита. Ортопироксен ( $Fe_{1.3}Mg_{0.6}Ca_{0.1}Si_2O_6$ ) представлен относительно крупными призматическими кристаллами размером 150–200 мкм (рис. 2а). В кристаллах ортопироксена установлены включения закаленного расплава Fe-C, графита, а также более высокожелезистого ортопироксена (рис. 2а, 2б).

#### Результаты экспериментов в системе $Fe_3C-SiO_2-Al_2O_3-(Mg, Ca)CO_3$

Установлено, что при температуре 1300°C в результате взаимодействия в системе карбид-оксид-карбонат образуется ассоциация граната, ор-

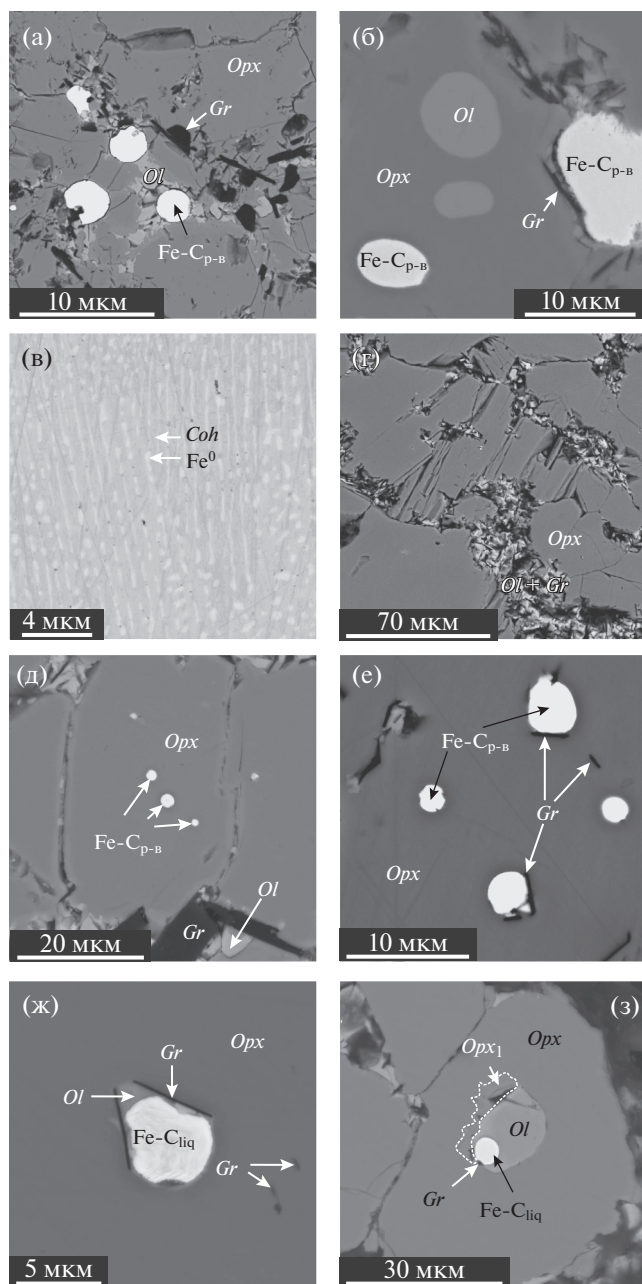
топироксена, графита и магнетита (табл. 2). Преобладающей фазой в реакционном объеме является гранат (размерность ~5–40 мкм), содержащий включения Fe-C, графита, а также железистого ортопироксена (рис. 2в, 2г). Состав граната варьирует в пределах  $Prp_{54}Alm_{34}Ski_1Grs_{11}-Prp_{34}Alm_{56}Ski_5Grs_5$  (табл. 3). В интерстициях поликристаллического агрегата граната находятся ортопироксен, магнетит и графит. Ортопироксен по составу неоднороден, концентрация FeO в нем изменяется от 11.5 до 40.4 мас. %. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что в некоторых кристаллах ортопироксена присутствует примесь трехвалентного железа, на уровне  $Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 0.04$ .

При более высоких температурах (1400 и 1500°C) в системе получена ассоциация гранат + ортопироксен + графит, а также установлен рост алмаза на затравочных кристаллах. Гранат, поликристаллический агрегат которого занимает большую часть объема ампулы, характеризуется однородным составом  $Prp_{35}Alm_{57}Ski_3Grs_5$  (1400°C) и  $Prp_{37}Alm_{56}Ski_2Grs_5$  (1500°C) и размерностью кристаллов ~30–70 мкм. В гранате установлены включения закаленного расплава Fe-C, графита, а также железистого ортопироксена. В интерстициях гранатового матрикса находится мелкокристаллический агрегат ортопироксен + графит. Ортопироксен, полученный при 1400°C, по составу соответствует  $Fe_{1.41}Mg_{0.56}Si_{2.02}O_6$ , а при 1500°C —  $Fe_{0.33}Mg_{1.62}Ca_{0.03}Si_2O_6$ .

Таблица 4. Средние составы силикатов и оксидов, полученных в системе Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mg, Ca)CO<sub>3</sub>

№ эксл.	T, °C	Фаза	N <sub>A</sub>	Состав, мас. %							Формульные единицы					
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	сумма	Si	Al	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ca	сумма
971-G	1300	Grt <sub>кайма</sub>	12	37.5 <sub>(1)</sub>	22.5 <sub>(5)</sub>	28.6 <sub>(8)</sub>	8.9 <sub>(6)</sub>	2.1 <sub>(1)</sub>	99.5	2.90 <sub>(1)</sub>	2.05 <sub>(4)</sub>	1.70 <sub>(6)</sub>	0.14 <sub>(7)</sub>	1.03 <sub>(1)</sub>	0.17 <sub>(2)</sub>	8.00
				39.0 <sub>(5)</sub>	25.8 <sub>(4)</sub>	16 <sub>(2)</sub>	14 <sub>(1)</sub>	4.2 <sub>(7)</sub>	99.5	2.86 <sub>(2)</sub>	2.23 <sub>(5)</sub>	1.0 <sub>(1)</sub>	0.03 <sub>(2)</sub>	1.58 <sub>(5)</sub>	0.33 <sub>(1)</sub>	8.00
1030-G	1400	Opх <sub>1</sub> *	1	56.9	—	11.5	31.3	—	99.7	2.01	—	0.34	—	1.65	—	4.00
		Opх <sub>2</sub> *	1	49.4	—	40.4	10.2	—	99.9	2.01	—	1.37	—	0.62	—	4.00
		Opх <sub>3</sub> *	1	48.9	—	38.6	12.0	—	99.4	1.98	—	1.25	0.05	0.72	—	4.00
937-G	1500	Mgt	6	—	—	90.8 <sub>(2)</sub>	7.6 <sub>(2)</sub>	—	98.4	—	—	0.56 <sub>(1)</sub>	2.00 <sub>(0)</sub>	0.43 <sub>(1)</sub>	—	2.99
		Grt	15	38.6 <sub>(4)</sub>	21.1 <sub>(6)</sub>	28.7 <sub>(5)</sub>	9.4 <sub>(2)</sub>	1.7 <sub>(4)</sub>	99.5	2.99 <sub>(3)</sub>	1.93 <sub>(4)</sub>	1.76 <sub>(4)</sub>	0.10 <sub>(3)</sub>	1.09 <sub>(3)</sub>	0.15 <sub>(2)</sub>	8.00
		Opх	7	49.2 <sub>(3)</sub>	—	41.0 <sub>(7)</sub>	9.2 <sub>(6)</sub>	—	99.5	2.02 <sub>(0)</sub>	—	1.41 <sub>(1)</sub>	—	0.56 <sub>(1)</sub>	—	4.00
937-G	1500	Grt	15	39.3 <sub>(4)</sub>	21.1 <sub>(3)</sub>	28 <sub>(1)</sub>	10.0 <sub>(6)</sub>	1.7 <sub>(4)</sub>	99.9	3.02 <sub>(1)</sub>	1.91 <sub>(2)</sub>	1.74 <sub>(9)</sub>	0.05 <sub>(2)</sub>	1.14 <sub>(3)</sub>	0.14 <sub>(1)</sub>	8.00
		Opх	10	56.6 <sub>(7)</sub>	—	11 <sub>(2)</sub>	31 <sub>(2)</sub>	0.8 <sub>(2)</sub>	99.5	2.00 <sub>(1)</sub>	—	0.33 <sub>(7)</sub>	—	1.62 <sub>(8)</sub>	0.03 <sub>(1)</sub>	4.00

Примечание. \* Неусредненный состав; Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, форм. ед. — подсчитаны методом Фингера (Finger, 1972).



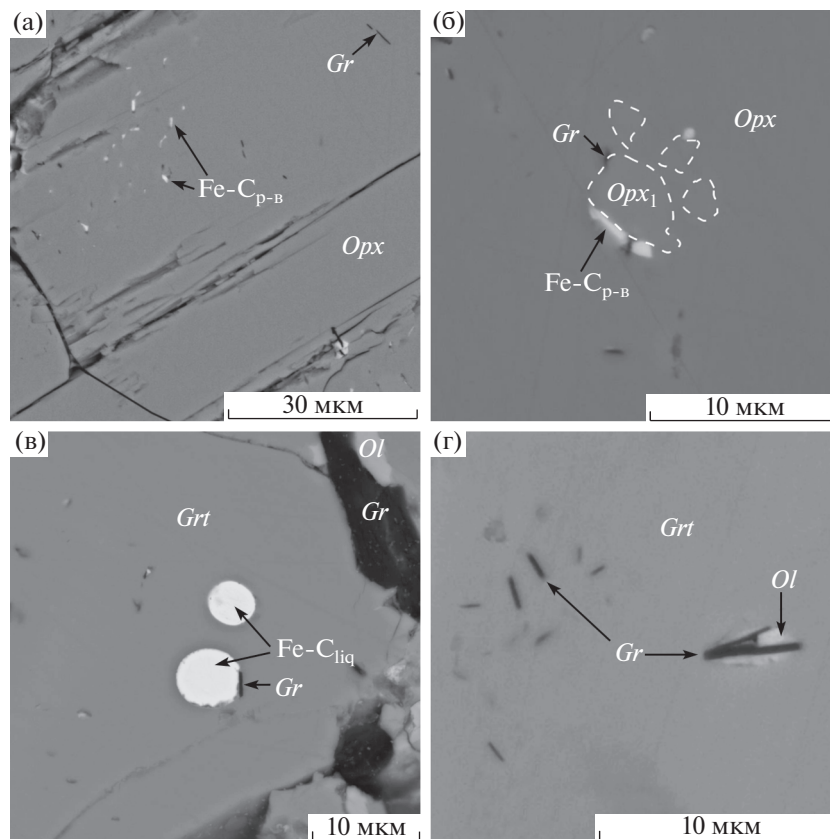
**Рис. 1.** РЭМ-микрофотографии (BSE) приполированных фрагментов полученных образцов (система  $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3$ ,  $P = 6.3$  ГПа, 20 ч).

(а) – поликристаллический агрегат ортопироксена с железистым оливином, графитом и микросферами закалочного расплава Fe-C в интерстициях ( $1300^\circ\text{C}$ ); (б) – включения  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$ , железистого оливина и графита в ортопироксене ( $1300^\circ\text{C}$ ); (в) – структура  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  ( $1300^\circ\text{C}$ ); (г) – поликристаллический агрегат ортопироксена с железистым оливином и графитом в интерстициях ( $1400^\circ\text{C}$ ); (д) – микросферы  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  в ортопироксене ( $1400^\circ\text{C}$ ); (е) – включения  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  и графита в ортопироксене ( $1400^\circ\text{C}$ ); (ж) – включения  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$ , железистого оливина и графита в ортопироксене ( $1400^\circ\text{C}$ ); (з) – полифазное включение, состоящее из  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$ , железистого оливина и графита, окруженных каймой железистого оливина.

### ОСОБЕННОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ В СИЛИКАТАХ

Включения в ортопироксене и гранате установлены во всем интервале температур и представлены закаленным расплавом Fe-C, графитом,

а также высокожелезистыми оливином и ортопироксеном (рис. 1б, 1д–1з, 3). Помимо монофазных включений закаленного расплава, графита и оливина, во многих кристаллах ортопироксена отмечены полифазные включения



**Рис. 2.** РЭМ-микрофотографии (BSE) приполированных фрагментов полученных образцов. (а, б) – система  $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3$ ,  $T = 1500^\circ\text{C}$ , (в, г) – система  $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T = 1300^\circ\text{C}$ : (а, б) – кристалл ортопироксена с линзовидными включениями закаленного железо-углеродного расплава ( $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$ ); (в) – включения  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  в гранате; (г) – включения графита и оливина в гранате ( $1300^\circ\text{C}$ ).

$\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  + графит,  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  + графит + оливин, оливин + графит,  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  + графит + Fe-ортопироксен и  $\text{Fe-C}_{\text{p-в}}$  + графит + оливин + Fe-ортопироксен (рис. 1д–1з).

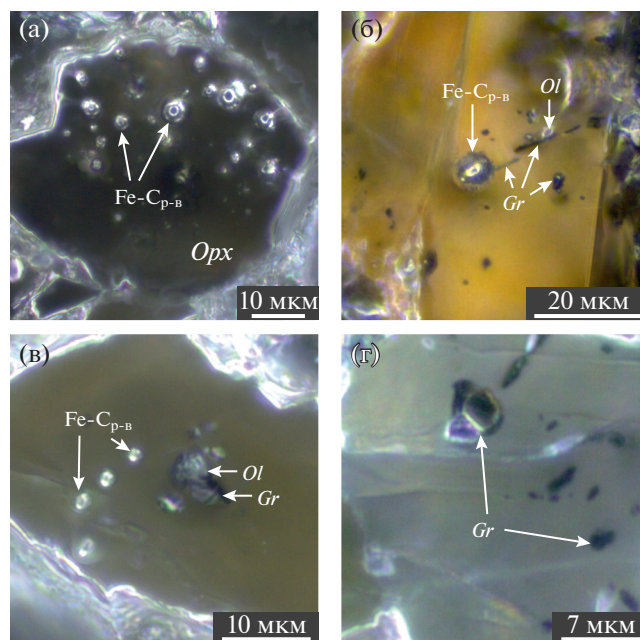
#### *Включения железо-углеродного расплава в ортопироксене*

Включения закаленного расплава Fe-C, полученные при 1300 и  $1400^\circ\text{C}$ , преимущественно представляют собой микросферы (рис. 1б, 1д–1з, 3а), их состав характеризуется концентрацией углерода 4–6 мас. %, что в целом соответствует расплаву, образующемуся в системе. Установлено, что наиболее крупные единичные включения (10–17 мкм) приурочены к центральным частям вмещающих кристаллов, а наиболее мелкие (3–5 мкм) и многочисленные – к периферии. Строение наиболее распространенных полифазных включений, содержащих расплав Fe-C, показано на рис. 1д, 1е. Включения, состоящие из микросферы закалочного расплава ± графита, обнаружены более чем в 80% кристаллов ортопироксена, и являются наи-

более часто встречающимися. Представительная микрофотография второго по распространенности типа включений приведена на рис. 1ж. Эти включения состоят из микросферы закалочного расплава Fe-C, частично или полностью окруженной железистым оливином, а также пластинчатых кристаллов графита. В некоторых случаях в этих включениях также присутствует железистый ортопироксен (рис. 1з). Включения Fe-C, полученные при  $1500^\circ\text{C}$ , лишь частично представлены микросферами, большинство из них характеризуются линзовидной формой (рис. 2а, 2б). К этим линзовидным включениям пространственно приурочены включения высокожелезистого ортопироксена и графита (рис. 2а, 2б).

#### *Включения графита и железистых силикатов в ортопироксене*

Включения графита представлены пластинками размером 3–5 мкм. Они присутствуют в ортопироксене как в виде монофазных (рис. 3г), так и в составе полифазных включений – в ассоциации



**Рис. 3.** Оптические микрофотографии (отраженный свет, режим темного поля) включений в ортопироксене ( $T = 1400^\circ\text{C}$ ). (а) – микросферы закаленного расплава Fe-C; (б) – микросфера Fe-C, пластинки графита и железистый оливин; (в) – микросферы закаленного расплава Fe-C и железистый оливин; (г) – включения графита различной морфологии.

с закаленным расплавом Fe-C и/или с оливином (рис. 1б, 1е–1з, 3в, 3г). Включения железистого оливина установлены в ортопироксенах только в экспериментах, проведенных при 1300 и 1400°C. Они являются наиболее крупными, их размер в среднем составляет 10 мкм, а иногда достигает 20 мкм (рис. 1б, 3в). Характерной особенностью этих включений является их округлая морфология (рис. 1б). Составы включений соответствуют  $\text{Fe}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$  (1300°C) и  $\text{Fe}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_4$  (1400°C). Высокожелезистый ортопироксен при 1400°C установлен в составе единичных полифазных включений (рис. 1з), а при 1500°C является одним из наиболее распространенных включений в ортопироксенах (рис. 2б). Состав данных включений соответствует  $\text{Fe}_{1.5}\text{Mg}_{0.3}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_6$ , а их размер в среднем составляет 10 мкм.

#### *Включения в гранате*

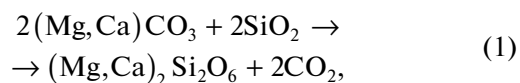
Включения в гранате обнаружены в интервале температур от 1300 до 1500°C и представлены закаленным расплавом Fe-C, графитом, а также высокожелезистым ортопироксеном (рис. 2в, 2г). Все вышеупомянутые фазы находятся в составе как монофазных, так и полифазных включений – Fe-C<sub>p-в</sub> + графит, графит + Fe-ортопироксен, Fe-C<sub>p-в</sub> + графит + Fe-ортопироксен (рис. 2в, 2г).

В отличие от аналогичных включений в ортопироксене, полученных в системе  $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3$ , характерные особенности включений в гранате не зависят от температуры. Установлено, что включения закаленного расплава Fe-C (C ~ 4–5 мас. %) присутствуют в кристаллах граната в виде микросфер размером 2–3 мкм. Графит во включениях представлен пластинками размером до 7 мкм. Железистый ортопироксен ( $\text{Fe}_{1.22}\text{Mg}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) формирует изометричные включения размером до 10 мкм.

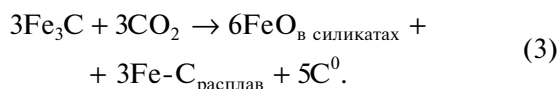
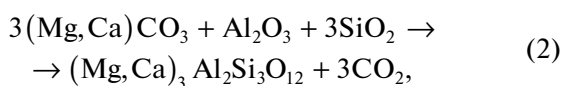
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Процессы образования силикатов, графита ( $\pm$ алмаза) и железо-углеродного расплава*

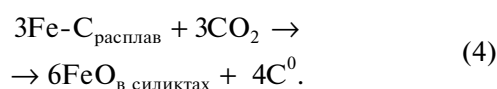
Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что при 1300–1500°C происходит полная декарбонатизация систем, в результате чего образуется ортопироксен или гранат и выделяется  $\text{CO}_2$ -флюид (1)–(2), который, в свою очередь, вступает в редокс-взаимодействие с карбидом железа (3):







В процессе редокс-взаимодействия (3) происходит образование элементарного углерода (графита), расплава Fe-C, а также FeO, не формирующего самостоятельную фазу, а входящего в состав силикатов – ортопироксена, граната или оливина. При этом новые порции CO<sub>2</sub>-флюида, образующиеся на последующих стадиях экспериментов, вступают в углерод-продуцирующее редокс-взаимодействие с расплавом Fe-C:



Необходимо отметить, что в качестве одной из возможных причин кристаллизации метастабильного графита в поле устойчивости алмаза в данном случае может рассматриваться ингибирующее влияние примесей, например кислорода и азота, которые были адсорбированы на исходных реагентах. В исследованиях по кристаллизации алмаза в металл-углеродных системах в присутствии примесей (Palyanov et al., 2010, 2013b;) показано, что для образования метастабильного графита в области термодинамической стабильности алмаза достаточно ~0.48 мас. % H<sub>2</sub>O или ~0.1 мас. % азота в расплаве Fe-Ni-C. Кристаллизация метастабильного графита вместо алмаза установлена и в других модельных системах, например в карбонат-силикатных (Пальянов и др., 2001) и во флюидных (Пальянов и др., 2000), как правило, при относительно невысоких температурах.

#### *Формирование включений в ортопироксене и гранате*

Обнаружение включений как в центральных, так и в краевых зонах кристаллов граната и ортопироксена свидетельствует о том, что их захват происходил на всех стадиях декарбонатизации. При этом приуроченность наиболее крупных включений расплава Fe-C к центральным частям кристаллов силикатов, с уменьшением их размера к периферии, отражает изменение степени декарбонатизации системы и глубины прохождения реакции (4) на разных этапах экспериментов. Очевидно, что на начальной стадии экспериментов, при образовании первых порций CO<sub>2</sub>-флюида, по редокс-реакции (4) окислялось гораздо меньшее количество расплава Fe-C, чем при полной декарбонатизации системы на финальных

стадиях опытов, что напрямую влияло на размер захваченных во включения микросфер.

Валовый анализ включений показывает, что свыше 80% из них представлено только расплавом Fe-C либо расплавом Fe-C + графитом. При этом установлено, что доминирующим компонентом в среде кристаллизации силикатов являлся CO<sub>2</sub>-флюид, включения которого ни в гранате, ни в ортопироксене не обнаружены. Для примера на рис. 3а показано, что одним кристаллом ортопироксена (около 60 мкм) может быть захвачено более 45 включений размером 1–8 мкм, содержащих только расплав Fe-C. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод об избирательном захвате включений преимущественно металлического расплава силикатами в процессах их кристаллизации по реакциям декарбонатизации.

Детальное исследование составов и строения полифазных включений показало, что часть из них претерпевала изменения фазового состава после захвата. В том случае, если в ходе кристаллизации ортопироксена или граната происходил захват каплей расплава Fe-C совместно с небольшим количеством CO<sub>2</sub>-флюида, в объеме включения реализовывалась реакция между контрастными по fO<sub>2</sub> фазами – Fe-C и флюидом. В данном случае формировался особый тип включений (рис. 13). Реакция расплава Fe-C и CO<sub>2</sub>-флюида во включении приводит к кристаллизации графита, а также образованию FeO, который вступает в реакцию с вмещающим ортопироксеном, в результате чего во включении кристаллизуются две новые силикатные фазы – высокожелезистый ортопироксен и высокожелезистый оливин. Наиболее вероятно, при захвате включений расплава Fe-C и CO<sub>2</sub> возможно образование тонкой пленки FeO вокруг расплава, препятствующей быстрому прохождению редокс-реакции между расплавом и флюидом. Помимо фазового состава, данные включения также характеризуются принципиальной особенностью – округлой морфологией новообразованного оливина (рис. 1б, 1з), по всей видимости, наследующего форму исходной капли расплава Fe-C. Помимо этого, в качестве другой “диагностической” особенности данного типа включений можно указать образование высокожелезистого ортопироксена на границе вмещающий кристалл/включение. Для включений, полученных в большом количестве в эксперименте при 1500°C и состоящих из линз расплава Fe-C, графита и высокожелезистого ортопироксена, предполагаются аналогичные процессы образования. В случае быстрого роста кристаллов ортопироксена возможен вариант захвата вклю-

чений, в которых количество  $\text{CO}_2$ -флюида преобладает над количеством расплава Fe-C. В результате редокс-взаимодействия, происходящего в таких включениях, после эксперимента мы можем наблюдать полифазные включения, состоящие из линз Fe-C, пластинок графита и высокожелезистого ортопироксена. Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на свидетельства редокс-реакций внутри отдельных включений, установлено, что абсолютное большинство включений не демонстрирует признаков воздействия  $\text{CO}_2$ -флюида. Таким образом, экспериментально доказано, что гранат и ортопироксен могут являться надежным “щитом” между металлическими или карбидными фазами и контрастными по фугитивности кислорода агентами мантийного метасоматоза.

*Условия образования силикатов с включениями  
железо-углеродного расплава и графита  
в природных обстановках литосферной мантии*

По современным представлениям, в восстановленной металлосодержащей мантии присутствует около 1400 ppm Fe<sup>0</sup> (Rohrbach et al., 2007), которое, в зависимости от концентрации углерода, а также от *P-T* параметров, находится в виде металла, расплава Fe-C или карбидов (Frost, McCammon, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Marty, 2012). Предполагается, что в условиях субдукции корового материала, металлические или карбидные фазы взаимодействуют с окисленным слэбом, являющимся источником карбонатов и  $\text{CO}_2$ -флюида (Добрецов, 2010; Когарко, Рябчиков, 2013; Перчук и др., 2013). Одними из наиболее распространенных типов реакций, характерных для условий субдукции, являются реакции декарбонатизации, осуществляемые при взаимодействии карбонатного материала с мантийными оксидами или силикатами. Однако субдуцируемые Mg-Ca карбонаты могут быть устойчивы до глубин нижней мантии (Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012; Oganov et al., 2013). Как показано в работах (Berman, 1991; Palyanov et al., 2007; Martin, Hammouda, 2011; Bataleva et al., 2016), присутствие железа может существенно снижать температуру начала реакций декарбонатизации и являться своеобразным “триггером”, запускающим процесс образования железистых силикатов в ассоциации с  $\text{CO}_2$ -флюидом. Установлено, что экспериментально воспроизведенные процессы декарбонатизации с участием металлического железа или карбида могут локально происходить в природных обстановках, в условиях субдукции окисленного материала в восстановленную мантию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате экспериментального моделирования процессов взаимодействия в системе карбид-оксид-карбонат, определены условия образования включений расплава Fe-C и графита в мантийных силикатах и проведена оценка их устойчивости в присутствии  $\text{CO}_2$ -флюида – потенциального агента окислительного метасоматоза в условиях литосферной мантии. Установлено, что в условиях быстрой кристаллизации ортопироксенов и гранатов при мантийных давлениях и температурах может быть реализован избирательный захват включений металл-углеродного расплава и графита. Присутствие  $\text{CO}_2$ -флюида в интерстициональном пространстве не влияет на сохранность металлических включений, а также включений графита в силикатах. Экспериментально доказано, что избирательный захват включений металлического расплава и графита силикатами, устойчивыми в присутствии  $\text{CO}_2$ -флюида, является одной из потенциальных возможностей сохранения металлической фазы и C<sup>0</sup> в мантийных доменах, подвергающихся переработке агентами окислительного метасоматоза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-35-60024), а также в рамках Государственного задания НИР (проект № 0330-2016-0007).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г. и др. Роль пород, содержащих самородное железо, в образовании железистых карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при *P-T* параметрах литосферной мантии // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 188–203.
- Добрецов Н.Л. Петрологические, геохимические и геодинамические особенности субдукционного магматизма // Петрология. 2010. Т. 18. № 1. С. 88–110.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Алмазоносность и окислительный потенциал карбонатитов // Петрология. 2013. Т. 21. № 4. С. 350–371.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др. Кристаллизация алмаза и графита в СОН флюиде при *P-T* параметрах природного алмазообразования // Докл. АН. 2000. Т. 375. № 3. С. 384–388.
- Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др. Экспериментальное моделирование кристаллизации метаморфогенных алмазов // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 5. С. 671–675.
- Перчук А.Л., Шур М.Ю., Янаскурт В.О., Подгорнова С.Т. Экспериментальное моделирование мантийного метасоматоза, сопряженного с эклогитизацией корового вещества в зоне субдукции // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 632–653.

- Рябчиков И.Д.* Механизмы алмазообразования – восстановление карбонатов или частичное окисление углеродородов? // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 6. С. 797–800.
- Рябчиков И.Д., Каминский Ф.В.* Физико-химические параметры материала мантийных плюмов по данным термодинамического анализа минеральных включений в сублитосферных алмазах // Геохимия. 2014. Т. 52. № 11. С. 963–971.
- Рябчиков И.Д., Козарко Л.Н.* Физико-химические параметры материала глубинных мантийных плюмов // Геология и геофизика. 2013. Т. 57. С. 874–888.
- 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.
- Ballhaus C., Frost B.R.* The generation of oxidized CO<sub>2</sub>-bearing basaltic melts from reduced CH<sub>4</sub>-bearing upper mantle sources // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 4931–4940.
- Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G. et al.* Wüstite stability in the presence of a CO<sub>2</sub>-fluid and a carbonate–silicate melt: implications for the graphite/diamond formation and generation of Fe-rich mantle metasomatic agents // Lithos. 2016. V. 244. P. 20–29.
- Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M. et al.* Iron carbide as a source of carbon for graphite and diamond formation under lithospheric mantle *P-T* parameters // Lithos. 2017. V. 286–287. P. 151–161.
- Berman R.G.* Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Can. Mineral. 1991. V. 29. P. 833–855.
- Boulard E., Gloter A., Corgne A. et al.* New host for carbon in the deep Earth // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. I. 13. P. 5184–5187.
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L. et al.* Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 260. P. 1–9.
- Bulanova G.P.* The formation of diamond // J. Geochem. Explor. 1995. V. 53. P. 2–23.
- Creighton S., Stachel T., Matveev S. et al.* Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // Contrib. Mineral. Petrol. 2009. V. 157. P. 491–504.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 298. I. 1–2. P. 1–13.
- Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D.* High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 6678–6691.
- Frost D.J., McCammon C.A.* The redox state of Earth's mantle // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2008. V. 36. P. 389–420.
- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A.* Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // Nature. 2004. V. 428. P. 409–412.
- 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. I. 5. P. 566–576.
- Kaminsky F.V., Wirth R.* Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 555–572.
- Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., McCammon C.A. et al.* Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded by ferropericlase inclusions in diamond // Earth Planet. Sci. Lett. 2015. V. 417. P. 49–56.
- Martin A.M., Hammouda T.* Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa – a potential mechanism for diamond formation during subduction // Eur. J. Mineral. 2011. V. 23. V. 5–16.
- Marty B.* The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 313–314. P. 56–66.
- Merlini M., Crichton W.A., Hanfland M. et al.* Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. 2012. V. 109. I. 34. P. 13509–13514.
- Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P.* Structure, bonding and mineralogy of carbon at extreme conditions // Rev. Mineral. Geochem. 2013. V. 75. I. 1. P. 47–77.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F.* Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // Lithos. 2002a. V. 60. I. 3–4. P. 145–159.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.* Diamond formation through carbonate–silicate interaction // Amer. Mineral. 2002b. V. 87. P. 1009–1013.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V. et al.* Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 260. I. 1–2. P. 242–256.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. et al.* Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. I. 7. P. 3169–3175.
- Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N.* Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // Cryst. Growth Des. 2013a. V. 13. I. 12. P. 5411–5419.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G. et al.* Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. 2013b. V. 110. I. 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. 209–212.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U. et al.* Metal saturation in the upper mantle // Nature. 2007. V. 449. P. 456–458.
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W. et al.* 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.
- Sharp W.E.* Pyrrhotite, a common inclusion in South African diamonds // Nature. 1966. V. 21. I. 1. P. 402–403.

*Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G. et al.* Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75. P. 355–421.

*Smith E.M., Kopylova M.G.* Implications of metallic iron for diamonds and nitrogen in the sublithospheric mantle // *Can. J. Earth Sci.* 2014. V. 51. I. 5. P. 510–516.

*Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science.* 2016. V. 354. I. 6318. P. 1403–1405.

*Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F.* High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus // *High Pres. Res.* 2015. V. 35. I. 2. P. 139–147.

*Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. I. 1. P. 34–47.

*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.