ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ В.С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАРТИРОСЯН Наира Седраковна

Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: д.г.-м.н. Литасов К.Д.

Новосибирск, 2017 г.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОНАТОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ И ИХ РОЛЬ В МАНТИЙНЫ ПРОЦЕССАХ	IX 10
1.1. Транспорт карбонатов в мантию Земли	10
1.2. Свидетельства наличия карбонатов в мантии Земли по природным образцам	11
1.3. Роль карбонатов в процессах алмазообразования по экспериментальным данным	14
1.3.1. Образование алмазов в окислительно-восстановительных реакциях с участием карбонатов	16
1.4. Стабильность карбонатов при мантийных Р–Т параметрах	19
1.4.1. Полиморфные переходы при высоких давлениях на диаграммах CaCO3, MgCO3 и FeCo	O₃ 19
1.4.2. Плавление и разложение в системах с СаСО3, MgCO3 и FeCO3	22
1.4.3. Р–Т области стабильности MgCO3 и CaCO3 в многокомпонентных силикат содержащих системах	24
1.5. Окислительно-восстановительные условия в мантии Земли и их влияние на стабильност карбонатов	ь 27
1.6. Восстановление карбонатов в присутствии Fe ⁰	30
1.6.1. Влияние водного флюида на реакции в системе карбонат–Fe ⁰	32
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1. Эксперименты с использованием многопуансонных аппаратов	34
2.2. Эксперименты in situ в ячейке с алмазными наковальнями	39
2.3. Стартовые материалы	42
2.4. Аналитические методы	42
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМАХ MgCO ₃ -Fe ⁰ , CaCO ₃ -Fe ⁰ , ГИДРОМАГНЕЗИТ-Fe ⁰ ПРИ 6 и 16 ГПа	44
3.1. Система MgCO ₃ -Fe ⁰ при 6 ГПа	44
3.2. Система CaCO ₃ —Fe ⁰ при 6 и16 ГПа	50
3.2. Система гидромагнезит–Fe ⁰ при 6 и 16 ГПа	59
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМЕ MgCO ₃ -Fe ⁰ ПРИ 70-150 ГПа	67
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБОНАТ–Fe ⁰ ПРИ МАНТИЙНЫХ <i>Р–Т</i> ПАРАМЕТРАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ	79
5.1. Восстановления карбоната кальция и магнезита в присутствии Fe ⁰	79
5.2. Окислительно-восстановительные реакции в системе гидромагнезит–Fe ⁰	83
5.3. Влияние давления на стабильность карбонатов в присутствии Fe ⁰	86
5.3.1. Реакции карбонат–железо при Р–Т параметрах верхней мантии и переходного слоя	86

5.3.2. Реакции карбонат–железо при Р–Т параметрах нижней мантии и границы ядро– мантия
5.4. Кинетика реакций карбонат–Fe ⁰ при мантийных P–T параметрах
5.4.1. Расчет кинетических параметров для реакций в системах CaCO3–Fe ⁰ , MgCO3–Fe ⁰ и гидромагнезит–Fe ⁰ 95
5.4.2. Значимость реакций в системе карбонат–Fe ⁰ для стабильности окисленных или восстановленных форм углерода в процессах на границе субдуцирующая плита – мантия102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Bdg	бриджманит
Brc	брусит
CL	карбонатный расплав
CPv	Са-перовскит
Dia	алмаз
Di	диопсид
Dol-Ank _{ss}	твердый раствор доломита-анкерита
En	энстатит
F	флюид
Fp/Per	ферропериклаз/периклаз
Gr	графит
Grt	гранат
ML	металлический расплав
Mst	магнезит
Mst-II	высокобарическая модификация MgCO ₃
Mws	магнезиовюстит
Ol	оливин
Sd	сидерит
Ws	вюстит

введение

Актуальность исследования

Исследования мантийных ксенолитов, кимберлитов, карбонатитов и родственных им пород, а также важной роли CO_2 при формировании базальтоидов океанических островов, срединно-океанических хребтов и островных дуг свидетельствуют о присутствии в мантии Земли фаз, содержащих окисленные формы углерода [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Luth, 2014; Похиленко и др., 2015; Соболев, 1974; Соболев и др., 1997]. Основным механизмом привноса углерода в мантию является субдукция океанической коры и литосферы [Alt, Teagle, 1999; Marty, Tolstikhin, 1998; Zhang, Zindler, 1993]. Океаническая кора содержит существенное количество карбонатов – кальцита, доломита, магнезита и сидерита, сконцентрированных в осадочных породах, в гидротермально измененных базальтах и перидотитах [Alt, Teagle, 1999; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Jarrard, 2003].

В присутствии карбонатов снижается температура солидуса перидотитов и эклогитов, что приводит к плавлению с образованием кимберлитов, карбонатитов и связанных с ними магм [Dasgupta, Hirschmann, 2006, 2010; Литасов, 2011; Litasov et al., 2013]. Поэтому важной задачей является изучение Mg–Ca–Fe карбонатов при высоких давлениях и температурах [Добрецов, Шацкий, 2012; Соболев и др., 2015].

Термическое моделирование субдукционных плит указывает на то, что тугоплавкие карбонаты могут транспортироваться глубже 150 км без декарбонизации под островными дугами [Kerrick, Connolly, 2001a, b]. Экспериментальные и теоретические исследования подтверждают стабильность MgCO₃ и CaCO₃ при P-T параметрах верхней и нижней мантии [Boulard et al., 2011, 2012; Isshiki et al., 2004; Katsura, Ito, 1990; Ono et al., 2005, 2007а]. Однако, устойчивость карбонатов могут ограничивать окислительно-восстановительные условия.

В отличие от субдуционных плит, для большей части мантии характерны восстановительные условия. Термодинамические расчеты и данные по мантийным ксенолитам указывают на то, что фугитивность кислорода в мантии понижается с глубиной, достигая буфера железо–вюстит на глубинах порядка 200–250 км [Frost, McCammon, 2008]. Согласно результатам экспериментальных исследований, с глубины 250–300 км мантийные перидотиты должны становится насыщенными металлом, вследствие повышения термодинамической устойчивости компонентов, содержащих Fe^{3+} , что приводит к диспропорционированию Fe^{2+} в силикатах (гранат и пироксены в верхней мантии и бриджманит в нижней мантии) [Frost et al., 2004a; Rohrbach et al., 2007].

Область значений фугитивности кислорода, при которых в силикатных системах стабильны карбонаты располагается на 2–4 логарифмических единицы выше буфера железо–вюстит в зависимости от давления [Luth, 1993; Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2011, 2013; Огасавара и др., 1996]. Поэтому в мантийных P-T параметрах на глубинах свыше 250 км в присутствии Fe⁰ карбонаты должны восстанавливаться с образованием алмаза или карбида [Palyanov et al., 2013; Stagno et al., 2011].

Вместе с тем минеральные включения MgCO₃, CaCO₃ и CaMg(CO₃)₂ в алмазах из кимберлитов [Bulanova et al., 2010; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998, 2000; Wang et al., 1996; Буланова, Павлова, 1987], а также алмазоносные пироксен-карбонатные породы Кокчетавского массива, эксгумированные с глубин 6–7 ГПа [Dobretsov, Shatsky, 2004; Mikhno, Korsakov, 2013; Shatsky et al., 1995; Sobolev, Shatsky, 1990; Шацкий и др., 2006] являются прямым доказательством сохранности карбонатов в мантии на глубинах 200–250 км. Более того, известны находки алмазов и более глубинного происхождения, содержащих карбонатные микровключения [Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2013; Stachel et al., 2000; Zedgenizov et al., 2014a, b]. Все это указывает на большую гетерогенность окислительно-восстановительных условий в мантии, которая может быть скоростью окислительно-восстановительных реакций между окисленными доменами зон субдукции и восстановленной мантией.

<u>Цели работы</u>

Установить особенности реакционных взаимодействий металлического железа с карбонатами кальция и магния при мантийных *P*–*T* параметрах на основании экспериментов при высоких давлениях и температурах.

Основные задачи

1) Изучить реакционное взаимодействие в системах $MgCO_3$ -Fe⁰ и CaCO₃-Fe⁰ при 6 и 16 ГПа и температуре 923-1873 К.

2) Исследовать систему гидромагнезит-Fe⁰ при давлениях 6 и 16 ГПа в диапазоне температур 923–1473 К.

3) На основании экспериментальных данных, полученных в алмазной ячейке при 70– 150 ГПа на примере системы MgCO₃–Fe⁰, определить относительную стабильность алмаза и карбонатов при *P*–*T* параметрах нижней мантии и границы ядро–мантия.

4) На основании результатов закалочных экспериментов при 6 ГПа и 923–1673 К рассчитать кинетические параметры реакций в системах CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰, определить процессы, лимитирующие скорость протекания этих реакций.

Работа основана на результатах 33 экспериментов, выполненных автором на многопуансонных аппаратах высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями.

Серии закалочных экспериментов при 6 и 16 ГПа были проведены в лабораториях университета Тохоку (Сэндай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). Было получено 72 образца, которые анализировались методами рентгеновской дифрактометрии, электроннозондового анализа и рамановской спектроскопии.

Эксперименты с использованием алмазных ячеек в диапазоне давлений 70–150 ГПа проводились методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). После закалки образцы были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

<u>Научная новизна</u>

Впервые экспериментальное исследование реакций $MgCO_3$ -Fe⁰ и CaCO₃-Fe⁰ проведено в широком диапазоне давлений и температур 6–150 ГПа и 800–2600 К, что позволяет моделировать окислительно-восстановительное взаимодействие карбонат-Fe⁰ до глубин границы ядро-мантия. Опыты в системе гидромагнезит-Fe⁰ также не имеют аналогов. Впервые рассчитаны кинетические параметры реакций карбонат-Fe⁰.

Теоретическая и практическая значимость работы

1) Полученные экспериментальные данные в системах карбонат–Fe⁰ могут быть использованы для построения моделей окислительно–восстановительного взаимодействия, происходящего в погружающейся плите на контакте с восстановленной мантией, а также на границе ядро – мантия.

 Результаты исследований позволяют говорить, о том карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений вплоть до давлений характерных для границы ядро – мантия.

3) Эксперименты в системе гидромагнезит–Fe⁰ имеют важное значение для понимания влияния водного флюида на окислительно-восстановительные реакции и на стабильность карбонатных фаз в системах карбонат-железо.

Основные защищаемые положения

1) При давлениях верхней мантии (6 ГПа) и переходной зоны (16 ГПа) в интервале температур 1073-1473 К арагонит реагирует с металлическим железом с образованием кальциевого вюстита и карбида железа. Взаимодействие магнезита и металлического железа при 6 ГПа и 1273-1473 К сопровождается образованием магнезиовюстита, карбида железа и графита. В случае СаСОз карбид образуется на контакте с карбонатом в условиях избытка углерода и представлен Fe₇C₃. В случае магнезита карбид образуется на контакте с железом и представлен Fe₃C.

2) Кинетика реакции арагонита с металлическим железом при параметрах верхней мантии (6 ГПа) лимитируется скоростью диффузии, на что указывает параболическая зависимости толщины реакционной зоны (Δx) на границе CaCO₃—Fe⁰ от времени. Константы скорости реакций Fe⁰ с арагонитом и магнезитом имеют экспоненциальную зависимость от температуры и возрастают от 10⁻¹⁵ до 10⁻¹³ м²/сек при 1073-1473 К для CaCO₃—Fe⁰, и от 10⁻¹³ до 10⁻¹¹ м²/сек при 1273–1673 К для MgCO₃—Fe⁰. Это соответствует толщине реакционной зоны на контакте карбонат-железо 2 м для CaCO₃—Fe⁰ и 6 м для MgCO₃—Fe⁰ за миллион лет при *P*–*T* параметрах горячей субдукционной геотермы (6 ГПа, 1373 К).

3) При взаимодействии карбоната магния и металлического железа при 70–150 ГПа и 800-2600 К образуются ферропериклаз (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O, вюстит FeO, карбид Fe₇C₃ и алмаз. Таким образом, карбонат магния не стабилен в присутствии металлического железа в диапазоне мантийных давлений до 135 ГПа. Погружение карбонатов на глубину слоя D" будет неизбежно приводить к их восстановлению до карбида Fe₇C₃ и/или алмаза.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает 140 страниц текста и состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 37 рисунков и 9 таблиц. Список литературы насчитывает 401 наименований.

Апробация результатов исследования

По теме диссертации было опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты исследований

представлены в тезисах, докладах и материалах ряда международных и всероссийских конференций. В том числе на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2013) (Москва, 2013 г.); Ш-й международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия" (Новосибирск, 2013); Всероссийской ежегодной конференции "Науки о Земле. Современное состояние" (Шира, Республика Хакассия, 2014); трех международных симпозиумах «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014–2016 г.); Сибирской научно-практической конференции молодых ученых по наукам о Земле (GSA) (Балтимор, США, 2015); ежегодной конференции Американского Геофизического Союза (AGU) (Сан-Франциско, 2015, 2016); Международной школе по Наукам о Земле (Москва, 2016).

Благодарности

Работа начата в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455) и завершена в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н., профессора РАН К.Д. Литасова, которому автор выражает свою глубокую признательность. За помощь в проведении отдельных блоков экспериментальных работ автор благодарит коллектив лабораторий профессора Э. Отани (Университет Тохоку, Сендай, Япония), профессора Т. Йошино (Университет Окаяма, Мисаса, Япония), коллектив Геофизической лаборатории института Карнеги (Вашингтон, США) и станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). За содействие в проведении аналитических работ автор благодарит к.г.-м.н. Н.С. Карманова (ИГМ СО РАН) и профессора Х. Офудзи (Университет Эхиме, Матсуяма, Япония). Автор выражает свою признательность д.г.-м.н. А.В. Корсакову, д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову, д.г.-м.н А.И. Чепурову, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизову, д.г.-м.н. А.Г Соколу за критический анализ рукописи и конструктивные замечания к работе. Автор искренне благодарит своих коллег и соавторов д.г.-м.н. А.Ф. Шацкого, к.г.-м.н. А.Д. Чанышева, к.г.м.н. С.С. Лобанова, к.г.-м.н. А.М. Дымшиц, к.г.-м.н. П.Н. Гаврюшкина за помощь в экспериментах, плодотворные дискуссии и обсуждение различных аспектов диссертации. Особую благодарность за поддержку в процессе написания диссертации автор выражает родителям Э.Э. Мартиросян, С.Ш. Мартиросян и друзьям М.В. Колесниченко, О.А Гаврюшкиной, О.В. Ильиной, А.Н Пашковичу. Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда (№ 14-17-00601, 14-17-00609 и 17-17-01177) и Министерства образования и науки РФ (№ 14.В25.31.0032).

9

ГЛАВА 1. СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОНАТОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ И ИХ РОЛЬ В МАНТИЙНЫХ ПРОЦЕССАХ

1.1. Транспорт карбонатов в мантию Земли

Субдукция океанической литосферы является важнейшим механизмом, регулирующим привнос окисленных форм углерода в мантию [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Добрецов, Шацкий, 2012]. Максимальные содержания CO₂ в верхних 600 м океанической коры составляют 2.5–3.5 вес. % [Staudigel, 2014]. Большая часть углеродсодержащих фаз в зоне субдукции представлена кальцитом, доломитом, магнезитом, анкеритом и сидеритом [Alt, Teagle, 1999; Jarrard, 2003].

Карбонаты сконцентрированы в осадочных породах, гидротермально измененных базальтах и перидотитах [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Jarrard, 2003]. Ежегодный привнос углерода в мантию за счет субдукции базальтов по различным оценкам составляет 2.2-6.1×10¹³ г. С/год [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Kelemen, Manning, 2015]. Вклад осадочных пород значительно варьирует от одной зоны субдукции к другой [Plank, Langmuir, 1998]. Усредненный поток углерода в мантию за счет субдукции осадочных пород может достигать 1.3–2.3 ×10¹³ г. С/год [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Kelemen, Manning, 2015]. Концентрация углерода в субдуцирующей мантийной литосфере наименее изучена [Добрецов, Шацкий, 2012]. По некоторым оценкам, доля карбонатов в серпентинизированных перидотитах очень мала, а содержание углерода в целом составляет менее 500 ppm C [Alt et al., 2012]. Ежегодный привнос углерода при этом составляет не более 0.1–1.5×10¹³ г С/год [Dasgupta, 2013; Kelemen, Manning, 2015].

Под вулканическими дугами погружающаяся плита подвергается дегидратации, декарбонатизации и плавлению. Отток углерода при этом зависит главным образом от тепловой структуры зон субдукции [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Hilton et al., 2002; Kerrick, Connolly, 2001a, b; Добрецов, Шацкий, 2012]. Сравнение современных субдукционных геотерм [Syracuse et al., 2010] с P-T условиями декарбонатизации и плавления в метабазальтах и морских осадках позволяет сделать вывод о том, что 20–80% от общей первоначальной массы карбонатов могут погружаться в мантию на глубины ниже зон плавления под островными дугами [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Hilton et al., 2002; Johnston et al., 2011; Kelemen, Manning, 2015; Kerrick, Connolly, 2001a, b].

1.2. Свидетельства наличия карбонатов в мантии Земли по природным образцам

Исследование мантийных ксенолитов, метаморфических комплексов сверхвысоких давлений, кимберлитов и карбонатитов подтверждает присутствие карбонатов и карбонатных расплавов в мантии Земли.

Карбонаты описаны в высокобарических метаморфических породах: доломитовых мраморах, гнейсах, эклогитах и метапелитах [Korsakov et al., 2009a, 2011; Ogasawara et al., 2000; Shutong, Okay, 1992; Shatsky et al., 1995; Sobolev, Shatsky, 1990; Zhang, Liou, 1996]. Ярким примером таких комплексов является хорошо изученный Кокчетавский массив в северном Казахстане [Dobretsov, Shatsky, 2004; Shatsky et al., 1995; Sobolev, Shatsky, 1990]. Метаморфические породы данного массива, согласно результатам исследований минеральных ассоциаций, были эксгумированы с глубин 130–220 км [Dobretsov, Shatsky, 2004; Mikhno, Korsakov, 2013; Sobolev, Shatsky, 1990; Шацкий и др., 2006]. Карбонаты в ультравысокобарических метаморфических породах представлены кальцитом, арагонитом, доломитом и магнезитом [Dobrzhinetskaya et al., 2006; Korsakov et al., 2009a; Шацкий и др., 2006].

Включения глубинных мантийных карбонатов и карбонатитовых расплавов обнаружены в гранатах, оливинах, пироксенах, хромшпинелидах и алмазах из кимберлитовых ксенолитов [Brenker et al., 2007; Leost et al., 2003; Sobolev et al., 1997; Walter et al., 2008]. Среди известных находок карбонатных включений, наиболее часто встречаются кальцит, доломит, магнезит и анкерит [Bulanova et al., 2010; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998, 2000; Zedgenizov et al., 2014a, b; Буланова, Павлова, 1987].

Микровключения карбонатитовых и водно-карбонатитовых расплавов обнаружены в алмазах из кимберлитов [Jablon, Navon, 2016; Kaminsky et al., 2013; Klein-BenDavid et al., 2009; Schrauder, Navon, 1994; Zedgenizov et al., 2004, 2007, 2009; Зедгенизов и др., 2011]. Такие включения, помимо Ca–Mg–Fe карбонатов, могут содержать более редкие Ca–Ba–Sr карбонаты [Klein-BenDavid et al., 2009; Логвинова и др., 2011], а также Na- и К-щелочные карбонаты [Kaminsky et al., 2009, 2013; Navon, 1991; Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2007, 2009; Зедгенизов и др., 2011].

В оливине, гранате и пироксене из ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов найдены включения щелочных карбонатитовых расплавов, содержащих в качестве дочерних фаз доломит, кальцит, арагонит и щелочные карбонаты [Korsakov et al., 2009b; Sharygin et al., 2013]. Во вкрапленниках оливина и хромшпинели из кимберлитов трубки Удачная–Восточная (Якутия) описаны первичные и вторичные включения,

содержащие кальцит, доломит, магнезит, анкерит, а также щелочные натровые, калиевые и Ва-содержащие карбонаты [Головин и др., 2003, 2007].

Редкие находки карбонатных включений в алмазах, содержащих сверхглубинные ассоциации, являются прямым доказательством их присутствия в переходной зоне и нижней мантии [Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2013]. Наиболее распространены включения магнезита, сидерита, кальцита и доломита [Brenker et al., 2007; Stachel et al., 2000]. Обнаружены также щелочные карбонаты, соответствующие по составу ньеререиту, нахколиту [Kaminsky et al., 2009] и эйтелиту [Kaminsky et al., 2013]. Сингенетичные включения магнезита, доломита и эйтелита найдены в полиминеральном включении в глубинных алмазах из области Джуина, Бразилии [Brenker et al., 2007; Kaminsky et al., 2013]. Совместно с карбонатами были обнаружены характерные предположительно нижнемантийные фазы: (Ca,Ti)SiO₃, бриджманит, ферропериклаз [Brenker et al., 2007; Joswig et al., 1999].

Карбонатитовый и кимберлитовый магматизм позволяет обосновано считать, что в мантии существуют карбонатсодержащие области. К карбонатитам относятся эндогенные породы с высоким модальным содержанием карбонатных минералов > 50 мас. % и менее 20 мас. % SiO₂ [Белов и др., 2008]. По доминирующему минералу, эти породы разделяют на кальцитовые, доломитовые, анкеритовые, сидеритовые [Woolley, Kempe, 1989; Белов и др., 2008].

особенности Геохимические карбонатитов, В частности ИХ изотопные характеристики, высокие концентрации редких элементов указывают на связь материнских расплавов с глубинными мантийными источниками [Bell, Simonetti, 2010; Harmer et al., 1998; Hauri et al., 1993]. Предполагается, что карбонатитовые расплавы могут образовываться в окисленных зонах мантии, таких как термохимические плюмы и субдуцирующие плиты, содержащие карбонатизированные породы [Grassi, Schmidt, 2011; Наигі et al., 1993; Добрецов, Шацкий, 2012]. Основные современные теории связывают образование карбонатитов с дифференциацией или ликвацией щелочных, насыщенных СО2 силикатных расплавов [Gittins, Jago, 1998; Halama et al., 2005; Kjarsgaard, Hamilton, 1988; 1989], или с частичным плавлением карбонатизированных перидотитов и эклогитов [Dasgupta, Hirschmann, 2006; Presnall, Gudfinnsson, 2005; Walter et al., 2008; Литасов, 2011].

Первичные мантийные карбонатиты генетически связаны с кольцевыми щёлочноультраосновными комплексами, и часто встречаются в ассоциации с кимберлитами [Agashev et al., 2008, Похиленко и др., 2015]. Присутствие алмазов, термобарометрия гранатсодержащих ксенолитов позволяют говорить о глубине образования кимберлитов более 150–230 км (>5 ГПа) [Agashev et al., 2013; Boyd, 1973; Boyd, Nixon, 1975; Ionov et al., 2010; Nixon, 1995; O'Reilly, Griffin, 2010; Sobolev, 1977].

Исследования уникальных неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия) позволили сделать предположение о существенно карбонатитовом составе кимберлитового расплава [Kamenetsky et al., 2004]. Был проведен ряд экспериментальных исследований по частичному плавлению данного кимберлита и близких по составу модельных кимберлитовых систем [Girnis et al., 2011; Sharygin et al., 2015; Shatskiy et al., 2017; Sokol et al., 2013; Литасов и др., 2010]. Согласно данным [Sharygin et al., 2015], кимберлитовая магма представляла собой комбинацию карбонатитового расплава и кристаллического ксеногенного материала. Эксперименты с неизмененным кимберлитом трубки Удачная-Восточная (Якутия) с добавлением CO₂ показывают, что в равновесии с гранатовыми перидотитами расплав характеризуется следующими содержаниями петрогенных компонентов: SiO₂ = 9 мол.%, FeO = 6–7 мол.%, MgO = 23–26 мол.%, CaO = 16 мол.%, Na₂O = 4 мол.%, K₂O = 1 мол.% и CO₂ = 30–35 мол.% [Shatskiy et al., 2017].

Низкая вязкость и химический состав карбонатитов и карбонатных расплавов делают их метасоматическими агентами, способными влиять на геохимию мантийных пород и играть важную роль в образовании внутриплитных магм, а также в кристаллизации алмаза [Green, Wallace, 1988; Haggerty, 1989; Palyanov et al., 2007b; Shatsky et al., 2008; Sobolev et al., 1997; Stachel, Harris, 2008; Yaxley et al., 1991; Похиленко и др., 2015; Соболев и др., 1997]. При карбонатитовом метасоматозе происходит обогащение пород и минералов несовместимыми элементами, изменение модального состава [Yaxley et al., 1991; Похиленко и др., 1993, 2015]. Считается, что высокомобильные карбонатные расплавы сыграли решающую роль в формировании апатитсодержащих пироксенитов/верлитов, карбонатизированных перидотитов и метасоматизированных мантийных ксенолитов [Jones et al., 2013; O'Reilly, Griffin, 2000]. Карбонатный метасоматоз наблюдается в некоторых эклогитовых ксенолитах [Pyle, Haggerty, 1998; Shatsky et al., 2008], что подразумевает активную роль карбонатов в зонах субдукции [Selverstone et al., 1992].

1.3. Роль карбонатов в процессах алмазообразования по экспериментальным данным

Образование большинства природных алмазов по современным оценкам происходит при 5–7 ГПа и 1173–1773 К [Gurney et al., 2010; Haggerty, 1986; Meyer, 1985; Соболев, 1974]. В то же время экспериментальный синтез алмаза при прямом превращении из графита происходит при давлениях выше 12 ГПа и температурах выше 2000 К [Bundy et al., 1996; Irifune, Sumiya, 2004]. Это указывает на то, что природные алмазообразующие среды содержат компоненты катализаторы, в присутствии которых образование алмаза реализуется при более умеренных давлениях и температурах.

Совокупность данных по составу микровключений в природных алмазах [Izraeli et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2006, 2009; Navon, 1991; Schrauder, Navon, 1994; Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011] и экспериментальные исследования [Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Palyanov et al., 1999a, b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998] позволили сформулировать гипотезу карбонатитового генезиса природных алмазов [Palyanov et al., 1999b, 2002a, 2007b]. В экспериментах при высоких давлениях было установлено, что присутствие карбонатных [Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Palyanov et al., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1997; Пальянов и др., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1990; Kanda et al., 1990; Palyanov et al., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1999a, 1999b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1997; Пальянов и др., 1998] и карбонат–силикатных расплавов [Arima et al., 1993; Борздов и др., 1999; Литвин, Жариков, 2000; Шацкий и др., 2002], а также CO₂ [Sokol et al., 2001b; Sun et al., 2000; Yamaoka et al., 2002] и CO₂–H₂O флюида [Akaishi et al., 2000; Kumar et al., 2000; Sokol et al., 2001b] понижает P-T параметры образования алмаза существенно ниже области прямого перехода графит–алмаз.

Впервые синтез алмаза в присутствии карбонатов был осуществлен в системах $MgCO_3-C^0$, $CaCO_3-C^0$, $Li_2CO_3-C^0$, $Na_2CO_3-C^0$ и $SrCO_3-C^0$ [Akaishi et al., 1990]. Эксперименты показали, что карбонаты выступают в роли катализаторов–растворителей, которые понижают *P*–*T* параметры образования алмаза из графита до 7.7 ГПа и 2423 К при длительности нагрева 20 мин [Akaishi et al., 1990]. В то же время в отсутствии карбоната при тех же *P*-*T* параметрах алмаз не образовывался [Akaishi et al., 1990]. Значительное увеличение длительности опытов позволило снизить параметры кристаллизации алмаза до 7.0 ГПа и 1973 К при выдержке 2 ч [Борздов и др., 1999] и до 5.7 ГПа и 1573 К при выдержке 40 ч [Palyanov et al., 1990].

Большинство гипотез предполагают кристаллизацию алмазов в силикатсодержащем субстрате, в условиях пресыщения углеродом [Пальянов и др., 2005]. Первые успешные эксперименты по спонтанной нуклеации и росту алмазов в карбонатно-силикатном

расплаве были осуществлены при 7–7.7 ГПа и 2073–2473 К с использованием кимберлита из кимберлитовой трубки Весселтон (Южная Африка) [Arima et al., 1993].

Дальнейшие экспериментальные исследования [Борздов и др., 1999; Литвин, Жариков, 2000; Пальянов и др., 2005; Шацкий и др., 2002] показали возможность кристаллизации алмаза в карбонат-силикатных системах при более умеренных параметрах 6.3 ГПа и 1923 К. В экспериментах [Шацкий и др., 2002] было установлено, что увеличение содержания кремнезема в системах K_2CO_3 -SiO₂-C⁰ и K_2CO_3 -Mg₂SiO₄-C⁰ до 10 вес. % сопровождается увеличением интенсивности кристаллизации алмаза. Однако дальнейшее увеличение концентрации SiO₂ понижает интенсивность спонтанной нуклеации и скорость роста кристаллов алмаза, вплоть до полного прекращения его кристаллизации. Данная тенденция сохраняется и в более сложных системах [Бобров, Литвин, 2009; Бобров и др., 2004].

Предполагается, что С–О–Н флюиды играют важную роль в процессах кристализации алмаза [Haggerty, 1986; Shirey et al., 2013; Соболев, 1960]. Добавление летучих H₂O и CO₂ в алмазообразующую среду увеличивает скорость нуклеации и роста [Sokol et al., 2000, 2009]. Исследования показывают, что карбонатные среды, содержащие водный и водноуглекислый флюид, являются благоприятными для кристаллизации алмаза при параметрах, приближенных к условиям в природном процессе – 5.7-7.7 ГПа и 1473–1873 K [Arima et al., 2002; Palyanov et al., 2002a, 2005; Sato et al., 1999]. Так, например, в системе доломит–С⁰ в присутствии H₂O и H₂O–CO₂ спонтанная нуклеация наблюдалась при 1973 K и 7 ГПа при длительности нагрева 4 часа [Sokol et al., 2001а]. В работе [Palyanov et al., 1999b], было показано, что температура спонтанного зародышеобразования алмаза в системе карбонат– флюид–углерод может быть понижена до 1423 K с увеличением длительности эксперимента до 120 часов.

Кристаллизация алмаза реализована в ряде экспериментальных исследований в диапазоне давлений 5.5–7.7 ГПа в системах H_2O-C^0 [Hong et al., 1999; Sokol et al., 2001b, 2004; Yamaoka et al., 1992, 2000; Пальянов и др., 2000], CO_2-C^0 [Sokol et al., 2001b, 2004; Пальянов и др., 2000], $CO_2-H_2O-C^0$ [Akaishi et al., 2000; Akaishi, Yamaoka, 2000; Kumar et al., 2000; Sokol et al., 2001b, 2004; Пальянов и др., 2000] и $CH_4-H_2-C^0$ [Sokol et al., 2001b, 2004; Пальянов и др., 2000]. Для кристаллизации алмаза в С–О–Н флюиде характерен длительный индукционный период, предшествующий спонтанной нуклеации и росту алмаза [Пальянов и др., 2000, 2005]. Так, например, в экспериментах в системе H_2O-C^0 при 5.5 ГПа и 1573 К при нагреве в течении 24 часов рост алмаза происходил только на затравочных кристаллах [Yamaoka et al., 2000]. В то же время, при увеличении длительности эксперимента до 84 часов при близких *P*–*T* параметрах (5.7 ГПа, 1573 К)

наблюдались спонтанные кристаллы [Sokol et al., 2001b]. По мере снижения температуры, длительность нагрева, необходимая для появления первых спонтанных кристаллов возрастает [Пальянов и др., 2005].

Интенсивность алмазообразования в С–О–Н флюиде также зависит от окислительновосстановительных условий. На основании экспериментальных исследований известно, что увеличение концентраций H₂ или CH₄ во флюиде снижает скорости роста и подавляет спонтанную нуклеацию алмаза [Sokol et al., 2001b, 2009; Пальянов и др., 2000]. В системе CH₄–H₂–C⁰ кристаллизация алмаза при 5.7 ГПа наблюдалась при температуре 1573–1693 К и длительности нагрева 136 часов только на затравочных кристаллах [Sokol et al., 2001b]. В системе CO₂–H₂O–C⁰ при аналогичной выдержке спонтанное зародышеобразование реализуется уже при 1473 К [Sokol et al., 2001b].

1.3.1. Образование алмазов в окислительно-восстановительных реакциях с участием карбонатов

В большинстве описанных выше работ источником углерода для кристаллизации алмаза являлся графит. Однако, во многих современных моделях, основанных на изучении составов минеральных и флюидных включений, образование алмаза связывают с окислительно-восстановительными реакциями [Shirey et al., 2013; Stachel, Harris, 2008; Похиленко и др., 2015]. Источником углерода в таких реакциях могут служить карбонат, СО₂, метан или другие углеводороды [Arima et al., 2002; Palyanov et al., 2002b, 2013].

Для восстановления углерода в карбонатах и CO₂ необходим внешний восстанавливающий агент, которым может выступать восстановленный C–O–H флюид [Palyanov et al., 2005], металлическая фаза (например, Fe⁰), карбиды [Palyanov et al., 2013] и сульфиды [Palyanov et al., 2007а].

В 2002 году М. Арима с соавторами [Arima et al., 2002] исследовали реакции CaMg(CO₃)₂–Si⁰, CaMg(CO₃)₂–SiC при 7.7 ГПа и 1773–2073 К. Спонтанное образование алмаза из карбонатного расплава происходило в процессе следующих окислительновосстановительных реакций:

$$CaMg(CO_3)_2 (CL) + 2 Si^0 = CaMgSi_2O_6 (Di) + 2 C^0 (Dia/Gr)$$
(1)

 $CaMg(CO_3)_2 (CL) + 2 SiC = CaMgSi_2O_6 (Di) + 4 C^0 (Dia/Gr)$ (2)

В интервале 10-25 ГПа и 1973-2073 К в экспериментальной работе [Siebert et al., 2005] было показано восстановление углерода сидерита при взаимодействии с Si-Fe

металлическим сплавом. Авторы предложили следующее уравнение реакции [Siebert et al., 2005]:

$$2 \operatorname{FeCO}_3(\mathrm{Sd}) + 3 \operatorname{Si}^0 = 2 \operatorname{Fe}^0 + 3 \operatorname{SiO}_2 + 2 \operatorname{C}(\mathrm{Dia})$$
(3)

Находки карбида кремния, силицидов железа (например, минералы хапкеит, зюссит) в природе довольно редки и свидетельствуют о сильно восстановительных условиях при их образовании, fO_2 на 5–6 порядков ниже уровня буфера железо–вюстит (IW) [Leung et al., 1990, 1996; Mathez et al., 1995]. Согласно существующим литературным данным [Mathez et al., 1995], такие условия могут реализовываться при субдукции восстановленных углеродсодержащих осадков. Таким образом, совместное нахождение в природе карбонатов и Si⁰/SiC – достаточно уникальное явление.

Механизм восстановления карбонатов с образованием алмаза, который более приближен к природным процессам, связан с окислительно-восстановительными реакциями с участием С–О–Н флюида. Образование алмазов из кристаллических или расплавленных Ca-Mg - карбонатов в присутствии восстановленного флюида было изучено в диапазоне давлений 5.2–7.7 ГПа [Palyanov et al., 2002b, 2005; Yamaoka et al., 2002]. Восстановление CaCO₃ в присутствии CH₄–H₂O флюида исследовано в экспериментах при 7.7 ГПа и 1773 К [Yamaoka et al., 2002]. Уравнение реакции было записано следующим образом:

$$CaCO_3 + CH_4 (F) = Ca(OH)_2 + 2 C^0 (Dia/Gr) + H_2O (F)$$
 (4)

О взаимодействии водородного флюида и магнезита в присутствии SiO₂ при 6–7 ГПа и 1623–2073 К сообщалось ранее в работе [Palyanov et al., 2002b], в которой была предложена следующая схема реакционного взаимодействия: 1) MgCO₃ + SiO₂ = MgSiO₃ + CO₂, 2) CO₂ + 2 H₂ = C + 2 H₂O.

Сульфиды, которые часто встречаются в виде включений в алмазах [Klein-BenDavid et al., 2006; Richardson et al., 2004], также могут восстанавливать углерод из CO₂ до алмаза и/или графита [Palyanov et al., 2007а]. Возможный механизм реакции был впервые предложен в работе [Marx, 1972]:

$$FeS + CO_2 \rightarrow FeO + S_2 + C^0 \tag{5}$$

В дальнейшем, восстановление карбонатов и CO₂ в присутствии сульфидов было подтверждено рядом экспериментальных работ [Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007а]. В опытах при 1573 К и 6–7.5 ГПа с магнезитом и расплавом Fe–S–O эвтектического состава был получен метастабильный графит [Gunn, Luth, 2006]. Экспериментальное

моделирование в системе MgCO₃–SiO₂–Al₂O₃–FeS при 6.3 ГПа и 1523–2073 К показало важную роль как Fe–S расплавов, так и кристаллических сульфидов в восстановлении CO₂ [Palyanov et al., 2007а]. В результате окислительно-восстановительных реакций были получены алмаз и/или графит в ассоциации Grt \pm Mst \pm Coe \pm Ky \pm Ol \pm Opx \pm Fe_{0.85-0.89}S (сульфид или его расплав). Основываясь на анализе образцов, был предложен следующий механизм взаимодействия:

$$3 \text{ MgCO}_3 (\text{Mst}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SiO}_2 = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} (\text{Grt}) + 3 \text{ CO}_2 (\text{F})$$
(6)
FeS + 0.0367 Al₂O₃ + 0.11 SiO₂ + 0.055 CO₂= Fe_{0.89}S + 0.0367 Fe₃Al₂Si₃O₁₂ + 0.055 CO₂ (7)

Принимая во внимание, что фугитивность кислорода в мантии может достигать условий, соответствующих кривой насыщения металла [Frost et al., 2004a; Frost, McCammon, 2008], богатые железом металлические расплавы могут выступать в роли восстановителей в процессах алмазообразования. Каталитическая роль расплавов металлов (Fe, Ni, Co) при синтезе алмаза известна давно [Bundy et al., 1955; Strong, Hanneman, 1967; Sumiya et al., 2000]. Однако, природные данные о возможном присутствии металлического железа и его сплавов в мантии появились лишь недавно – на основании изучения включений в алмазах [Bulanova et al., 2010; Kaminsky, Wirth, 2011; Smith et al., 2016].

1.4. Стабильность карбонатов при мантийных Р-Т параметрах

При исследовании стабильности и реакционной способности карбонатов при высоких давлениях важное значение имеют сведения о физико-химических особенностях карбонатных систем, таких как фазовые переходы, диаграммы плавления и т.д. Данному вопросу посвящено множество экспериментальных и теоретических исследований [Boulard et al., 2011, 2012, 2015; Isshiki et al., 2004; Katsura, Ito, 1990; Oganov et al., 2008; Ono et al., 2007а; Литасов, 2011], результаты которых обсуждаются ниже.

1.4.1. Полиморфные переходы при высоких давлениях на диаграммах CaCO₃, MgCO₃ и FeCO₃

История изучения структур и фазовых переходов в карбонатах начинается с работы Бриджмана, опубликованной в 1938 году [Bridgman, 1938]. Исследование было посвящено кальциту, самому распространенному карбонату в приповерхностных условиях. Структура кальцита представлена ромбоэдрической гранецентрированной пространственной решеткой (R3c), в которой катионы Ca²⁺ окружены шестью (CO₃)²⁻ группами. Атом углерода находится в состоянии sp^2 гибридизации и окружен тремя атомами кислорода [Бетехтин, 2007]. Помимо кальцита, такой тип структуры характерен для магнезита (MgCO₃), сидерита (FeCO₃), родохрозита (MnCO₃) и смитсонита (ZnCO₃). Это обуславливает склонность данных минералов к образованию изоморфных смесей [Бетехтин, 2007].

Среди полиморфных модификаций CaCO₃ при высоких давлениях выделяют как стабильные, так и метастабильные фазы. Различия между ними определяются методами расчетов из первых принципов при сравнении энтальпий образования [Koch-Müller et al., 2016; Oganov et al., 2006; Pickard, Needs, 2015]. На фазовой диаграмме CaCO₃ известно три экспериментально подтвержденных стабильных полиморфных модификации: арагонит (пространственная группа *Pmcn*), постарагонит (*Pmmn*) и фаза с пироксеноподобной структурой [Ono et al., 2005, 2007а]. При комнатных температурах были синтезированы метастабильные фазы, среди которых: CaCO₃-II (*P*₁/*c*) при ~1.5 ГПа; CaCO₃-III (*P*₁) при 2.2 ГПа; CaCO₃-VI (*P*₁) при 15–40 ГПа [Koch-Müller et al., 2016; Merlini et al., 2012; Suito et al., 2001].

Среди стабильных полиморфных модификаций CaCO₃ арагонит занимает особое место. Данная фаза является единственной высокобарической разновидностью, которая встречается и при атмосферном давлении [Бетехтин, 2007]. Однако, при 1 атм арагонит

метастабилен, а переход кальцит–арагонит на диаграмме CaCO₃ происходит выше ~0.2 ГПа [Irving, Wyllie, 1973; Johannes, Puhan, 1971; Suito et al., 2001].

Эксперименты показывают, что при 25–30 ГПа структура арагонита неустойчива [Litasov et al., 2017; Palaich et al., 2016]. Согласно рентгенографическим исследованиям выше 40 ГПа и 1500–2200 К происходит фазовый переход с образованием постарагонита [Ono et al., 2005, 2007a; Santillán,Williams, 2004]. Для диапазона давлений 25–40 ГПа на данный момент не существует экспериментальных данных. Однако, *ab initio* расчеты предсказывают появление фазы с пространственной группой *P*2₁/*c* между полями стабильности арагонита и постарагонитом [Pickard, Needs, 2015].

Постарагонит стабилен в широкой области температур и давлений [Oganov et al., 2006]. Он был обнаружен в экспериментах от 40 до 90 ГПа включительно [Ono et al., 2007а]. В структуре постарагонита атомы кальция и кислорода сложены по мотиву плотнейшей гексагональной упаковки, с координационным числом атома Ca – 12. Углерод имеет координационное число 3 [Oganov et al., 2006, 2013]. Расчеты из первых принципов показывают, что увеличение давления выше 80 ГПа приведет к стабилизации структур с углеродом в четверной координации [Oganov et al., 2006, 2013; Pickard, Needs, 2015].

А. Оганов с коллегами [Oganov et al., 2006] с использованием программы USPEX рассчитали, что постарагонит будет трансформироваться в фазу с пространственной группой $C222_1$ при P>137 ГПа. К. Пикард с соавторами [Pickard, Needs, 2015] предсказали другую фазу с пространственной группой $P2_1/c$, которая должна стабилизироваться относительно пост–арагонита при давлении выше 76 ГПа. В обеих структурах $P2_1/c$ и $C222_1$ углерод–кислородные тетраэдры образуют цепочки по типу пироксеновых структур [Oganov et al., 2006, Pickard, Needs, 2015]. Согласно теоретическим расчетам [Pickard, Needs, 2015], фаза $P2_1/c$ обладает меньшей энтальпией и более энергетически выгодна относительно $C222_1$. Однако, существующие на данный момент экспериментальные рентгенограммы [Ono et al., 2007а], снятые выше 130 ГПа, не позволяют однозначно ответить на вопрос, в какую из предсказанных фаз трансформируется постарагонит при высоких давлениях.

Высокобарические структуры железистого и магнезиального карбонатов были изучены в ряде теоретических и экспериментальных работ в широком диапазоне давлений [Biellmann et al., 1993; Isshiki et al., 2004; Panero, Kabbes, 2008; Seto et al., 2008; Solopova et al., 2015]. Известно, что магнезит с тригональной структурой кальцитового типа стабилен до 80 ГПа [Fiquet et al., 2002]. Первые изменения в структуре сидерита происходят при давлениях 40–50 ГПа, при этом фиксируется магнитный переход в Fe^{2+} [Lobanov et al., 2015; Mattila et al., 2007]. Исследования фаз твердого раствора MgCO₃–FeCO₃ с различным

соотношением Fe–Mg показали, что увеличение концентрации магния приводит к смещению спинового перехода в сторону более высоких давлений [Spivak et al., 2014]. Спиновый переход в FeCO₃, по данным [Lavina et al., 2010], не приводит к изменению пространственной группы, сопровождаясь скачкообразным уменьшением объема. С другой стороны, в (Fe,Mg)CO₃, согласно экспериментальным исследованиям [Liu et al., 2015], магнитный переход при 50 ГПа и 1400 К сопровождается трансформацией структуры кальцитового типа в орторомбическую с пространственной группой *Pmm*2.

Как для FeCO₃, так и для MgCO₃ выше 80 ГПа характерно образование полиморфных модификаций с углеродом в тетраэдрической координации [Oganov et al., 2006, 2008; Panero, Kabbes, 2008; Skorodumova et al., 2005]. Высокобарический MgCO₃ (Mst-II) с моноклинной структурой C2/m и (CO₄)⁴⁻ группами был обнаружен экспериментально при 80 ГПа и 2300 К [Boulard et al., 2011].

ортокарбоната Образование железосодержащего сопровождается реакцией диспропорционирования с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} и восстановлением углерода до алмаза или CO [Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2015]. В системе FeO+CO₂ при 70–97 ГПа и 2000-2600 К наблюдалось образование Fe₃O₄, алмаза и Fe₄(CO₄)₃ [Boulard et al., 2012]. Пики рентгенограммах карбоната на экспериментальных были описаны фазой с пространственной группой $C^{2/m}$, схожей по структуре с Mst-II [Boulard et al., 2011]. При изучении Mg-содержащего сидерита при 135 ГПа в продуктах экспериментов наблюдались ортокарбонат Mg_{1.395}Fe_{2.605}(C₄O₁₃), оксид железа Fe₁₃O₁₉ и алмаз [Merlini et al., 2015], образование которых авторы связывают со следующей реакцией:

Структура полученного ортокарбоната, согласно данным Мерлини с соавторами [Merlini et al., 2015], имеет пространственную группу *C*2/*c*.

1.4.2. Плавление и разложение в системах с СаСО₃, MgCO₃ и FeCO₃

Согласно результатам термического анализа, с увеличением температуры выше 1000 К при атмосферном давлении кальцит разлагается с образованием CaO и CO₂ [Brittain, 2016]. Разложение происходит до сингулярной точки при *P*–*T* параметрах 0.04 ГПа и 1500 К, выше которой CaCO₃ плавится инконгруэнтно с образованием CO₂ [Irving, Wyllie, 1973; Wyllie, Tuttle, 1960]. Выше 1 ГПа происходит конгруэнтное плавление [Irving, Wyllie, 1973; Suito et al., 2001]. Температура плавления CaCO₃, согласно различным экспериментальным данным, при 6–7 ГПа составляет 1900–2000 К [Li et al., 2017; Shatskiy et al., 2014; Suito et al., 2001; Хохряков, Пальянов, 2000]. При дальнейшем повышении давления до 21 ГПа, по данным работы [Li et al., 2017], температура плавления увеличивается в пределах 50 К (Рис. 1). В экспериментальном исследовании в алмазной ячейке [Спивак и др., 2011] плавление фиксировали при 2200 К и 20–22 ГПа, и в интервале 2600–3100 К в диапазоне давлений 40–80 ГПа [Спивак и др., 2011] (Рис. 1).



Рис. 1. Кривые плавления MgCO₃ (1, 2) и CaCO₃ (3, 4) по литературным данным. 1 – [Katsura, Ito, 1990]; 2 – [Solopova et al., 2015]; 3 – [Spivak et al., 2012; Спивак и др., 2011]; 4 – [Li et al., 2017]. Мантийная адиабата – [Katsura et al., 2010]. Условные обозначения MgCO₃(L) и MgCO₃(S) – расплав и кристаллический MgCO₃; CaCO₃(L) и CaCO₃(S) – расплав и кристаллический MgCO₃; CaCO₃(L) и CaCO₃(S) – расплав и кристаллический MgCO₃; CaCO₃(L) и CaCO₃(S) –

Магнезит разлагается на MgO и CO₂ до ~2 ГПа и 1823 К [Irving, Wyllie, 1975]. Инвариантная точка между кривой разложения и кривой плавления расположена при 2.6 ГПа и 1823 К [Irving, Wyllie, 1975]. Выше по давлению магнезит плавится конгруэнтно. Температура плавления магнезита изучена до 84 ГПа включительно [Katsura, Ito, 1990; Solopova et al., 2015] (Рис. 1) и составляет 2173 К при 6 ГПа [Katsura, Ito, 1990], 2550 К при 80 ГПа [Solopova et al., 2015] (Рис. 1).

Существует лишь небольшое количество экспериментальных работ, посвященных стабильности сидерита при высоких давлениях, при этом результаты исследований носят противоречивый характер [Kang et al., 2015; Shatskiy et al., 2015; Tao et al., 2013]. Разложение сидерита с выделением CO_2 и образованием оксида железа (FeO или Fe₂O₃) по данным опытов в платиновых капсулах [Tao et al., 2013] происходит до 8 ГПа, сменяясь выше по давлению инконгруэнтным плавлением. Однако, в экспериментах с использованием графитовых капсул [Shatskiy et al., 2015], инконруэнтное плавление наблюдалось уже при 6 ГПа и 2043–2243 К. Различия в полученных результатах авторы [Shatskiy et al., 2015] объясняют более окисленными условиями в случае использования тлатиновых капсул, которые могли приводить к реакции диспропорционирования железа.

Впервые эксперименты, описывающие фазовые соотношения в системе CaCO₃– MgCO₃–FeCO₃, были проведены Дж. Гольдшмидтом [Goldsmith et al., 1962] при *P–T* параметрах 1.5 ГПа и 873–1073 К. На данный момент тройная диаграмма CaCO₃–MgCO₃– FeCO₃ и обрамляющие ее политермические разрезы подробно изучены до 6 ГПа включительно [Buob et al., 2006; Franzolin et al., 2011; Shatskiy et al., 2014]. Эксперименты показывают, что для FeCO₃ и MgCO₃ характерен непрерывный ряд твердых растворов во всем исследованном интервале давлений от 0.2 до 6 ГПа [Шацкий и др., 2015]. Для систем FeCO₃–CaCO₃ и MgCO₃–CaCO₃, в силу существенного отличия радиуса иона Ca²⁺, характерны области разрыва смесимости и образование двойных и тройных солей, таких как доломит CaMg(CO₃)₂, анкерит Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂ [Franzolin et al., 2011; Shatskiy et al., 2014; Шацкий и др., 2015]. Температура начала плавления при 6 ГПа в системе FeCO₃– CaCO₃ составляет ~1553 K, а в MgCO₃–CaCO₃ ~1623 K [Шацкий и др., 2015].

1.4.3. Р–Т области стабильности MgCO₃ и CaCO₃ в многокомпонентных силикат содержащих системах

Кальцит и доломит слагают до 7 вес. % всех осадков субдукционной зоны [Plank, Langmuir, 1998], и являются доминирующими карбонатными фазами в гидротермально измененных океанических базальтах [Alt, Teagle, 1999; Staudigel, 2014]. Однако, состав карбонатов в мантии будет зависеть от термодинамической стабильности и химических реакций с окружающими минералами [Dalton, Wood, 1993; Martinez et al., 1996; Sato, Katsura, 2001a]. Стабильность магнезита, арагонита и доломита в различных системах изучена в ряде экспериментальных работ [Ghosh et al., 2014; Kiseeva et al., 2013; Litasov, Ohtani, 2009, 2010; Литасов, 2011].

Экспериментальные исследования показывают, что доломит при 4.5 ГПа и 1273 К разлагается с образованием кальцита и магнезита [Sato, Katsura, 2001b]. Реакция разложения в системах, приближенных по составу к природному базальту, происходит при 9 ГПа до 1473–1573 К [Kiseeva et al., 2013].

СаСО₃ при высоких давлениях в силикатных системах нестабилен и вступает в обменные реакции. На примере упрощенной системы гранат–клинопироксен–карбонат при 2.5–5.5 ГПа экспериментально установлена обменная реакция CaCO₃ – гранат с образованием твердых растворов (Ca,Mg,Fe)CO₃ [Yaxley, Brey, 2004]:

$$6 \text{ CaCO}_{3} + (\text{Mg},\text{Fe})_{3}\text{Al}_{2}\text{Si}_{3}\text{O}_{12}(\text{Grt}) = 3 \text{ (Ca},\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_{3})_{2} \text{ (Dol-Ank}_{ss}) + \text{Ca}_{3}\text{Al}_{2}\text{Si}_{3}\text{O}_{12} \text{ (Grt)}$$
(9)

Взаимодействие CaCO₃ с энстатитом приводит к образованию ассоциации доломит– диопсид при давлениях ниже 5 ГПа и магнезит–диопсид в интервале 5.5–7.7 ГПа [Brey et al., 1983; Kushiro et al., 1975]. Реакция CaCO₃–бриджманит, изученная до 80 ГПа включительно [Biellmann et al., 1993; Seto et al., 2008], приводит к возникновению ассоциации Ca-перовскит и магнезит [Biellmann et al., 1993]:

$$CaCO_3 + MgSiO_3 (Bdg) = CaSiO_3 (Prv) + MgCO_3 (Mst)$$
(10)

Таким образом, обменные реакции ограничивают стабильность доломита и кальцита, приводя к образованию магнезита при высоких давлениях в силикатных системах с CO_2 [Biellmann et al., 1993; Brey et al., 1983; Kushiro et al., 1975; Seto et al., 2008]. Вследствие этого, выше 6–7 ГПа в перидотитах и эклогитах, за исключением систем с высоким содержанием CaO [Kiseeva et al., 2013], магнезит является доминирующей карбонатной фазой [Ghosh et al., 2014; Kiseeva et al., 2013; Litasov, Ohtani, 2010].

В окисленных условиях в силикатных системах стабильность магнезита зависит от положения солидусов и реакций декарбонатизации [Литасов, 2011; Litasov et al., 2008]:

$$MgCO_3 (Mst) + MgSiO_3 (En) = Mg_2SiO_4 (Fo) + CO_2 (F)$$
(11)

$$MgCO_3 (Mst) + SiO_2 = MgSiO_3 (En) + CO_2 (F)$$
(12)

Реакция (11) имеет важное значение для стабильности магнезита в мантийных перидотитах и протекает как минимум до 5 ГПа [Aranovich, Newton, 1999; Johannes, 1969; Newton, Sharp, 1975]. Выше 8 ГПа фазовые соотношения в системе MgCO₃–MgSiO₃ характеризуются простой эвтектикой [Katsura, Ito, 1990; Katsura et al., 1991]. Температура начала плавления при 8 и 15 ГПа составляет 2048 К и 2098 К, соответственно [Katsura, Ito, 1990].

Реакция (12) может быть реализована в силикатных системах в присутствии свободного SiO₂, например, в эклогитах, и будет влиять на устойчивость магнезита при субдукции на большие глубины [Litasov et al., 2008]. Взаимодействие в системе MgCO₃– SiO₂ было изучено до 152 ГПа и 3100 K, включительно [Maeda et al., 2017; Seto et al., 2008; Takafuji et al., 2006]. При давлениях ниже 6 ГПа установлено реакционное взаимодействие с образованием MgSiO₃+CO₂. В диапазоне давлений от 8 до 25 ГПа наблюдалась реакция плавления с образованием accoциаций MgSiO₃+pасплав или SiO₂+pасплав [Kakizawa et al., 2015]. В работе [Maeda et al., 2017] при 70–75 ГПа 1800 К фиксировали образование MgSiO₃+C+O₂. Линия равновесия MgCO₃+SiO₂/MgSiO₃+CO₂ расположена вблизи мантийной адиабаты при давлениях выше ~10 ГПа [Литасов, 2011] (Рис. 2). Поскольку субдуциирующие плиты холоднее окружающей мантии [Syracuse et al., 2010], ассоциация MgCO₃+SiO₂ будет оставаться стабильной при *P*–*T* параметрах субдукционных геотерм [Litasov et al., 2008].

Температуры начала плавления карбонатизированного перидотита и эклогита до 21– 32 ГПа изучены в модельной системе CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Na₂O–CO₂ [Litasov, Ohtani, 2009, 2010] и с использованием составов, приближенных к природным [Kiseeva et al., 2012, 2013; Thomson et al., 2016]. Плавление карбонат содержащих мантийных пород в безводных условиях контролируются составом карбонатной составляющей и фазовыми равновесиями в системе CaCO₃–MgCO₃–FeCO₃ [Litasov, Ohtani, 2009, 2010; Шацкий и др., 2015]. Добавление воды и щелочей Na₂O, K₂O снижает температуры солидусов на ~800 K [Thomson et al., 2016; Литасов, 2011] (Рис. 2). Однако, в обеих системах магнезит является близликвидусной фазой, а расплавы при низких степенях плавления обогащены кальцием, натрием и калием [Litasov et al., 2013]. Таким образом, Са- и Mg-карбонаты остаются стабильными при P-T параметрах субдукционных геотерм [Litasov et al., 2013; Литасов, 2011]. В присутствии щелочей и воды появление карбонатитового расплава возможно в переходной зоне, при этом магнезит все равно остается стабильной фазой и может сохраняться вплоть до нижней мантии [Thomson et al., 2016; Литасов, 2011].



Рис. 2. Стабильность магнезита в различных системах. $\Pi+CO_2$, $\Pi+CO_2+H_2O$ – кривая плавления карбонатизированного перидотита в безводной и в водосодержащей системах [Litasov, Ohtani, 2009; Литасов, 2011]. Э+CO₂, Э+CO₂+H₂O – кривая плавления карбонатизированного эклогита в безводной и в водосодержащей системах [Litasov, Ohtani, 2010; Литасов, 2011]. Зеленая линия – кривая реакции MgCO₃ + SiO₂ = MgSiO₃ + CO₂ [Litasov et al., 2008]. Черная линия – разложение доломита [Литасов и др., 2011]. Черные пунктирные линии – декарбонатизация и плавление магнезита по данным:(I) – [Irving, Wyllie, 1975]; (K) – [Katsura, Ito, 1990]. Серыми линиями показаны: мантийная адиабата [Stacey, Davis, 2008], субдукционные геотермы [Syracuse et al., 2010] для плит, стагнирующих в переходном слое: 1– горячая; 2– средняя; 3–холодная

1.5. Окислительно-восстановительные условия в мантии Земли и их влияние на стабильность карбонатов

Несмотря на широкий *P*–*T* диапазон устойчивости, стабильность карбонатов ограничена окислительно-восстановительными условиями в мантии. В системе Mg–Si–O– С равновесие окисленных и восстановленных форм углерода определяется буферным равновесием EMOG (или EMOD в поле стабильности алмаза) [Stagno, Frost, 2010; Oracaвара и др., 1996]:

$$MgCO_3 (Mst) + MgSiO_3 (En) = Mg_2SiO_4 (Ol) + C^0 (Dia/Gr) + O_2$$
 (13)

Буфер EMOD при 6 ГПа располагается на 1 лог. ед. ниже кислородного буфера фаялит-магнезит-кварц (FMQ) и на 4 лог. ед. выше IW (Рис. 3).



Рис. 3. Зависимость *f*O₂ буферных реакций от *T* при 6.3 ГПа по данным работы [Sokol et al., 2010]. FMQ – фаялит–магнетит–кварц; WM – вюстит–магнетит; EMOD/G – энстатит–магнезит–оливин–алмаз/графит; IW – железо–вюстит; CCO – графит/алмаз–С–О; C+H₂O – *f*O₂ "водного максимума" в С–О–Н флюиде. Серая область – условия устойчивости карбонатов.

Стабильность карбонатов в эклогитовой ассоциации определяется следующей реакцией:

$$Ca,MgCO_{3} (Dol) + 2 Mg_{2}Si_{2}O_{6} (En) = CaMgSi_{2}O_{6} (Di) + 2 Mg_{2}SiO_{4} (Ol) + 2 C^{0} (Dia/Gr) + O_{2}$$
(14)

Значения фугитивности кислорода $f(O_2)$ в реакции (14) близки к буферу EMOD [Luth, 1993].

В нижней мантии восстановление магнезита до алмаза описывается буферным равновесием:

$$MgCO_3 (Mst) = MgO (Per) + C^0 (Dia/Gr) + O_2$$
(15)

Экспериментально было показано, что область стабильности карбонатов при 16– 45 ГПа на 2–3 логарифмические единицы выше буфера IW [Rohrbach, Schmidt, 2011; Stagno et al., 2011]. Зависимость $\log fO_2$ от *P* для буферирующего равновесия магнезит–алмаз имеет отрицательный наклон, со значениями fO_2 приближающимися к IW [Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2011]. Возможное пересечение буфера IW с областью стабильности карбонатов при больших давлениях и температурах, может привести к стабилизации окисленных форм углерода в нижней мантии. Эксперименты, описанные в главе 4, были направлены на решение этого вопроса.

Информацию об окислительно-восстановительных условиях в мантии получают из анализа соотношений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в неизмененных МОRB, концентраций гетеровалентных элементов или от окситермобарометрии перидотитов. Изучение МОRB и шпинелевых перидотитов показывает, что $f(O_2)$ в астеносферной мантии находится в пределах 2 лог.ед. от кислородного буфера фаялит–магнезит–кварц (FMQ) [Frost, McCammon, 2008] (Puc. 4). Для гранатовых перидотитов было выявлено постепенное снижение $f(O_2)$ до буфера железо–вюстит (IW) на глубине 200 км [Goncharov et al., 2012; Pokhilenko et al., 2008; Woodland, Koch, 2003]. Ниже 250–300 км мантийные породы могут содержать металлическое железо, которое образуется в результате диспропорционирования Fe^{2+} в гранате, пироксене и бриджманите до структурного Fe^{3+} и металлического железоникелевого сплава [Frost, McCammon, 2008]. Концентрация Fe^0 по известным оценкам может составлять 0.1–0.2 вес. % в переходном слое и 1.0 вес.% в нижней мантии, если объемное содержание кислорода не изменяется с глубиной [Frost, McCammon, 2008].

В условиях буфера IW стабильными фазами являются алмаз или карбид [Stagno et al., 2011]. Карбонаты, поступающие в мантию в процессе субдукции, будут вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с насыщенными Fe^0 мантийными перидотитами. Подтверждают существование подобного процесса в природе и включения в алмазах, которые отличаются гетерогенностью составов: от окисленных (карбонат, CO₂, H₂O) [Bulanova et al., 2010; Логвинова и др., 2011; Томиленко и др., 2001], до восстановленных (Fe⁰, карбид железа, углеводороды) [Bulanova et al., 2010; Smith et al 2016; Логвинова и др., 2011; Томиленко и др., 2011; Томиленко и др., 2011; Томиленко и др., 2011; Томиленко и др., 2001].



Рис. 4. Изменение фугитивности кислорода в мантийных перидотитах с давлением по данным работ [Frost, McCammon, 2008; Литасов, 2011; Похиленко и др., 2015]. *f*O₂ для гранатовых перидотитов: 1 – кратона Каапвааль, Южная Африка; 2 – трубки Удачная, Якутия; 3 – кратона Слэйв, Канада, а также 4 – шпинелевых перидотитов для тр. Удачная, Якутия. Буферы IW — железо–вюстит, EMOD/G — энстатит–магнезит–оливин– алмаз/графит показаны относительно геотермы 40 мВт/м². Дополнительно отмечены области стабильности карбонатов, графита и алмаза.

1.6. Восстановление карбонатов в присутствии Fe⁰

Взаимодействие карбонатов с железом в первом приближении описывает механизм окислительно-восстановительной реакции между карбонатами субдукционной плиты и восстановленными породами окружающей мантии. Существует ряд экспериментальных и теоретических работ, которые моделирует данный процесс в широком интервале давлений от 6 до 25 ГПа [Oganov et al., 2008; Palyanov et al., 2013; Rohrbach, Schmidt, 2011; Scott et al., 2001].

Термодинамические расчеты в системе $MgCO_3$ – Fe^0 показывают, что в результате окислительно-восстановительного взаимодействия в условиях верхней и нижней мантии образуется ассоциация Fe₃C+магнезиовюстит [Scott et al., 2001]. Теоретические исследования на основании расчета энтальпии образования из первых принципов при 0 К подтверждают возникновение в процессе реакции восстановленных фаз, таких как графит, алмаз, или карбид в ассоциации с (Fe,Mg)O оксидом [Oganov et al., 2008]. Расчеты с учетом предсказанной структуры Mst-II для магнезиального карбоната, показывают, что ниже 50 ГПа наиболее вероятными продуктами взаимодействия MgCO₃–Fe⁰ являются магнезиовюстит – алмаз, в то время как при более высоких давлениях вместо алмаза должен образовываться когенит, Fe₃C [Oganov et al., 2008].

Взаимодействие MgCO₃–Fe⁰ изучено в экспериментах при 14–25 ГПа, как в простой [Gao et al., 2016], так и в многокомпонентной системе [Rohrbach, Schmidt, 2011]. В опытах с карбонатизированным перидотитом при 14–23 ГПа и 1700–1900 К установлена следующая реакция:

$$MgCO_3 (Mst) + 2 (Fe,Ni)^0 = 3 (Fe,Ni,Mg)O + C (Dia/C)$$
 (16)

(Fe,Ni,Mg)O из уравнения (16) может образовывать собственную фазу, либо растворяться в структуре силикатов [Rohrbach, Schmidt, 2011]. В зависимости от соотношения Fe и C в системе и P-T условий, некоторое количество углерода реагирует с металлом, приводя к образованию Fe₃C или Fe₇C₃ [Rohrbach, Schmidt, 2011]. Опыты в алмазной ячейке с лазерным нагревом при 25 ГПа и 1500–1800 K в простой системе MgCO₃–Fe⁰ подтверждают образование алмаза, ферропериклаза и карбида железа [Gao et al., 2016].

Реакция (Ca,Mg)CO₃–Fe⁰ исследовалась при 6.5–7.5 ГПа и 1273–1923 К [Palyanov et al., 2013]. Стартовый состав карбоната соответствовал (Mg_{0.9}Ca_{0.1})CO₃. В интервале температур 1273–1373 К среди закалочных фаз наблюдались Fe₃C, графит,

магнезиовюстит, (Ca,Mg,Fe)CO₃. Окислительно-восстановительная реакция может быть записана следующим образом:

$$(Mg, Ca)CO_3 + Fe^0 \rightarrow (Fe, Mg)O + Fe_3C + C$$
(17)

Было отмечено, что карбид железа реагирует с исходным карбонатом с образованием ассоциации магнезивюстита, метастабильного графита и богатого Са карбоната.

Выше 1473 К в опытах [Palyanov et al., 2013] наблюдался карбонатный расплав (Ca,Mg,Fe)CO₃, который взаимодействует с Fe₃C согласно следующей реакции:

$$(Ca, Mg, Fe)CO_3 (CL) + Fe_3C \rightarrow [CaCO_3 + (Fe, Mg)O](CL) + (Fe, Mg)O (Mws) + C^0 (Dia)$$
(18)

Подобная реакция наблюдалась и при более высоких давлениях 49–110 ГПа [Dorfman et al., 2015]. В экспериментах в алмазных ячейках с лазерным нагревом взаимодействие доломита (Ca_{0.6}Mg_{0.4})CO₃ с Fe⁰ сопровождалось образованием (Fe, Mg)O, карбида, алмаза и CaCO₃ расплава.

Экспериментальное исследование окислительно-восстановительных реакций с участием металлического железа в системе (Mg,Ca)CO₃–SiO₂–Al₂O₃–Fe⁰ проводилось при давлениях 6.3 ГПа, 1423–723 К и 7.5 ГПа, 1723–1923 К [Баталева и др., 2015]. В субсолидусной области $T \le 1723$ К фиксировали образование когенита, магнезиовюстита, альмандина во внутренней (восстановленной) части реакционной зоны, и – пироп– альмандинового граната, магнезиовюстита и графита во внешней (окисленной) зоне [Баталева и др., 2015]. В интервале температур 1723–1923 К в закалочных образцах карбид не был обнаружен [Баталева и др., 2015]. Реакционная зона состояла из ассоциации магнезиовюстита, магнетита, граната, феррошпинели, и графита, сосуществующих с карбонатно-силикатным расплавом. Согласно полученным данным [Баталева и др., 2015], взаимодействие карбоната с Fe⁰ происходило согласно уравнению реакции (17), предложенному в работе [Palyanov et al., 2013]. Образование графита авторы [Баталева и др., 2015] связывают с взаимодействием карбоната/CO₂ или карбонатно-силикатного расплава с Fe₃C и реакцией магнезиовюстита с CO₂:

$$2 \operatorname{Fe}_{3}C + 3 \operatorname{CO}_{2}(F) = 6 \operatorname{FeO}(Ws) + 3 C^{0}(Gr)$$
(19)

$$(Fe,Mg)O + CO_2 (F) = 3 (Fe^{2+},Mg, Fe^{3+})_{1-x}O + 2 C^0 (Gr)$$
 (20)

Силикаты в реакционной зоне появляются вследствие взаимодействия оксида (Fe,Mg,Ca)O или карбоната с SiO₂ и Al₂O₃, в последнем случае с выделением CO₂ [Баталева и др., 2015].

Система CaCO₃–Fe⁰ изучалась экспериментально при 5.5 ГПа и 1573–1673 К [Чепуров и др., 2011]. В опытах использовали капсулы из Pt или MgO. Авторы [Чепуров и др., 2011] методом рентгенофазового анализа установили в закалочных образцах ферриты кальция (CaFeO₂, CaFeO₃, CaFe₄O₇). Образование кристаллических фаз, содержащих восстановленные формы углерода, таких как карбиды или графит/алмаз, зафиксировано не было. В экспериментах также не было установлено образование расплавов.

1.6.1. Влияние водного флюида на реакции в системе карбонат–Fe⁰

Образование океанических осадков происходит в условиях высокого парциального давления H_2O . Исследование водосодержащих фаз в составе субдукционных плит свидетельствует о том, что вода может сохраняется до больших глубин при холодной субдукции [Kerrick, Connolly, 2001а]. Анализ включений минералов из ксенолитов мантийных пород показывает, что H_2O является одним из важнейших компонентов мантийных флюидов [Kagi et al., 2000; Navon et al., 1988; Похиленко, 2006].

Присутствие H₂O даже в небольших количествах может приводить к существенным изменениям в природных или модельных системах, увеличивая скорость диффузии и массопереноса, изменяя условия плавления, параметры фазовых превращений и физические свойства пород [Kubo et al., 1998; Litasov, Ohtani, 2007; Mei, Kohlstedt, 2000; Palyanov, Sokol, 2009; Литасов, 2011; Отани, Чжао, 2009; Сокол и др., 2004].

Термодинамические и экспериментальные исследования показывают, что при восстановлении карбонатов в водосодержащих системах возможно образование метана [Scott et al., 2004]. Взаимодействие CaCO₃ с FeO в присутствии H₂O изучали при 5–10 ГПа и 700–1800 К [Scott et al., 2004]. На основании экспериментальных данных была предложена следующая реакция:

$$CaCO_3 + 8 FeO + 2 H_2O = 4 Fe_2O_3 + CH_4 + CaO$$
 (21)

В системе CaCO₃–Fe⁰–H₂O при 5 ГПа и 1500 К наблюдалось образование FeO, Ca(OH)₂ и восстановленной флюидной фазы [Кучеров и др., 2010]:

$$CaCO_3 + 4 Fe^0 + 3 H_2O(F) = Ca(OH)_2 + 4FeO(Ws) + CH_4(F)$$
 (22)

Газовая фаза, проанализированная после закалки методом газовой хроматографии, состояла из 70–90 мол. % CH₄, до 20 мол.% C₂H₄, C₂H₆ и подчиненного количества тяжелых алканов [Кучеров и др., 2010].

Реакции, сопровождающиеся синтезом углеводородов, изучались в системах CaCO₃– Ca(OH)₂–Fe⁰ и MgCO₃–Ca(OH)₂–Fe⁰–SiO₂ [Сонин и др., 2014]. В системе CaCO₃–Ca(OH)₂– Fe⁰ при P = 4.5 ГПа и T = 1873 К авторы обнаружили в закалочных образцах кальциевые ферриты, FeO, графит. Фазовый состав был подтвержден методом рентгенофазового анализа. По данным полученным методом газовой хроматографии, в составе газовой фазы доминировала вода, CH₄ и CO₂. В системе MgCO₃–Ca(OH)₂–Fe⁰–SiO₂ в экспериментах при 3 ГПа и 1673 К среди кристаллических фаз зафиксированы вюстит, клинопироксен, оливин. Взаимодействие оксида кальция, образовавшегося при разложении Ca(OH)₂, и окисленного водным флюидом материала капсулы (вольфрама) привело к кристаллизации шеелита. Основным компонентом газовой фазы являлся CO₂, образование которого связано с процессом декарбонатизации при взаимодействии MgCO₃+SiO₂. Кроме того, анализ методом газовой хроматографии показал наличие воды, альдегидов и кетонов.

В ряде экспериментальных работ при высоких давлениях от 6 до 84 ГПа [Badding et al., 1993; Ohtani et al., 2005; Saxena et al., 2004] было обнаружено, что вода может окислять металлическое железо с образованием гидридов (FeH_x) и FeO. Рентгенографические *in situ* исследования в системе Fe–C–H при 7–20 ГПа показывают, что в присутствии углерода карбид является стабильной фазой, в то время как кристаллизация гидридов не наблюдается [Litasov et al., 2016]. Таким образом, при взаимодействии карбоната и металлического железа в присутствии водного флюида возможно образование Fe₇C₃ или Fe₃C. Однако, данный факт пока не подтвержден экспериментально.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Эксперименты с использованием многопуансонных аппаратов

В экспериментах при 6 и 16 ГПа использовали одноосные гидравлические прессы. Опыты проводили с помощью двух конфигураций прессов: "разрезная сфера" (USSA) [Ito, 2007; Shatskiy et al., 2011] и DIA [Nishiyama et al., 2008; Osugi et al., 1964]. Обе конфигурации применяли для сжатия кубического восьми-пуансонного блока (т.н. ячейка Каваи).

Конструкция USSA включает две нажимные плиты с выемками для размещения кубического многопуансонного блока. Выемки образованы шестью стальными сегментами с квадратными усечениями, совокупность которых составляет сферическое тело с кубической полостью внутри. Сегменты закреплены неподвижно, вклеены в полусферические полости в нажимных плитах, три сегмента в верхней и три в нижней плите.

Конфигурация типа DIA (сокращение от diamond) включает 6 пуансонов с квадратными площадками, которые обеспечивают всестороннее сжатие кубического объема. Два пуансона закреплены неподвижно на нажимных плитах, в то время как остальные 4 пуансона закреплены на подвижных блоках, соскальзывающих в горизонтальном направлении к центру при сжатии.

Большинство экспериментов при 6 ГПа, а также все опыты при 16 ГПа выполнены с использованием 1000- и 5000-тонных прессов типа USSA, установленных в Институте исследования земных недр Университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). Часть экспериментов при 6 ГПа проведена в Университете Тохоку (Сэндай, Япония) с использованием 3000- и 1500-тонных прессов DIA-типа и конфигурации аналогичной USSA.

Для экспериментов использовали пуансоны кубической формы из карбида вольфрама, с рабочими площадками треугольной формы. Длина ребра площадок составляла 11 либо 12 мм в опытах при 6 ГПа и 8 мм в экспериментах при 16 ГПа. Для экспериментов при 6 ГПа использовали карбид марки "Fujilloy TN-05", а при 16 ГПа – "Toshiba-F" или их аналоги. Детали ячеек высокого давления изготавливали из полуспеченной керамики на основе MgO и ZrO₂ [Shatskiy et al., 2010]. В работе использовали ячейки двух конфигураций (Рис. 5, 6).

Первая представляла собой октаэдр (Рис. 5), с длиной ребра (OEL) 14 или 18 мм, изготовленный из MgO, допированного 5 мас. % Cr₂O₃. Данные ячейки сжимали площадками пуансонов с длиной ребра (TEL) 8 и 11 мм, соответственно. Здесь и далее: сборки 14/8 и 18/11. Температуру генерировали с помощью нагревателя сопротивления

трубчатой формы, выточенного из графита (в опытах при 6 ГПа) или TiB₂ (в опытах при 16 ГПа). В силу высокой теплопроводности MgO, нагреватель помещали В теплоизолирующую втулку из ZrO₂ (Рис. 5). Для измерения температуры использовали W97%Re3%-W75%Re25% термопару, толщиной 0.1 мм, спай которой размещали в центре нагревателя, а холодные концы термопары выводили за пределы многопуансонного блока (Рис. 5). Для предотвращения разрыва термопары в процессе сжатия (которое обычно происходит на контакте деформируемых уплотнений из пирофиллита и керамической ячейки), за пределами нагревателя термопару усиливали более толстой термопарной проволокой диаметром 0.3 мм. Стартовые смеси загружали в железные (Fe⁰ 99.9%) капсулы. Каждая ячейка содержала две капсулы с образцами, которые размещали симметрично относительно центра ячейки и спая термопары внутри нагревателя. Капсулы изолировали от нагревателя втулками из MgO. В "холодные" зоны с обоих торцов нагревателя помещали цилиндрические вставки из MgO.

Второй тип ячеек представлял собой октаэдр из циркониевой керамики со сточенными ребрами и вершинами (Рис. 6). Длина ребра октаэдра составляла 20.5 мм. Температуру контролировали с помощью $W_{97\%}Re_{3\%}-W_{75\%}Re_{25\%}$ термопары, которую размещали в центре ячейки и изолировали от нагревателя трубкой из Al_2O_3 . В ячейке размещали 12 образцов, расположенных симметрично относительно спая термопары (Рис. 6). Капсулы изготавливали из BN, MgO и железа (Fe⁰ 99.9%). Перед сборкой всех ячеек, керамические детали отжигали при 1223 К в течении 2 часов, после чего хранили в вакуумном шкафу при 400 К.

Деформируемые уплотнения (прокладки) размещали у торцов рабочих площадок пуансонов с целью минимизации механических напряжений в пуансонах. Прокладки изготавливали из пирофиллита. Для ячейки первого и второго типа использовали прокладки шириной/толщиной 4/4 и 5/3.8 мм, соответственно.



Рис. 5. Схема ячейки октаэдрической формы из MgO, допированного Cr₂O₃ (сборка OEL/TEL = 18/11 мм) для генерации давлений 6 ГПа. Конструкция позволяет одновременную загрузку двух капсул с образцами.


Рис. 6. Схема ячейки высокого давления из ZrO₂ для экспериментов при 6 ГПа с возможностью одновременной загрузки 12 образцов в капсулы из Fe, BN, или MgO. (Сборка OEL/TEL = 20.5/12 мм.)

Нагрузку пресса для заданного давления выбирали на основании калибровочных графиков для соответствующих ячеек и площадок пуансонов (OEL/TEL = 20.5/12, 18/11, 14/8 мм), опубликованных paнee [Frost et al., 2004b; Litasov et al., 2013; Shatskiy et al., 2013]. В этих работах калибровка по давлению при комнатной температуре проведена путем измерения электросопротивления реперных веществ в момент фазового перехода в Ва при 5.5 ГПа [Haygarth et al., 1967] и в Ві (I – II и III – V) при 2.5 ГПа и 7.7 ГПа [Decker et al., 1972], соответственно, а также в GaAs при 18.8 ГПа [Onodera, Ohtani, 1980]. Калибровка по давлению при высокой температуре для сборок 20.5/12 [Shatskiy et al., 2013] и 18/11 [Frost et al., 2004b] проведена с использованием фазовых превращений в SiO₂ (коэсит/стишовит; кварц/коэсит) [Bohlen, Boettcher, 1982; Zhang et al., 1996], CaGeO₃ [Ono et al., 2011; Susaki et al., 1985] и Mg₂SiO₄ (оливин/вадслеит, вадслеит/рингвудит) [Katsura, Ito, 1989; Katsura et al., 2004]. Калибровка по давлению для сборки 14/8 проведена сотрудниками лаборатории высоких давлений в Мисасе. Помимо перечисленных реперов они также использовали фазовые переходы в Mg₂SiO₄ (рингвудит/бриджманит+периклаз) [Katsura et al., 2003] и MgSiO₃ (ильменит/перовскит) [Ono et al., 2001]. Данные рентгенографических in situ экспериментов с применением Au и MgO в качестве маркера давления [Соколова и др., 2013] на линии синхротронного излучения BL04B1 ускорителя Spring-8 (Хиого, Япония) показали, что вариации давления в процессе нагрева до 1800 К в ячейке с конфигурацией 20.5/12 не превышают ± 0.5 ГПа [Shatskiy et al., 2013].

Градиент температур, возникающий в объеме образца в сборке 20.5/12, был оценен в работе [Shatskiy et al., 2013]. Для этого использовали двупироксеновый термометр [Brey, Köhler, 1990] и программный комплекс [Hernlund et al., 2006]. В случае сборки OEL/TEL = 20.5/12 мм температурный градиент в зоне с образцами не превышает 10 К/мм при 1673К °C [Shatskiy et al., 2013]. Согласно результатам моделирования температурный градиент в зоне с образцами не превышает 10 К/мм при 1673К °C [Shatskiy et al., 2013]. Согласно результатам моделирования температурного поля с применением программного комплекса [Hernlund et al., 2006] температурный градиент в зоне с образцами и при нагреве до 1373 К для сборок 14/8 и 18/11 не превышает 20–40 К/мм.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. Давление поднимали при комнатной температуре путем постепенного увеличения усилия пресса в течении 2–3 часов. Затем образец нагревали до заданной температуры в интервале от 923 до 1873 К. В течении нагрева температура сохранялась постоянной в пределах 0.5 °C от желаемой величины. Эксперименты завершали закалкой образца, отключая напряжение, подаваемое на нагреватель, и затем постепенно снижая давления.

2.2. Эксперименты in situ в ячейке с алмазными наковальнями

Для исследования реакции между карбонатом магния и металлическим железом при P-T параметрах нижней мантии проведена серия экспериментов в интервале давлений 70– 150 ГПа с использованием алмазных наковален и *in situ* синхротронного излучения на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США) [Shen et al., 2005]. В опытах применяли симметричные ячейки винтового типа с двухсторонним лазерным нагревом [Mao et al., 1994; Prakapenka et al., 2008]. В качестве материала опор, передающих усилие на алмазные наковальни, использовали карбид вольфрама (WC) и кубический нитрид бора (c-BN) (Рис. 7).



Рис. 7. Схематическое изображение алмазной ячейки с лазерным нагревом. В сносках показаны формы калетты: (1) простая плоская калетта для экспериментов при давлениях до 100 ГПа; (2) калетта с двухступенчатой огранкой для интервала давлений 100–150 ГПа.

Наковальни были изготовлены из природных алмазов ювелирного качества. Форма наковален близка к классической бриллиантовой огранке с плоскими рабочими площадками (калеттами) на вершине павильона (Рис. 7). Для генерации давлений до 100 ГПа использовали калетты диаметром 200 и 300 мкм. Эксперименты в интервале давлений 100–150 ГПа проводили с использованием наковален с двухступенчатой огранкой калетты и диаметром площадки 100 мкм (Рис. 7).

В качестве деформируемого уплотнения (прокладки) использовали рениевый диск толщиной 200 мкм. Предварительно центральную часть диска сдавливали алмазными наковальнями до толщины 30–35 мкм. Затем, в центре утоненной части диска с помощью Nd:YAG лазера сверлили отверстие диаметром 60, 120 или 150 мкм для калетты 100, 200 и 300 мкм, соответственно.

Образец размещали непосредственно в отверстии в прокладке между каллетами алмазных наковален. Он состоял из двух пластин толщиной 15 мкм каждая, спрессованных из природного магнезита, и железного диска толщиной 5 мкм, размещенного между ними (Рис. 8). Нагрев образца происходил в результате разогрева железного диска под воздействием двух лазерных пучков, направленных аксиально с обеих сторон ячейки. Для этого использовали модифицированную установку с иттербиевым волоконным лазером (1064 нм) [Prakapenka et al., 2008]. Конструкция ее оптической системы позволяет контролировать форму сфокусированного пучка лазера и создавать практически произвольное распределение интенсивности выходных лучей. Данная установка дает возможность получать пучок лазера с распределением интенсивности с "плоской вершиной", для которого характерна большая ширина однородной области нагрева. В экспериментах использовали пучок диаметром 10–15 мкм.

Каждый эксперимент проводили в следующей последовательности. Сначала увеличивали давление при комнатной температуре. Затем с образца снимали рентгенограмму и рассчитывали давление по уравнению состояния железа [Dewaele et al., 2006]. Далее производили нагрев в течении 10–20 мин. Температуру измеряли с обеих сторон ячейки спектрорадиометрическими датчиками непосредственно во время дифракционной съемки [Shen et al., 2001]. После этого образец закаливали путем отключения лазерной установки. После первого нагрева давление поднимали и повторяли процедуру в другой области образца (Рис. 8). В каждом эксперименте производили два цикла нагрева при разных давлениях.



Рис. 8. Детальная схема строения образца

Рентгеновские спектры были получены помощью сфокусированного с монохроматического излучения с длиной волны *λ*=0.31 Å. Съемка проводилась при каждом увеличении давления и температуры, для того, чтобы зафиксировать момент образования новых фаз и рассчитать давление. Время набора спектра составляло 10 сек. Дебаеграммы обрабатывались для получения 20-профилей в программе Dioptas [Prescher, Prakapenka, 2015]. Для калибровки расстояния образец - детектор и геометрической ориентировки дифракционных колец использовали стандарт LaB₆. Положение дифракционных максимумов определяли в программе Fityk [Wojdyr, 2010]. Обработка профилей и фазовый анализ проводили в программах Dioptas [Prescher, Prakapenka, 2015], Powder cell [Kraus, Nolze, 1996], PDIndexer [Seto et al., 2010]. Параметры элементарных ячеек обнаруженных фаз рассчитывали с помощью программы UnitCell [Holland, Redfern, 1997].

2.3. Стартовые материалы

В качестве исходных реактивов использовали синтетический CaCO₃ (99.9%) производства Wako Pure Chem. Ind., Ltd., Япония и Alfa Aesar, природный магнезит с составом, соответствующим формуле Mg_{0.975}Fe_{0.015}Mn_{0.006}Ca_{0.004}CO₃, из коллекции Смитсоновского музея (Вашингтон, США), порошок Fe⁰ (99.9%) производства RareMetallicCo. Ltd., Япония. Для экспериментов в водосодержащей системе был использован синтетический гидромагнезит Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O.

2.4. Аналитические методы

Образцы, полученные в ходе закалочных экспериментов в многопуансонных прессах, исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии, электроннозондового анализа и рамановской спектроскопии в лабораториях ИГМ СО РАН, Университета Тохоку(Сендай, Япония), Университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония), Университета Эхиме (Матсуяма, Япония) и на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США)

По окончанию эксперимента, капсулы с образцами разрезали по центру низкоскоростной алмазной пилой толщиной 150 мкм для создания перпендикулярного сечения и помещали в шашки с маловязкой эпоксидной смолой. После застывания шашки полировали на наждачной бумаге зернистостью 800, 1000 и 1500 меш и с помощью алмазных паст зернистостью 3 и 1 мкм. Для удаления крупных абразивных частиц образцы промывали в ультразвуковой ванне с использованием этанола. Отполированные образцы очищали от масла и паст в химически чистом бензине и напыляли углеродом или хромом.

сканирующая Растровая микроскопия электронная (SEM) совместно с энергодисперсионной спектроскопией (EDS) использовались для химического анализа представленных фаз. Образцы исследовали на сканирующих электронных микроскопах JSM 5410 с энергодисперсионным спектрометром (EDS) Oxford Instruments Link ISIS Series 300 (Университете Тохоку, Сендай, Япония) и MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа Inca – Energy 450 XMax 80 Oxford Instruments (ИГМ СО РАН, Новосибирск,). В первом случае ускоряющее напряжение составляло 15 кВ при постоянном токе зонда 1 нА, во втором – 20кВ и 1.5 нА. Время экспозиции в точке или области образца составляло 20–30 сек. Контроль тока зонда и энергетического смещения регистрируемого спектра осуществляли с использованием металлический кобальта. Подробное описание аппаратуры приведено в [Лаврентьев и др., 2015]. В качестве стандартов для анализа карбидов и металла использовали Fe₃C, Fe₇C₃, и Fe⁰. Для определения содержания углерода образцы напыляли хромом. Относительная погрешность в измерении при этом составляла <15% из-за незначительной контаминации (как правило, ниже 1 вес. %) углерода полировочных материалов.

Фазовый состав образцов определяли методом микрофокусной рентгеновской дифракции, не требующим перетирания образцов. Работа выполнена на дифрактометре Rigaku D/max – Rapid II (CuK_{α1,2}-излучения, 40кB, 35 мА). Диаметр пучка лазера 10 мкм.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман) широко использовалась для идентификации фаз в образцах из экспериментов с гидромагнезитом. Рамановские спектры были получены с помощью Рамановского спектрометра Horiba J.Y. LabRAM HR800 с 514 нм аргоновым лазером, установленного в ИГМ СО РАН.

Ширину реакционной зоны на границе карбонат-железо измеряли с использованием изображений в обратно-рассеянных электронах. Чтобы минимизировать влияние температурного градиента, толщину реакционной зоны замеряли на крышке железной капсулы, прилегающей к термопаре. Каждый образец измерялся как минимум в 5–6 различных точках.

Образцы, полученные в ходе экспериментов в алмазной ячейке, исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы вместе с рениевой прокладкой изымали из ячейки и анализировали методом рентгеновской дифрактометрии. Для этого снимали рентгеновские спектры с помощью сфокусированного монохроматического излучения с длиной волны λ =0.31 Å на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). Время набора спектра составляло 60 сек. Обработку результатов проводили в программах Dioptas [Prescher, Prakapenka, 2015], Fityk [Wojdyr, 2010], Powder cell [Kraus, Nolze, 1996], UnitCell [Holland, Redfern, 1997].

После анализа методом рентгеновской дифрактометрии, образцы напыляли тонким слоем осмия (5 нм). С помощью системы с фокусируемым Ga-ионным пучком (JEOL, JEM-9310FIB) вырезали тонкие пластинки 10×7×0.1 мкм в областях, отвечающих областям нагрева. Полученные пластинки приваривали к тонкой игле и переносили на медный держатель, который в дальнейшем используется непосредственно для наблюдения образца в электронном микроскопе. Качественный анализ фазового состава проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и сфокусированным электронным пучком ~ 20 нм. Подготовку образцов и анализ методом ПЭМ осуществляли на оборудовании, установленном в Научно-исследовательском центре геодинамики университета Эхиме (Матсуяма, Япония). Подробное описание методики подготовки и анализа образцов приведено в [Heaney et al., 2001; Irifune et al., 2005; Ohfuji et al., 2017].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМАХ MgCO₃–Fe⁰, CaCO₃–Fe⁰, ГИДРОМАГНЕЗИТ–Fe⁰ ПРИ 6 и 16 ГПа

3.1. Система MgCO₃–Fe⁰ при 6 ГПа

Реакционное взаимодействие металл-карбонат в системе MgCO₃-Fe⁰ исследовали при 6 ГПа с использованием трех типов капсул: Fe⁰, h-BN, и MgO. В металлическую капсулу загружали перетертый магнезит или смесь магнезита и металлического железа с мольным соотношением 1:1 и 1:2. Такие же соотношения реагентов (1:1 и 1:2) использовали и в экспериментах с капсулами из h-BN и MgO (Таблица 1).

№ образца	Реагенты	Капсула	<i>Т</i> , К	<i>t</i> , мин	Наблюдаемые фазы	⊿х (мкм)
T1919	1) MgCO ₃	Fe	1273	720	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	120 (10)
ES258	1) MgCO ₃	Fe	1473	10	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	60 (5)
	2) MgCO ₃ + Fe	Fe	1473	10	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	Fe	1473	10	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	
T1918	1) MgCO ₃	Fe	1473	120	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	240 (10)
T1877	2) MgCO ₃ + Fe	Fe	1473	200	Mws, Fe ₃ C, Gr, Fe ⁰	-
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	Fe	1473	200	Mws, Fe ₃ C, Gr, Fe ⁰	-
T1868	1) MgCO ₃	Fe	1673	20	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	190 (10)
	2) MgCO ₃ + Fe	Fe	1673	20	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	Fe	1673	20	Mws, Fe ₃ C, Gr, Fe ⁰	-
T1920	2) MgCO ₃ + 2 Fe	BN	1473	480	Mws, Fe ₃ C, Gr, Mst, Fe ⁰	
T1889	2) MgCO ₃ + Fe	BN	1673	180	Mws, CL, ML, Gr, Mst, Fe ⁰	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	BN	1673	180	Mws, CL, ML, Gr, Mst, Fe ⁰	
T1876	2) MgCO ₃ + Fe	BN	1873	40	CL, ML, Gr	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	BN	1873	40	CL, ML, Gr	
T1870	2) MgCO ₃ + Fe	MgO	1673	180	Mws, CL, ML, Gr	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	MgO	1673	180	Mws, CL, ML, Gr	
T1871	2) MgCO ₃ + Fe	MgO	1873	30	Mws, Gr	
	3) MgCO ₃ + 2 Fe	MgO	1873	30	Mws, Gr	

Таблица 1. Параметры и результаты экспериментов в системе MgCO₃-Fe⁰

Примечание: Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового и ЭДС анализов. Давление во всех экспериментах составляет 6 ГПа. Условные обозначения: Mst - магнезит, Mws - магнезиовюстит, CL – карбонатный расплав, Gr – графит, ML металлический расплав. Эксперименты в железной капсуле проводили при 1273–1673 К. Длительность нагрева составляла от 10 до 720 мин (Таблица 1). Все полученные образцы могут быть разделены на три зоны, отличающиеся по составу (Рис. 9): область с непрореагировавшим карбонатом, реакционная зона и неизмененная железная капсула.

В эксперименте с длительностью 720 мин при 1273 К в продуктах опыта установлен магнезит, который слагает центральную часть образца (Таблица 1, № Т1919). Состав карбоната соответствует MgCO₃ с максимальной примесью железа 0.4 вес. % (Таблица 2). В опыте при 1473 К длительностью 200 мин (Таблица 1, № Т1877) наблюдается полное замещение магнезита магнезиовюститом и графитом.

Реакционная зона сложена магнезиовюститом, карбидом и графитом (Рис. 9 b). Она состоит из двух слоев, отличающихся по составу. Первый примыкает к железу и состоит из магнезиовюстита и карбида. Второй состоит из магнезиовюстита и графита и примыкает к карбонату (Рис. 9 b). Во всех случаях карбид и карбонат в образцах разделены слоем графита и магнезиовюстита.

Ширину реакционной зоны (Δx) измеряли в опытах с железными капсулами, содержащими порошок чистого магнезита. Было выявлено, что Δx возрастает с увеличением температуры (T) и длительности нагрева (t). В образце из опыта № ES258 с нагревом при 1473 К в течении 10 мин Δx составляет 60–65 мкм (Таблица 1). В эксперименте № T1868 с T =1673 К и t = 20 мин толщина реакционной зоны достигает 190 мкм

Состав продуктов реакции о данным ЭДС анализа приведен в таблице 2. Карбид соответствует стехиометричному Fe₃C. Состав вюстита не зависит от стартового соотношения магнезита и железа. Концентрация железа изменяется в зависимости от расстояния до железной капсулы и достигает 68 вес. % в контакте с Fe⁰, постепенно уменьшаясь до 54–57 вес. % на границе с магнезитом. Магнезиальность Mg# магнезиовюстита растет в сторону центра образца (Рис. 10).



Рис. 9. Изображение в обратно-рассеянных электронах образца из эксперимента T1918 в железной капсуле. Параметры эксперимента – 1473 К, 120 мин. (а) Общий вид. (b– d) Реакционная зона (f) Детальное изображение подслоя реакционной зоны состоящего из магнезиовюстита и графита. Mst – магнезит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.



Рис. 10. Магнезиальность магнезиовюстита в зависимости от расстояния до железной капсулы. Все концентрации получены методом ЭДС для экспериментов Т1919 и Т1918. За начало координат принята граница реакционной зоны с капсулой. Вертикальные линии и надписи показывают границы подслоев реакционной зоны и их состав (красные для Т1919; синие – Т1918). Условные обозначения: Mst – магнезит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.

№ образца.	Фаза	Mg	Fe	С	0	Сумма
T1919(1)	Mst	29.2	-	14.1	56.4	99.7
	Mws 1	9.7	64.8	-	25.0	99.5
	Mws 2	11.2	62.6	-	25.4	99.2
	Fe ₃ C	-	92.1	6.4	0.9	99.4
	Fe		100.0	-	-	100.0
T1918 (1)	Mst	29.2	0.3	14.0	56.0	99.5
	Mws	6.6	67.9	-	24.9	99.4
	Fe ₃ C	-	92.8	6.7	-	99.5
	Fe		100.2	-	0.5	100.7
T1877 (2)	Mws	14.4	54.7	-	30.3	99.4
	Fe ₃ C	-	93.1	6.8	-	99.9
T1877 (3)	Mws	11.1	58.5	-	29.8	99.4
	Fe ₃ C	-	92.8	6.3	-	99.1
T1868 (1)	Mst	28.9	0.8	14.4	55.9	100.0
	Mws	13.3	60.5	0	25.9	99.7
	Fe ₃ C	-	92.8	6.7	-	99.5
T1920 (3)	Mst	19.2	15.9	12.2	51.6	98.9
	Mws	18.0	54.3	-	27.1	99.4
	Fe ₃ C	-	93.7	6.8	0.1	100.6
T1889	Mst	19.4	15.8	12.6	51.3	99.1
	Mws	9.6	65.3	-	25.4	100.3
	CL	16.3	20.2	10.7	50.9	98.1
	ML	-	90.6	5.7	0.5	96.8
T1876 (2)	CL	19.4	15.8	10.9	51.0	97.1
	ML	-	90.4	6.3	0.2	96.9
T1876 (3)	CL	17.7	19.2	10.5	50.2	97.6
	ML	-	90.5	6.3	1.1	97.9
T1871 (2)	Mws c	22.1	43.1	-	27.8	93.0
	Mws r	31.7	36.2	-	32.5	100.4

Таблица 2. Составы фаз, полученных в экспериментах в системе MgCO₃-Fe⁰.

Примечание: Химический состав, проанализированный методом ЭДС, представлен в вес. %. Погрешность анализа углерода в карбиде и железе составляет <15 отн. %, в карбонате <11 отн. %. Условные обозначения: Δx - толщина реакционной зоны, измеренная с помощью изображений в обратно-рассеянных электронах; Mst - магнезит, Mws - магнезиовюстит, CL – карбонатный расплав, Gr – графит, ML металлический расплав. Mws с и Mws r – магнезиовюстит из центра и периферии образца.

Эксперименты в капсуле из h-BN проводили при 1473, 1673 и 1873 К (Таблица 1). MgCO₃ и Fe⁰ активно реагируют в центральной части образца, в то время как в близи с h-BN-капсулой сохраняется непрореагировавший магнезит (Рис. 11). При 1673 К центральная часть состоит из железомагнезиального карбонатсодержащего расплава, магнезиовюстита, зерен карбида и реликтов железа. Магнезиовюстит полностью исчезает при 1873 К. Карбид при 1473 К представлен в кристаллической фазе, а при 1673 и 1873 К в виде расплава (Рис. 11 b, e). Зерна карбида имеют округлую форму. В продуктах опыта при 1873 К у стенок капсулы были также обнаружены удлиненные кристаллы h-BN и изометричные зерна нитрида железа (Рис. 11 f).

Концентрация железа в магнезиовюстите не зависит от содержания Fe⁰ в начальной смеси, и составляет 60–65 вес. % (Таблица 2). Карбонатсодержащий расплав при 1673– 1873 К представлен закалочными кристаллами Mg-Fe карбоната, с магнезиальностью 60– 66. В спектре расплава не наблюдаются пики азота или бора, что говорит об отсутствии контаминации со стороны материала капсулы.



Рис. 11. Изображение экспериментальных образцов в капсуле из нитрида бора в обратно-рассеянных электронах. (a, c) Общий вид. (b, d, e, f) Детальное изображение продуктов реакции и фазовых соотношений. Mst – магнезит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит, ML – металлический расплав, CL – карбонатный расплав.

Два эксперимента были проведены с использованием капсул из MgO (Таблица 1). При 1673 К продукты реакции представлены ассоциацией магнезиовюстита, карбонатсодержащего расплава и металлического углеродсодержащего расплавов, а также графита. В продуктах опыта при 1873 К были обнаружены только магнезиовюстит и графит (Рис. 12). Расплав в данном эксперименте не наблюдался. Магнезиовюстит содержит значительное количество магния (Таблица 2). В центральной части образца концентрация магния достигает 22 вес. %, увеличиваясь до 33 вес. % на границе с MgO капсулой.



Рис. 12. Изображение в обратно-рассеянных электронах экспериментального образца T1871 в капсуле из MgO. (а) Общий вид; (b) центральная часть образца. Параметры эксперимента – 1873 К, 30 мин. Условные обозначения: Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.

3.2. Система CaCO₃–Fe⁰ при 6 и16 ГПа

Эксперименты в системе CaCO₃–Fe⁰ проводили при 6 и 16 ГПа в трех типах капсул: Fe⁰ при 923–1473 K; BN при 1473–1873 K и MgO при 1673, 1873 K (Таблица 3). Для исследования взаимодействия карбоната кальция и металлического железа в железной капсуле провели два типа экспериментов: при постоянной температуре 1373 K (6 ГПа) и 1473 K (16 ГПа) с длительностью 1–720 мин; и с постоянной длительностью 60 мин при 923–1473 K (Таблица 3).

Полученные в ходе экспериментов образцы анализировали методами ЭДС и микрофокусной рентгеновской дифракции. Значительная часть карбоната кальция и металлического железа сохраняется даже в самых длительных экспериментах, после нагрева в течении 720 мин при 1373 К (6 ГПа), а также в течении 360 мин при 1473 К (16 ГПа) (Рис. 13 а, е). Согласно рентгеноструктурному анализу CaCO₃ во всех опытах представлен арагонитом (Рис. 14 b). Арагонит образует равномернозернистый кристаллический агрегат. Размер зерен растет от нескольких микрон (Рис. 13 b) до 100–300 мкм (Рис. 13 d) с увеличением длительности нагрева от 1 до 360–720 мин при постоянных температурах (1373 °K, 1473°K). Состав арагонита соответствует чистому СаCO₃. Используемые методы химического анализа не позволили обнаружить примесей Fe в карбонате (Таблица 4).

Начиная с температур 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа при длительности нагрева 60 минут на границе арагонита и металлического железа обнаружена реакционная зона, сложенная кальциевым вюститом (Ca_{0.33}Fe_{0.67}O) и карбидом железа. При 6 ГПа она может быть разделена на два слоя. В большинстве образцов реакционная зона со стороны железа представлена мономинеральным слоем Ca_{0.33}Fe_{0.67}O, с единичными зерна карбида Fe₇C₃ и Fe₃C (Таблица 4, №1k1948). Со стороны карбоната реакционная зона состоит из кальциевого вюстита и карбида Fe₇C₃ (Таблица 4, Рис. 13 b–d и f). При 16 ГПа мономинеральный слой кальциевого вюстита не обнаружен, однако, количество карбида заметно меньше со стороны металлической капсулы.

N⁰	Реагенты, мол.	Капсула	Р, ГПа	<i>Т</i> , К	<i>t</i> , мин	Наблюдаемые фазы	<i>∆х</i> (мкм)
образца							
1k1951	CaCO ₃	Fe	6	923	60	CaCO ₃ , Fe ⁰	
1k1940	CaCO ₃	Fe	6	1073	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	4 (2)
1k1947	CaCO ₃	Fe	6	1173	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	6 (2)
1k1952	CaCO ₃	Fe	6	1273	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	27 (5)
1k1955	CaCO ₃	Fe	6	1373	1	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	2 (2)
1k1962	CaCO ₃	Fe	6	1373	15	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	15 (2)
1k1915	CaCO ₃	Fe	6	1373	30	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	20 (5)
1k1924	CaCO ₃	Fe	6	1373	30	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	24 (4)
1k1961	CaCO ₃	Fe	6	1373	45	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	30 (3)
1k1923	CaCO ₃	Fe	6	1373	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	30 (3)
1k1936	CaCO ₃	Fe	6	1373	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	37 (5)
1k1935	CaCO ₃	Fe	6	1373	180	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	70 (6)
1k1948	CaCO ₃	Fe	6	1373	360	Cw, Fe ₇ C ₃ , Fe ₃ C, CaCO ₃ , Fe ⁰	105 (7)
1k1963	CaCO ₃	Fe	6	1373	720	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	117 (10)
T1918	CaCO ₃	Fe	6	1473	120	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	72 (6)
5k2320	CaCO ₃	Fe	16	1173	60	CaCO ₃ , Fe ⁰	-
5k2328	CaCO ₃	Fe	16	1273	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	20 (5)
5k2336	CaCO ₃	Fe	16	1373	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	25 (3)
5k2302	CaCO ₃	Fe	16	1473	1	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	7 (3)
5k2306	CaCO ₃	Fe	16	1473	30	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	22 (2)
5k2313	CaCO ₃	Fe	16	1473	60	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	30 (5)
5k2314	CaCO ₃	Fe	16	1473	360	Cw, Fe ₇ C ₃ , CaCO ₃ , Fe ⁰	61 (4)
T1920	CaCO ₃ +2 Fe	BN	6	1473	480	Cw, Fe ₇ C ₃ , CL, Gr, CaCO ₃ , Fe ⁰	
T1889	$CaCO_3 + Fe$	BN	6	1673	180	Cw, ML, CL, Gr, CaCO ₃	
T1889*	CaCO ₃ +2 Fe	BN	6	1673	180	Cw, ML, CL, Gr, CaCO ₃	
T1876	$CaCO_3 + Fe$	BN	6	1873	40	CL, ML, Gr	
T1876*	CaCO ₃ +2 Fe	BN	6	1873	40	CL, ML, Gr	
T1870	$CaCO_3 + Fe$	MgO	6	1673	180	Cmw, CL, ML, Gr	
T1870*	CaCO ₃ +2 Fe	MgO	6	1673	180	Cmw, CL, ML, Gr	
T1871	$CaCO_3 + Fe$	MgO	6	1873	30	Cmw, CL, Gr	

Таблица 3. Результаты экспериментов в системе CaCO₃–Fe⁰

Примечание: Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового и ЭДС анализов Условные обозначения: t – длительность нагрева; Δx – толщина реакционной зоны; CaCO₃ – арагонит, Cw – кальциевый вюстит, Cmw – кальций-магниевый вюстит, CL – карбонатный расплав, Gr – графит, ML – металлический расплав.



Рис. 13. Изображение экспериментальных образцов из железной капсулы в обратнорассеянных электронах. (а) Общий вид образца из эксперимента № 1k1961. (b–d) Реакционная зона Са-вюстит (Cw)–Fe₇C₃, образовавшаяся на контакте между арагонитом и железом в экспериментах № 1k1955, 1k1961, и 1k1948, соответственно. (е) Фрагмент капсулы из эксперимента № 5k2336. (f) Детальное изображение реакционной зоны в образце из эксперимента № 5k2328.



Рис. 14. Примеры рентгенограмм (опыт № 1k1948) снятых: а – в реакционной зоне; b – в центре образца.

Поскольку в системе карбонат–железо при 3–5 ГПа и 1800–1900 К были обнаружены кальциевые ферриты [Чепуров и др., 2011], важное значение имеет идентификация структуры образующихся в эксперименте кальцийсодержащих оксидов. Согласно данным анализа методом микрофокусной рентгеновской дифрактометрии, структура оксидной фазы соответствует вюститу (Рис. 14 а). Во всех экспериментах кальциевый вюстит имеет однородный состав, который не зависит от расстояния до Fe⁰ капсулы.

Карбид железа образует зерна, вытянутые перпендикулярно фронту реакции при 6 ГПа (Рис. 13 с, d) или изометричные зерна в экспериментах при 16 ГПа (Рис. 13 f). Содержание железа в карбиде варьирует в пределах 89–91.5 вес. %, что в целом соответствует Fe₇C₃. Образование Fe₃C было отмечено только при 6 ГПа в эксперименте длительностью 360 мин (Таблица 3, N 1k1948). При этом в образце он располагается в непосредственном контакте с железной капсулой, в то время как Fe₇C₃ остается доминирующей фазой в реакционной зоне.

При 6 ГПа и 923 К не наблюдалось никаких изменений на границе карбоната с железом. Формирование реакционной зоны фиксируется, начиная с 1073 К, где ее толщина составляет 4±3 мкм (Таблица 3). Повышение температуры с 1173 до 1373 К при постоянной длительности нагрева 60 мин сопровождается увеличением Δx от 6 до 37 мкм (Таблица 3). С увеличением длительности опытов при 1373 К с 1 до 720 мин толщина реакционной зоны возрастает от 2 до 117 мкм (Таблица 3, Рис. 13). Рост реакционной зоны заметно замедляется с увеличением давления до 16 ГПа. Нагрев образца в течении 60 мин при 1173 К не приводит к видимым изменениям на границе раздела Са-карбонат-железо. С увеличением температуры до 1273 К толщина реакционной зоны составляет 20 мкм (Таблица 3). При 1473 К Δx растет от 7 до 61 мкм по мере увеличения выдержки от 1 до 360 мин (Таблица 3, Рис. 13).

№ образца.	Фаза	Fe	Ca	0	Mg	Сумма
1k1915	Cw	57.3	19.4	24.0	-	100.7
	Fe ₇ C ₃	89.3	0.2	0.6	-	90.1
	CaCO ₃	0.7	39.0	44.7	-	84.4
1k1923	Cw	59.1	15.9	24.6	-	99.5
	Fe ₇ C ₃	90.4	0.7	-	-	91.1
	CaCO ₃	-	38.0	44.7	-	82.7
1k1952	Cw	57.3	19.6	23.2	-	100.1
	Fe ₇ C ₃	91.3	-	-	-	91.3
	CaCO ₃	-	39.1	47.4	-	86.5
1k1962	Cw	55.6	19.4	25.0	-	100.0
	Fe ₇ C ₃	90.8	-	-	-	90.8
	CaCO ₃	-	38.3	41.3	-	79.6
1k1924	Cw	55.9	20.0	23.9	-	99.9
	Fe ₇ C ₃	90.5	-	-	-	90.5
	CaCO ₃	0.5	40.5	42.4	-	83.4
1k1961	Cw	57.1	14.9	27.6	-	99.6
	Fe ₇ C ₃	91.7	-	-	-	91.7
	CaCO ₃	-	39.3	46.8	-	86.1
1k1936	Cw	55.9	20.1	23.8	-	99.8
	Fe ₇ C ₃	90.6	-	-	-	90.6
	CaCO ₃	-	38.9	45.9	-	84.8
1k1935	Cw	54.7	20.0	24.8	-	99.6
	Fe ₇ C ₃	89.3	-	-	-	89.3
	CaCO ₃	0.4	41.3	45.6	-	87.4
1k1948	Cw	57.3	16.6	24.6	-	98.5
	Fe ₃ C	93.5	-	-	-	93.5
	Fe ₇ C ₃	90.4	-	-	-	90.4
	CaCO ₃	0.7	39.0	44.0	-	83.7
1k1963	Cw	55.9	20.2	24.5	-	100.6
	Fe ₇ C ₃	90.4	0.3	-	-	90.7
	CaCO ₃	-	38.0	40.4	-	78.4
T1918	Cw	55.2	19.4	25.1	-	99.7
	Fe ₇ C ₃	91.7	0.6	0.8	-	93.1
	CaCO ₃	-	39.7	48.2	-	87.9
T1868	Cw	54.7	20.6	25.2	-	100.5
	Fe ₃ C	92.4	0.6	-	-	93.0
	CaCO ₃	1.2	39.1	46.9	-	87.2

Таблица 4 Составы фаз, полученных в системе CaCO₃–Fe⁰ (вес. %)

№ образца.	Фаза	Fe	Ca	0	Mg	Сумма
5k2306	Cw	57.2	17.9	24.8	-	99.9
	Fe ₇ C ₃	88.8	1.6	-	-	90.4
	CaCO ₃	-	39.1	41.8	-	80.9
5k2313	Cw	56.1	19.1	24.3	-	99.5
	Fe ₇ C ₃	91.1	-	-	-	91.1
	CaCO ₃	-	40.0	8.0	-	88.0
5k2314	Cw	59.6	17.5	23.4	-	100.8
	Fe ₇ C ₃	89.6	-	-	-	89.6
	CaCO ₃	-	39.2	48	-	87.2
T1920	Cw	72.2	5.2	22.7	-	100.1
	Fe ₇ C ₃	91.5	0.8	0.4	-	92.7
	CaCO ₃	-	40.0	47.6	-	87.6
	CL	1.0	39.7	47.4	-	88.1
T1889	Cw	70.5	6.3	22.7	-	99.5
	ML	93.7	0.3	0.5	-	94.5
	CaCO ₃	0.5	40.2	47.6	-	88.3
	CL	0.8	38.9	46.9	-	86.6
T1876*	ML	92.6	0.5	0.3	-	93.4
	CL	5.2	36.0	47.3	-	88.5
T1870	Cmw	44.7	7.8	30.1	17.2	99.8
	ML	91.5	0.5	-	-	92.0
	CL	0.7	41.7	43.9	-	86.3
T1871	Cmw	43.7	10.4	28.1	17.1	99.3
	CL	0.4	40.2	46.3	0.1	87.0

Примечание: Параметры экспериментов приведены в Таблице 3. Химический состав, проанализированный методом ЭДС, представлен в вес. %. Содержание углерода может быть оценено из общей суммы анализа карбида. Условные обозначения: CaCO₃ – арагонит, Cw – кальциевый вюстит, Cmw – кальциевый магнезиовюстит, CL – карбонатный расплав, Gr – графит, ML – металлический расплав.

-

_

Эксперименты в капсулах из h-BN проводили при 6 ГПа в диапазоне температур 1473–1873 К (Таблица 3). В продуктах экспериментов установлены Са-вюстит, карбид (Fe₃C), графит, продукты закалки оксид-карбонатного и металл-углеродного расплавов. Периферические часть образцов сложена арагонитом (Рис. 15). В образце №Т1889 арагонит также встречается в «холодной» зоне капсулы (Рис. 15 f).

При 1473 К продукты опыта содержат кристаллы карбида Fe₇C₃ (Таблица 3, 4 № Т1920) (Рис. 15 а, b), а при 1673–1873 К – продукты закалки углеродсодержащего металлического расплава (Таблица 3 № Т1889, № Т1876; Рис. 15 с–f). Согласно данным ЭДС анализа, металлический расплав содержит 92.6–93.7 вес. % железа (Таблица 4 № Т1889, № Т1876). Са-вюстит более железистый по сравнению с полученным в экспериментах в железной капсуле и содержит 5–6 вес. % Са (Таблица 4). При 1873 К кристаллы оксида обнаружены не были. Карбонат-содержащий расплав (Рис. 15 f) установлен во всем исследованном интервале температур 1473–1873 К. Содержание Fe в расплаве достигает 0.8–1.0 вес. % при 1473–1673 К и 5.2 вес. % при 1873 К (Таблица 4).



Рис. 15. Изображение экспериментальных образцов в капсуле из нитрида бора в обратно-рассеянных электронах. CaCO₃ – арагонит, CW – (Ca,Fe)O, Gr – графит, ML – металлический расплав, CL – карбонатный расплав.

Эксперименты в капсулах из MgO проводили при давлении 6 ГПа и температурах 1673 и 1873 К (Таблица 3 Т1870, № Т1871). В опытах при 1673 К пост экспериментальные образцы содержат вюстит (Ca,Mg,Fe)O, графит, а также продукты закалки оксидкарбонатного и металл-углеродного расплавов (Рис. 16). При 1873 К металлический расплав отсутствует, что не согласуется с результатами, полученными в капсуле BN при идентичных *P*–*T* параметрах. Са-вюстит содержит заметные количества MgO до 17 вес. % (Таблица 4 № Т1870, № Т1871). Концентрация Са в оксиде увеличивается в эксперименте с более высокой температурой и достигает 10.4 вес. % (Таблица 4 № Т1871). Оксид-карбонатный расплав (CaO-CaCO₃) практически не содержит магния, а содержание Fe в нем не превышает 0.4–0.7 вес. % (Таблица 4). Проанализированный состав продуктов реакции не зависит от исходного соотношения Fe⁰/CaCO₃ в системе.



Рис. 16. Изображение экспериментальных образцов в капсуле из MgO в обратнорассеянных электронах. Cmw – (Ca,Mg,Fe)O, Gr – графит, ML – металлический расплав, CL – карбонатный расплав.

3.2. Система гидромагнезит–Fe⁰ при 6 и 16 ГПа

Систему гидромагнезит–Fe⁰ исследовали при давлениях 6 и 16 ГПа в диапазоне температур 923–1473 К. Параметры экспериментов и фазовый состав образцов приведены в таблице 5. Изображения в обратно-рассеянных электронах представлены на рисунках 17– 19. По текстурным особенностям и составу закалочных фаз все эксперименты можно разделить на три группы: 1) в диапазоне температур 923–1173 К (Рис. 17); 2) 1273 К и длительностью нагрева (t) 60 мин. и 1373 К (6ГПа), 1473 К (16 ГПа) при t < 1 мин (Рис. 18). 3) 1373 К, 1473 К при t>1 мин (Рис. 19). Для всех образцов из экспериментов 1 и 2 групп характерно наличие карбонатсодержащей центральной части и реакционной зоны вдоль границы с железной капсулой (Рис. 17, 18). В экспериментах группы 3 карбонат полностью замещен магнезиовюстом и графитом (Рис. 19).

$\mathbb{N}_{\mathbb{Q}}$	<i>Т</i> , К	Р,	<i>t</i> , мин	Наблюдаемые фазы	<i>∆х</i> (мкм)
образца		ГПа			
1k1951	923	6	60	Brc, Mws2, Mst, Fe ⁰	28 (4)
1k1940	1073	6	60	Brc, Mws2, Gr Mst, Fe ⁰	94 (6)
1k1947	1173	6	60	Brc, Mws2, Gr Mst, Fe ⁰	140 (10)
1k1952	1273	6	60	Mws1, Mws2, Fe ₇ C ₃ , Gr Mst, Fe ⁰	170 (14)
1k1955	1373	6	1	Brc, Mws1, Mws2, Gr Mst, Fe ⁰	33 (4)
1k1962	1373	6	15	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	
1k1915	1373	6	30	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	-
1k1923	1373	6	60	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	-
1k1936	1373	6	60	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	
1k1948	1373	6	360	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	
5k2320	1173	16	60	Mst, Brc, Mws2, Fe ⁰	18 (4)
5k2328	1273	16	60	Mst, Mws1, Mws2, Gr, Fe ⁰	58 (8)
5k2336	1373	16	60	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	120 (5)
5k2302	1473	16	1	Mst, Brc, Mws1, Mws2, Fe ₇ C ₃ , Fe ⁰	55 (7)
5k2306	1473	16	30	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	
5k2313	1473	16	60	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	
5k2314	1473	16	360	Mws, Fe ₇ C ₃ , Gr, Fe ⁰	

Таблица 5 Параметры и результаты экспериментов в системе гидромагнезит-Fe⁰

Примечание: Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа, ЭДС и рамановской спектроскопии. Δx - толщина реакционной зоны, измеренная с помощью изображений в обратно-рассеянных электронах. Условные обозначения: Mst - магнезит; Mst 1, Mst 2 – состав карбоната в центре и на периферии образца; Mws1, Mws2 - магнезиовюстит из центра и периферии образца; Brc - брусит; Gr – графит.



Рис. 17. Изображение в обратно-рассеянных электронах образцов из экспериментов при 923–1173 К (6ГПа). Представлены: (a, c) – реакционная зона из образцов №1k1951 (923 К) и №1k1947 (1173 К); (b) – центральная часть образца №1k1940 (1073 К). Условные обозначения: Mst – магнезит, Brc – брусит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.



Рис. 18. Изображение в обратно-рассеянных электронах образцов из экспериментов с длительностью нагрева <1 мин. (а) – №1k1955, 1373 K, 6ГПа; (b, c) – 5k2302, 1473 K, 16 ГПа. Условные обозначения: Mst – магнезит, Brc – брусит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит, Fe₇C₃ – карбид.



Рис. 19. Изображение в обратно-рассеянных электронах образцов из экспериментов при 1373 К, 1473 К с длительностью >1 мин. (a, c) – Фрагменты капсул из экспериментов №1k1962, №5k2314. (b, d) – Детальное изображение реакционной зоны из экспериментов №1k1962, 5k2314. Условные обозначения: Мws – магнезиовюстит, Gr – графит, Fe₇C₃ – карбид.

В экспериментах группы 1, в диапазоне температур 923–1173 К (6 ГПа, 16 ГПа), центральная часть образцов представлена агрегатом кристаллов магнезита и брусита (Рис. 17 b). На рамановских спектрах присутствуют ярко выраженные полосы магнезита с максимумами 213, 331, 738, 1094 см⁻¹ (Рис. 20 а). В диапазоне волновых чисел 2800–3800 см⁻¹ обнаружен пик с максимум 3650 см⁻¹, соответствующий О–Н колебаниям в брусите (Рис. 20 b).



Рис. 20. Рамановские спектры смеси брусита и магнезита, снятые в центральной части образца №1k1962 (923 K, 6 ГПа).

Брусит представлен игольчатыми кристаллами длинной 2–3 мкм, расположенными в интерстициях между зернами магнезита (Рис. 17 b). Магнезит образует удлиненные кристаллы с длиной до 10 мкм, а также ксеноморфные зерна (Рис. 17 b). Средняя концентрация железа в карбонате в образцах из опытов №1k1951 (6 ГПа, 923 К) и №5k2320 (16 ГПа, 1173 К), уменьшается от 16.4 вес. % в краевых частях до 2 вес. % в центре образца (Таблица 6). При повышении температуры, концентрация железа становится более однородной и в среднем достигает 6–9 вес. % (Таблица 6).

Реакционная зона на границе с железной капсулой наблюдается даже в самых низкотемпературных опытах при 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) (Рис. 17 а). В этих экспериментах образуется слой вюстита, состав которого соответствует чистому FeO с небольшими примесями MgO (Таблица 6, Mws 2). Максимальное содержание магния достигает от 0.5 до 1.2 вес. % (Таблица 6). Содержание магния в вюстите в опытах №1k1940 (6 ГПа, 1073 К) и №1k1947 (6 ГПа, 1173 К) в среднем достигает 2 – 4 вес. %.

При 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) в реакционной зоне не обнаружено кристаллических углеродсодержащих фаз (Рис. 17 а). С повышением температуры до 1073 К (Таблица 5, №1k1940) помимо вюстита образуется графит, который концентрируется вдоль реакционной зоны и в карбонатсодержащей центральной части (Рис. 17 с).

Во вторую группу выделены эксперименты: №1k1952, №5k2328 с T = 1273 К (6, 16 ГПа), t = 60 мин.; №1k1955 с T = 1373 К (6ГПа), t < 1 мин.; №5k2302 с T = 1473 К (16 ГПа), t < 1 мин. (Таблица 5). Центральная часть образцов из этих опытов преимущественно состоит из магнезита, магнезиовюстита и графита. Брусит сохраняется только в экспериментах с длительностью нагрева менее 1 минуты (Таблица 5, №1k1955, №5k2302) (Рис. 18). Концентрация железа в магнезите во всех образцах из второй группы составляет 6–10 вес. % (Таблица 6). Магнезиовюстит в центральной части образует изолированные вкрапления и встречается в срастаниях с графитом (Рис. 18 a, b). Он содержит 45–55 вес. % Fe и 16–23 вес. % Мg (Таблица 6).

Реакционная зона во всех образцах из экспериментов группы 2 состоит преимущественно из вюстита, содержащего 3–6 вес. % Mg и 70–74 вес. % Fe (Таблица 6). В образцах из опытов №5k2328 и 1k1955, как и в экспериментах группы 1 (№1k1940, №1k1947), со стороны карбоната в реакционной зоне присутствует графит. В отличие от этого, в экспериментах №1k1952 (Таблица 5, 6 ГПа, 1273 К) и №5k2302 (Таблица 5, 16 ГПа, 1473 К) вдоль границы со слоем вюстит+графит кристаллизуются округлые зерна карбида размером около 5 мкм (Рис. 18 с). Карбид содержит 90.6 и 86.2 вес. % железа (Таблица 6, №1k1952 и №5k2302) и соответствует Fe₇C₃.

В экспериментах 3 группы образцы состоят из трех зон, сменяющих друг друга по мере удаления от железной капсулы: (1) Mws, (2) Mws + Fe₇C₃ + графит и (3) Mws + графит (Рис. 19). Магнезиовюстит слагает около 80 % всего объема. Его состав зависит от расстояния до железа и длительности нагрева (Рис. 21). Концентрация железа в магнезиовюстите равномерно падает, достигая минимальных значений в центральной части образца (Рис. 21). Максимальная концентрация железа наблюдается на контакте с капсулой. В экспериментах длительностью менее 60 мин (Таблица 6, №1k1923, №1k1962, №5k2306) она в среднем достигает 70–73 вес. % (Таблица 6, Mws 2). В опытах с нагревом в течении 360 мин содержание Fe составляет 62.8 вес. % (Таблица 6, №1k1948) и 68.9 вес. % (Таблица 6, №5k2314).



Рис. 21. Концентрация железа в магнезиовюстите в зависимости от расстояния до железной капсулы. Линии подписаны номерами и соответствуют трендам в различных образцах. 1 – №1k1962, 1373K, 6 ГПа, 15 мин. 2 – №1k1948, 1373K, 6 ГПа, 360 мин. 3 – №5k2306, 1473K, 16 ГПа, 30 мин. 2 – №5k2314, 1473K, 6 ГПа, 360 мин.

Содержание железа в карбиде варьирует в пределах ~1 вес. %, составляя в среднем 91 вес. %, что соответствует Fe₇C₃ (Таблица 6). Кристаллы карбида концентрируются вблизи слоя магнезиовюстит–графит и полностью исчезают около железной капсулы (Рис. 19 b, d). По трещинам и внутри зерен карбида встречаются вкрапления магнезиовюстита до 10 мкм. Границы фаз неровные и не имеют кристаллографических очертаний. В некоторых случаях внутри субидиоморфных зерен магнезиовюстита встречаются включения карбида (Рис. 19 d).

№ образца.	Фаза	Fe	Mg	0	Сумма
1k1923	Mws 1	63.5 (1.5)	11.3 (1.0)	25.1 (0.5)	99.8
	Mws 2	73.7 (0.6)	3.2 (0.6)	23.5 (0.7)	100.4
	Fe ₇ C ₃	91.1 (0.5)	-	-	91.1
1k1951	Mst1	1.9 (0.1)	26.4 (0.2)	35.1(0.1)	63.4
	Mst 2	16.4 (0.2)	23.3 (1.3)	37.5 (0.5)	77.2
	Mws 2	77.0 (0.5)	1.2(0.6)	22.0 (0.5)	100.1
1k1940	Mst1	4.5 (1.5)	31.2 (3.0)	44.6 (1.8)	80.3
	Mst2	7.7 (1.0)	33.6(1.1)	48.4(2.0)	89.7
	Mws 2	72.7 (2.4)	3.2 (1.7)	24.3 (4.0)	100.2
1k1947	Mst	9.7 (0.2)	35.5 (0.1)	43.4 (1.5)	88.6
	Brc	9.2 (0.2)	39.5 (1.4)	51.0 (2.0)	99.73
	Mws 2	75.2 (2.2)	2.7 (1.8)	21.2 (0.9)	99.1
1k1952	Mst	6.6 (0.2)	33.8 (0.1)	42.4 (1.7)	82.8
	Mws 1	51.4 (1.9)	20.9 (1.3)	27.8 (0.1)	100.1
	Mws 2	73.8 (1.1)	3.1 (0.7)	22.4 (1.0)	99.4
	Fe ₇ C ₃	90.6 (1.2)	-	-	
1k1955	Mst	10.8 (1.7)	28.6 (1.7)	42.1 (3.9)	81.4
	Brc	6.5	32.2	53.7	93.1
	Mws 1	51.5 (2.5)	19.6 (2.0)	27.1 (0.2)	98.2
	Mws 2	73.6 (2.0)	2.2 (2.0)	23.3 (1.0)	99.0
1k1962	Mws 1	56.6 (1.1)	16.6 (0.4)	26.5 (1.9)	99.7
	Mws 2	73.2 (2.0)	3.8 (1.5)	22.7 (0.4)	91.2
	Fe ₇ C ₃	91.2 (1.3)	-	-	91.2
1k1948	Mws 1	54.2 (1.9)	18.1 (1.7)	26.5 (1.3)	99.8
	Mws 2	62.8 (1.2)	11.4 (1.0)	24.6 (0.4)	98.8
	Fe ₇ C ₃	89.9 (1.2)	-	-	89.9
5k2320	Mst2	16.8 (1.7)	26.3 (1.1)	41.4 (1.7)	84.3
	Brc	15.6	29.7	49.4	95.9
	Mws 2	76.8 (1.8)	0.5 (0.1)	21.1 (1.8)	98.4
5k2328	Mst	10.1 (1.0)	30.9 (0.1)	40.4 (1.5)	81.4
	Mws 1	55.6	16.6	27.7	99.9
	Mws 2	69.7 (0.1)	6.0 (0.1)	23.7 (0.7)	99.3
5k2336	Mws 1	64.5 (1.4)	11.0 (1.3)	24.5 (1.7)	100.0
	Mws 2	70.4 (4.1)	4.2 (0.5)	23.6 (0.9)	99.8
	Fe ₇ C ₃	89.5 (1.1)	-	-	89.5

Таблица 6. Составы фаз, полученных в системе гидромагнезит–Fe⁰ (вес. %)

№ образца.	Фаза	Fe	Mg	0	Сумма
5k2302	Mst	9.8 (2.7)	25.1 (1.8)	37.0 (5.0)	68.9
	Brc	9.8	32.6	47.9	90.9
	Mws 1	44.4 (1.8)	23.5 (4.6)	32.9 (6.2)	100.9
	Mws 2	72.8 (2.9)	3.2 (2.3)	23.5 (1.0)	99.4
	Fe ₇ C ₃	86.2 (1.5)	-	-	86.2
5k2306	Mws 1	69.7 (2.7)	6.6 (1.9)	25.3 (2.2)	101.7
	Mws 2	70.3	6.2	24.0	100.5
	Fe ₇ C ₃	90.9 (1.0)	-	-	90.9
5k2314	Mws 1	64.3 (0.8)	10.3 (0.5)	24.5 (0.1)	99.1
	Mws 2	68.9	7.1	23.7	99.7
	Fe ₇ C ₃	90.9 (0.4)	-	-	90.9

Примечание: Химический состав получен методом ЭДС и представлен в вес. %. Стандартное отклонение показано в скобочках. Условные обозначения: Mst – магнезит; Mst 1, Mst 2 – состав карбоната в центре и на периферии образца; Mws1, Mws2 – магнезиовюстит из центра и периферии образца; Brc – брусит; Gr – графит.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМЕ MgCO₃-Fe⁰ ПРИ 70-150 ГПа

Система MgCO₃–Fe⁰ исследовалась *in situ* в диапазоне давлений 70–150 ГПа при 800– 2600 К с использованием алмазной ячейки с лазерным нагревом. Физические и химические превращения фиксировались с помощью дифракционного анализа на станции синхротронного излучения. Примеры дебаеграмм приведены на рисунке 22.



Рис. 22. Примеры дебаеграмм, полученных (а) – до, (b) – во время и (c) – после нагрева. Условные обозначения: Mst – магнезит; MstII – высокобарический магнезит (*C*2/*m*); B1, rB1 – кубический и тригональный вюстит; Fp– ферропериклаз; С – карбид.

В таблице 7 представлены условия экспериментов и результаты рентгенофазового анализа. Давление в экспериментах измерялось по изменению объема ε -Fe⁰, рассчитанному по 3–4 пикам (100), (011), (002), (012), с помощью уравнения состояния железа по [Dewaele et al., 2006]. Поскольку при 116–150 ГПа были представлены лишь два пика, соответствующие (100) и (002), параметры элементарной ячейки оценивались путем сравнения экспериментальной рентгенограммы с расчетным положением пиков для структуры ε -Fe⁰.

Таблица 7 Параметры и результаты экспериментов в системе MgCO₃–Fe⁰ при 70– 150 ГПа

	P(Fe), t,								
N⁰	Т, К	ГПа	МИН	Наблюдаемые фазы					
Эксперимент 1. Первый ишкл нагрева									
P2-002	P2-002 300 54.6 - Fe-hcp, MgCO ₃								
P3-heating-001	300	70.8	-	Fe-hcp, MgCO ₃					
P3-heating-002	1800 (200)	77.5	3	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃					
P3-heating-003	2000(200)	80.1	6	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃					
P3-heating-008	2330 (80)	81.5	12	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P3-heating-014	2100 (50)	79.2	17	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P3-heating-015	2200 (90)	79.1	18	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P3-quench-001	300	71.4	-	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-rB1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P1	300	1атм	-	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.5} Fe _{0.5})O, Fe ₇ C ₃ ,					
Эксперимент 1, Второй цикл нагрева									
P4-001	300	74	-	Fe-hcp, MgCO ₃					
P5-001	300	86.3	-	Fe-hcp , MgCO ₃					
P5-heating-002	1500 (300)	93.9	1	Fe-hcp, MgCO ₃					
P5-heating-003	2200 (300)	97.5	2	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P5-heating-005	2300 (150)	98.2	4	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P5-heating-013	2400 (50)	101.4	15	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII					
P5-2dscan-071	300	88.8	-	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-rB1,(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , MstII, Dia					
P2	300	1 атм	-	Fe-hcp, MgCO ₃ , FeO-B1,(Mg _{0.5} Fe _{0.5})O, Fe ₇ C ₃					
		Экспе	римент	1 2, Первый цикл нагрева					
P2-004	300	81.7	-	Fe-hcp, MgCO ₃					
P2-008	300	100.0	-	Fe-hcp, MgCO ₃					
Heat1-001	300	106.0	-	Fe-hcp					
Heat1-002	1300 (150)	116.9	1	Fe-hcp					
Heat1-004	2100 (100)	123.3	3	Fe-hcp, FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃					
Heat1-005	2010 (40)	122.7	4	Fe-hcp, FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃					
Heat1-009	300	113.2	-	Fe-hcp, FeO-rB1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃					

	<i>T V</i>	P(Fe),	t,				
N⁰	Т, К	ГПа	МИН	Наблюдаемые фазы			
Heat1-016	1100 (150)	123.1	15	Fe-hcp, FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat1-018	2000 (50)	129.4	16	Fe-hcp, FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat1-019	1500 (100)	129.0	17	Fe-hcp, FeO-B1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat1-020	850 (150)	126.4	18	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-rB1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat1-021	1130 (30)	126.2	20	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-rB1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Quench 1-001	300	118.8	-	Fe-hcp, FeO-rB1, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Эксперимент 2, Второй цикл нагрев							
Heat2-001	300	128.2	-	Fe-hcp			
Heat2-002	1200 (60)	137.8	1	Fe-hcp			
Heat2-003	1500 (30)	141.1	2	Fe-hcp			
Heat2-004	2600 (300)	148.8	4	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat2-006	2250 (230)	146.9	5	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat2-007	2500 (90)	148.1	6	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃			
Heat2-008	2350 (90)	146.7	8	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , Dia			
Heat2-014	2400 (100)	147.0	10	Fe-hcp, FeO-B1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , Dia			
Heat2-2dscan- 031	300	136.8	-	Fe-hcp, FeO-rB1, FeO-B8, (Mg _{0.6} Fe _{0.4})O, Fe ₇ C ₃ , Dia			

Примечание: Фазовый состав определялся при анализе рентгенограмм. В первом столбце приведены номера отобранных рентгенограмм. Условные обозначения: ε-Fe⁰ и α-Fe⁰ - полиморфные модификации железа; Mst - магнезит; MstII - высокобарический магнезит (*C*2/*m*); FeO-вюстит: B1 – кубический, B8 – со структурой типа NiAs, rB1 – тригональный; (Mg,Fe)O (Fp) – ферропериклаз; Fe₇C₃ (C) – карбид; Dia – алмаз.

Рентгенограммы, полученные до нагрева при давлениях до 100 ГПа, содержат пики магнезита и ε -Fe⁰ (Рис. 23 a, d). Параметры элементарной ячейки магнезита рассчитывались с использованием от 3 до 5 дифракционных линий, индексы (*hkl*) которых соответствуют (104), (006), (113), (116), (018), и (122). В силу девиаторных напряжений, накапливающихся в процессе компрессии образца, наблюдается уширение пиков магнезита. Это затрудняет расчет параметров ячейки, поскольку может повлиять на точность определения межплоскостных расстояний (*d*). Поэтому, для определения позиции пика использовалась функция Фойгта в программном пакете Fityk [Wojdyr, 2010]. Рассчитанные объемы MgCO₃, и их зависимость от давления (Рис. 24 а) хорошо согласуются с литературными данными [Fiquet et al., 2002]. В наших экспериментах MgCO₃ со структурой типа кальцита встречается до 100 ГПа при комнатной температуре (Таблица 7, № P2-008). Дальнейшее увеличения давления приводит к исчезновению пиков магнезита. Дифракционные спектры выше 100 ГПа при 300 К содержат только пики ε -Fe⁰ (Таблица 7, № Heat1-001).

На рентгенограммах, снятых при комнатной температуре, не наблюдается признаков реакционного взаимодействия между MgCO₃ и Fe⁰, поскольку рентгенофазовый анализ позволяет выявить только присутствие первоначальных реагентов (Рис. 23 a, d). Заметные изменения наблюдаются лишь после 2–3 минут нагрева при температуре выше 1500 K с появлением новых дифракционных линий (Рис. 23 b, e; Рис. 25 a, d), которые напрямую указывает на образование новых фаз. Относительная интенсивность новых пиков увеличивается со временем в процессе нагрева при постоянном давлении (Рис. 25 b, e), в то время как пики магнезита и железа существенно уменьшаются.

Новые фазы были идентифицированы в процессе сравнения с известными соединениями в системе Mg–Fe–O–C с помощью известных уравнений состояния. Согласно полученным результатам, в реакции MgCO₃–Fe⁰ при 70–150 ГПа образуются вюстит FeO, ферропериклаз (Mg,Fe)O и карбид Fe₇C₃. Данные фазы были обнаружены как в процессе нагрева (Puc. 23 b, ePuc. 25 a – d), так и после закалки (Puc. 23 c, f; Puc. 25 c, f).



Рис. 23. Рентгенограммы, полученные при 71–101 ГПа. а, d – до нагрева; b, е – во время нагрева; c, f – после закалки. B1, rB1 – кубический и тригональный вюстит; (Fp) – ферропериклаз; С – карбид Fe₇C₃; Mst – магнезит; MstII – высокобарический магнезит (*C*2/*m*).



Рис. 24. P-V-T данные при 1500–2500 К (НТ) и после закалки (300 К) для наблюдаемых фаз: а – магнезит (Mst); b – Fe₇C₃, c – FeO (rB1 и B1) и d – (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O. На каждом графике для сравнения представлены литературные данные [Fei et al., 2007; Fiquet et al., 2002; Fischer et al., 2011a; Mao et al., 2011; Nakajima et al., 2011; Ono et al., 2007b]


Рис. 25. Рентгенограммы, полученные при 119–150 ГПа. a, b, d, e –во время нагрева; c, f – после закалки. На рисунке b – rB1 1130 К. d и e – после 4 и 10 мин нагрева соответственно. B1, rB1, B8 – полиморфные модификации вюстита: кубическая, тригональная и гексагональная (тип NiAs); (Fp) – ферропериклаз; C – карбид Fe₇C₃; Dia – алмаз; Mst – магнезит.

Пики карбида (Fe₇C₃) были проиндексированы на основании гексагональной структуры с пространственной группой $P6_{3}mc$ [Herbstein, Snyman, 1964]. Расчет параметров элементарной ячейки Fe₇C₃ проводился лишь в случае наличия 4 пиков, не совпадающих с позициями пиков для других соединений. Изменения объема элементарной ячейки Fe₇C₃ с давлением (Puc. 24 b) может быть описано с помощью уравнения состояния полученного в работе [Nakajima et al., 2011].

Среди продуктов реакции $MgCO_3$ – Fe^0 наблюдается образование двух оксидов с разным составом и значительно отличающимися параметрами элементарной ячейки. Один из них был идентифицирован как вюстит (FeO). В исследуемом диапазоне *P*–*T* условий были обнаружены три различные полиморфные модификации FeO. Кубическая полиморфная модификация со структурой типа NaCl (B1) была получена в диапазоне

температур 1100–2600 К во всем интервале экспериментальных давлений. Фаза с тригональной ячейкой (rB1) наблюдалась ниже 1100 К вплоть до 137 ГПа (Рис. 23 с, f; Рис. 25с, f). Рентгенограммы, полученные при 850–1130 К и 126 ГПа (Таблица 7, № Heat1-020, № Heat1-021) содержат как пики rB1, так и пики B1 (Рис. 25 b). При комнатной температуре FeO представлен лишь тригональной разновидностью. Несколько пиков модификации FeO со структурой типа NiAs (B8) были обнаружены при 146–150 ГПа в процессе нагрева совместно с B1 (Рис. 25 d, e), и после закалки с rB1 при 137 ГПа (Таблица 7, № Heat2-2dscan-031). Неравновесная ассоциация нескольких полиморфных модификаций FeO, была также обнаружена и в ранее опубликованных работах [Fischer et al., 2011a, b; Wicks et al., 2015], авторы которых интерпретировали это медленной кинетикой фазовых переходов.

Параметры элементарной ячейки фазы B1 были рассчитаны по положению трех пиков с индексами hkl - (111), (200) и (220). Полученные объемы кубического вюстита согласуются с литературными данными [Fischer et al., 2011a; Wicks et al., 2015] (Рис. 24 с). Изменение объема с давлением может быть описано с помощью уравнения состояния Бёрча–Мурнагана третьего порядка для металлического B1 с параметрами: K_0 =151 ГПа; K_0 '=3.5; V_0 =12.195 Å³ [Fischer et al., 2011а].

Тригональная фаза была идентифицирована на основании присутствия на рентгенограммах 3–4 пиков со следующими индексами *hkl*: (003), (101), (104), (110). Полученная нами зависимость *V* от *P* (Puc. 24 c) согласуется с литературными данными [Ono et al., 2007b]. Изменение угла наклона кривой *P–V* связанное с резким уменьшением объема элементарной ячейки наблюдается при 100 ГПа. Предположительно, это связано с уменьшением длины оси *c* на 2.5% при 70–90 ГПа, которое вызвано спиновым переходом в FeO [Ono et al., 2007b]. Зависимость объема rB1 от давления может быть описано с помощью двух уравнений состояния с параметрами $K_0 = 168$ ГПа; $K_0'=4$; $V_0=59.56$ Å³ до 85 ГПа и $K_0 = 355$ ГПа; $K_0'=4$; $V_0=44.14$ Å³ при более высоких давлениях [Ono et al., 2007b].

Определение фазы В8 в силу малого количества пиков на рентгенограммах проводилось следующим образом. Используя известное уравнение состояния [Fischer et al., 2011b], рассчитывались параметры элементарной ячейки при заданных *P*–*T* условиях. Теоретическое положение пиков для нормальной структуры FeO – В8 было получено с использованием программы Powder cell [Kraus, Nolze, 1996]. Затем, рассчитанные значения межплоскостных расстояний сравнивались с экспериментально полученными рентгенограммами. Были обнаружены только два неперекрывающихся пика B8 из следующих: (002), (100), или (101).

На всех экспериментальных рентгенограммах наблюдалось присутствие трех пиков, которые можно было проиндексировать в рамках кубической структуры типа NaCl, однако

отличающихся от пиков для FeO – B1 большими значениями 2 Θ (Рис. 23, 28). Данная фаза была идентифицирована как оксид с высоким содержанием магния, поскольку объем ее элементарной ячейки оказался меньше объема FeO. Сравнение параметров элементарной ячейки оксида с известными экспериментальными данными по ферропериклазу с разным содержанием железа [Fei et al., 2007; Jacobsen et al., 2008; Mao et al., 2011] (Рис. 24 d) показывает, что данная фаза имеет состав, соответствующий Mg_{0.6}Fe_{0.4}O. На кривой *P*–*V*, построенной на основании наших данных для Mg_{0.6}Fe_{0.4}O, из-за характерного спинового перехода наблюдается изменение наклона при давлениях выше 100 ГПа, вызванное резким уменьшением объема. Согласно литературным данным, изменение спинового состояния ионов железа в ферропериклазе происходит в диапазоне давлений 60–70 ГПа при комнатной температуре [Badro et al., 2003; Komabayashi et al., 2010], и 90 ГПа при температуре 2300 K [Lin et al., 2007; Mao et al., 2011].

Образование алмаза в реакции Mg-карбонат-железа наблюдалось при 147 ГПа в процессе нагрева. Его пик сохранялся на рентгенограмме, снятой после закалки при 137 ГПа (Рис. 25 е, f). При более низких давлениях обнаружить алмаз по рентгенограмме затруднительно. В первую очередь, это связано с тем, что в наблюдаемой области 2Ө в диапазоне давлений 70–150 ГПа может проявиться только один пик соответствующий направлению (111). Используя уравнение состояния [Dorogokupets et al., 2012] можно рассчитать его положение при различных давлениях. При 70–110 ГПа он расположен вблизи интенсивного пика оксида железа. На рентгенограммах полученных в этом диапазоне давлений после закалки пик (102) фазы гВ1 более широкий и имеет относительно более высокую интенсивность, чем можно было бы ожидать. Более того, детальное исследование дебаеграмм позволяет выявить прерывное кольцо, состоящее из отдельных точек, вблизи пика гВ1 (102) (Рис. 22). Это указывает на образование алмаза после закалки.

Пики, которые не относятся к продуктам реакции, или первоначальным реагентам, появляются на рентгенограммах при давлении выше 80–90 ГПа при нагреве до 2200–2300 К (Таблица 7, № РЗ-heating-008, № Р5-heating-003). Определение фазы в данном случае затруднено в силу ограниченного количества пиков, и возможных пересечений с дифракционными ЛИНИЯМИ продуктов реакции. Однако, сравнение с ранее опубликованными данными по полиморфным модификациям магнезиального карбоната [Boulard et al., 2011, 2012, 2015] позволяет соотнести полученную фазу с высокобарическим магнезитом (Mst-II). Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, Mst-II имеет моноклинную сингонию с пространственной группой C2/m [Oganov et al., 2008, 2013]. Пики на рентгенограммах в диапазоне давлений 79–100 ГПа (Рис. 23) соответствуют Mst-II с параметрами элементарной ячейки, полученными в работах [Boulard et al., 2011,

2012, 2015]. Mst-II был обнаружен и после закалки при комнатной температуре (Рис. 23 с, е; Рис. 25 с, е).

При более высоких давлениях 137–150 ГПа фаза Mst-II не обнаружена. На рентгенограммах присутствует только один пик с 2 Θ 7.68° (*d* 2.31 Å), который не описывается известными продуктами реакции и ε -Fe⁰ (Puc. 25). Сравнение со структурой MgCO₃ с пространственной группой *P*2₁, которая согласно расчётам, стабильна выше 138 ГПа [Oganov et al., 2008] не позволило идентифицировать оставшийся пик. Можно лишь предположить, что он соответсвует карбонату.

После эксперимента образцы были извлечены из алмазной ячейки. Были сняты рентгенограммы при атмосферном давлении и комнатной температуре (Таблица 7, № Р1). Качественный рентгенофазовый анализ указывает на присутствие α -Fe⁰, магнезита, двух оксидов и Fe₇C₃ (Puc. 26). Поскольку пики, находящиеся на 2 Θ 1.507°, 1.290°, 1.232°, и соответствующие отражениям кубической структуры Mg–Fe оксида (220), (311), (222), заметно ассиметричны, а пик, соответствующий (200), расщеплен, можно сделать вывод, что в образце присутствует два оксида с одинаковой структурой, но различными параметрами элементарной ячейки. Согласно расчетам, данные оксиды соответствуют FeO и Mg_{0.5}Fe_{0.5}O, с параметрами *а* равными 4.27 Å и 4.29 Å соответственно. Только один пик карбида (123) был обнаружен на 2 Θ = 2.32°, в то время как остальные пики перекрываются с интенсивными пиками железа и оксидов. Mst-II не сохраняется в извлеченных образцах.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 27) подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Среди закалочных фаз были обнаружены ферропериклаз, вюстит, алмаз, и карбид, а также остатки непрореагировавшего карбоната магния и Fe⁰.



Рис. 26. Рентгенограмма, снятая после извлечения образца (Таблица 7, № Р1). Числами показаны индексы *hkl* для кубического оксида. Позиции пиков представлены в виде вертикальных черточек снизу. В1, – кубический вюстит; (Fp) – ферропериклаз; С – карбид Fe₇C₃; Mst – магнезит.



Рис. 27. Результаты качественного анализа методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов, полученных в экспериментах при 115–127 ГПа. Наблюдаемые фазы: магнезит (Mst); вюстит (FeO), ферропериклаз (Fp); карбид Fe₇C₃; алмаз (Dia).

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБОНАТ–Fe⁰ ПРИ МАНТИЙНЫХ *P−T* ПАРАМЕТРАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

5.1. Восстановления карбоната кальция и магнезита в присутствии Fe⁰

Для исследования влияния состава карбоната на его окислительно-восстановительное взаимодействие с металлическим железом проведена серия экспериментов в системах CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ при 6 ГПа и $T \le 1873$ K.

Реакционное взаимодействии MgCO₃–Fe⁰ при 1273–1473 К приводит к образованию магнезиовюстита, карбида (Fe₃C) и графита (Рис. 9, 28).

$$MgCO_3 (Mst) + Fe^0 \rightarrow (Fe_{0.7}Mg_{0.3})O (Mws) + Fe_3C + C^0 (Gr)$$
 (23)

Реакция (23) в экспериментах с железной капсулой сопровождается образованием реакционной зоны с четко выраженной зональностью (Рис. 9). Слой Fe₃C–магнезиовюстит образуется со стороны металла и отделен от карбоната ассоциацией магнезиовюстит– графит. Карбид Fe₃C при этом образуется в условиях избытка железа.



Рис. 28. Схема реакционных взаимодействий в системе MgCO₃-Fe⁰. Условные обозначения: Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.

1673–1873 K В экспериментах при помимо фаз, наблюдавшихся в низкотемпературных опытах, образуется железомагнезиальный карбонат-содержащий расплав и углеродсодержащий металлический расплав (Рис. 11, 12). Соотношение Mg/(Mg+Fe) в карбонат-содержащем расплаве составляет 0.6 (Таблица 2). Согласно данным [Shatskiy et al., 2015], чистый карбонатный расплав с таким Mg# (Mg_{0.6}Fe_{0.4})CO₃, образуется на 400 К выше, чем в наших экспериментах (1673 К). Данное различие может быть связано с образованием оксидного компонента, (Mg,Fe)O, при восстановлении магнезита металлическим железом. Согласно работе [Huang, Wyllie, 1976], система MgCO₃-MgO имеет диаграмму эвтектического типа. Следовательно, присутствие оксидного компонента должно понижать температуру плавления карбонатной системы и сопровождаться образованием оксид-карбонатного расплава.

Повышение температуры опытов до 1873 К, либо увеличение их длительности от 20 до 180 мин при 1673 К сопровождается полным исчезновением Fe₃C и образованием углеродсодержащего металлического расплава (Рис. 11), что согласуется с эвтектикой Fe–Fe₃C [Strong, Chrenko, 1971].

В ряде опытов при 1873 К карбонатный и углеродсодержащий металлический расплавы полностью замещаются магнезиовюститом и графитом (Рис. 12). Таким образом, процесс взаимодействия MgCO₃ с Fe⁰ в диапазоне температур 1673–1873 К может быть представлен в виде следующей схемы:

$$MgCO_{3} (Mst) + Fe^{0} \rightarrow [(Mg,Fe)CO_{3} - (Fe,Mg)O] (CL) + [Fe-C] (ML)$$
$$\rightarrow (Fe_{0.5}Mg_{0.5})O (Mws) + C^{0}(Gr)$$
(24)

Реакция CaCO₃ с Fe⁰ при 1073–1473 К происходит с образованием кальциевого вюстита и карбида Fe₇C₃ (Puc. 29):

$$CaCO_3 + Fe^0 \rightarrow Fe_7C_3 + Ca_{0.33}Fe_{0.67}O(Cw)$$
 (25)

Са-вюстит, полученный в реакции (25), имеет стехиометрию Ca_{0.33}Fe_{0.67}O. (Таблица 4). Содержание кальция в оксиде соответствует максимальной растворимости CaO (33.3 мол. % CaO) в вюстите при атмосферном давлении [Wu et al., 1993].

В отличии от реакции MgCO₃ с Fe⁰, при взаимодействии CaCO₃ с Fe⁰ в субсолидусной области наблюдается карбид Fe₇C₃. Слой Ca-вюстита и Fe₇C₃ находится в непосредственном контакте с арагонитом и отделен от металлического железа слоем вюстита (Рис. 29). В данном случае карбид образуется со стороны источника углерода (карбоната), т.е. в условиях избытка углерода. Это согласуется с фазовой T-X диаграммой Fe–C при 5–6 ГПа, на которой в железо-насыщенной области устойчива ассоциация

 Fe^0+Fe_3C , а в углерод насыщенной части стабильна ассоциация Fe_7C_3+ графит [Fei, Brosh, 2014; Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009; Tsuzuki et al., 1984].



Рис. 29. Схема реакционных взаимодействий в системе CaCO₃–Fe⁰. Cw – кальциевый вюстит.

В большинстве экспериментов при 1473–1873 К взаимодействие CaCO₃ и Fe⁰ сопровождается образованием Ca-вюстита, графита, кальциевого карбонат-содержащего (CL) расплава, и углеродсодержащего металлического (ML) расплава (Таблица 4, Рис. 15). ML расплав, так же как и в системе MgCO₃ – Fe⁰, образуется при 1673 К (Таблица 3, 4 № T1889; Рис. 15 a, b). Кальциевый карбонатсодержащий расплав появляется в наших экспериментах при 1473 К (Таблица 3), что на 500 К ниже температуры плавления CaCO₃ при 6–7 ГПа [Shatskiy et al., 2014; Suito et al., 2001; Пальянов и др., 1998; Хохряков, Пальянов, 2000]. Отметим, что в наших экспериментах частичное восстановление CaCO₃ должно сопровождаться образованием CaO. Известно, что при высоком давлении система CaO–CaCO₃ и меет эвтектический тип диаграммы. При этом разница в температурах плавления CaCO₃ с образованием CaO могло сопровождаться генерацией кальциевого оксид-карбонатного расплава (CaO–CaCO₃) при температурах заметно ниже плавления CaCO₃.

С повышением температуры до 1873 К исчезает кристаллический Са-вюстит (Таблица 3 №Т1876), при этом, валовый состав кальциевого карбонат-содержащего расплава отличается от опытов при 1473–1673 К большим содержанием железа (5.2 вес. %)

(Таблица 4 №Т1876). Это может отражать увеличение растворимости кальциевого вюстита в оксид-карбонатном расплаве с ростом температуры. Процессы наблюдаемый при 1473– 1673 К и 1873 К можно записать в виде следующей схемы взаимодействия:

$$CaCO_{3} + Fe^{0} \rightarrow [CaCO_{3}-CaO-FeO] (CL) \pm Ca_{0.33}Fe_{0.67}O (Cw) + C (Gr) + [Fe-C] (ML)$$
(26)

В экспериментах в капсулах из MgO при 1673 К наблюдается кальциевый магнезиовюстит (Fe_{0.4}Mg_{0.4}Ca_{0.2})O, кальциевый карбонат-содержащий расплав, содержащий до 0.4 вес. % Fe, углеродсодержащий металлический расплав (Fe 91.5 вес. %) и графит (Таблица 3, 4 № Т1870; Рис. 26 с, d). С повышением температуры до 1873 К металлический расплав не обнаружен (Таблица 3, 4 № Т1871; Рис. 16 а, b). Принципиальных различий в результатах экспериментов в капсулах из BN и MgO не выявлено.

Влияние воды на окислительно-восстановительное взаимодействие в системах карбонат-железо исследовали на примере системы гидромагнезит-Fe⁰ при давлениях 6 и 16 ГПа в диапазоне температур 923–1473 К. При данных *P*–*T* параметрах гидромагнезит неустойчив и разлагается с образованием магнезита, водного флюида, брусита или оксида магния:

$$Mg_{5}(CO_{3})_{4}(OH)_{2} \cdot 4 H_{2}O (h-Mst) = 4 MgCO_{3} (Mst) + Mg(OH)_{2} (Brc) + 4 H_{2}O (F)$$
(27)

Реакция (27) реализуется до 1173 К при 6 ГПа и до 1273 К при 16 ГПа. Дальнейшее повышение температуры до 1273 К при 6 ГПа и до 1373 К при 16 ГПа приводит к разложению брусита, одновременно с этим в продуктах закалки фиксируется магнезиовюстит. Система Mg(OH)₂–C была ранее изучена в экспериментах при 2–75 ГПа [Fei, Mao, 1993; Fukui et al., 2005; Okada et al., 2002]. Согласно этим данным, брусит разлагается с образованием MgO-содержащего водного флюида и периклаза при 6 ГПа и 1423 К [Fukui et al., 2005; Johnson,Walker, 1993; Okada et al., 2002]. Наблюдаемая нами температура разложения брусита на 150 К ниже, чем в системе Mg(OH)₂–C при 6 ГПа [Okada et al., 2002].

Реакционная зона на контакте железной капсулы и продуктов разложения гидромагнезита, зафиксирована во всех экспериментах. При 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) после выдержки 60 мин она представлена монофазным слоем вюстита (Рис. 30 а). Образование FeO могло происходить при взаимодействии железа с водой. Данная реакция была установлена ранее при 6 ГПа и 1000 К в работе [Ohtani et al., 2005], в которой было предложено следующее уравнение реакции:

$$Fe^{0} + H_{2}O(F) = FeO(Ws) + H_{2}(F).$$
 (28)

С повышением температуры до 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа в реакционной зоне появляется ассоциация графита и магнезиовюстита (Рис. 18 с). Графит отделен от железной капсулы слоем (Fe,Mg)O, образующимся в результате реакции (28). Предполагаем, что образование графита в ассоциации с магнезиовюститом происходит при взаимодействии восстановленного водородсодержащего флюида с MgCO₃ (Рис. 30 b) согласно реакции:

$$MgCO_3 (Mst) + H_2 (F) \rightarrow H_2O (F) + MgO (Mws) + C (Gr \ \text{i} F)$$
(29)

При 1273 К (6 ГПа), 1373 К (16 ГПа) реакционная зона состоит из трех слоев: мономинеральный слой (Fe,Mg)O, примыкающий к железу; слой магнезиовюстит+Fe₇C₃+графит в центральной часть реакционной зоны; и слой магнезиовюстит+графит со стороны карбоната (Рис. 30 с). Образование карбида Fe₇C₃ в водосодержащей системе говорит о его кристаллизации в условиях, насыщенных по углероду, что не характерно для безводной системы, и может быть объяснено высокой подвижностью углерода в водосодержащей флюидной фазе.

На основании данных экспериментов можно предложить следующую схему окислительно-восстановительного взаимодействия в системе гидромагнезит–Fe⁰: 1) реакция металлического железа с водой с образованием водорода и слоя вюстита; 2) транспорт водорода и железа в составе водного флюида к карбонату и реакция MgCO₃ с H₂ образованием графита; 3) образование с слоя магнезиовюстита И слоя магнезиовюстит+Fe₇C₃+графит в результате встречного транспорта компонентов через водный флюид: C, O и Mg со стороны карбоната и H и Fe со стороны металлического железа.



Рис. 30. Схема реакционных взаимодействий в системе гидромагнезит–Fe⁰. а – при 923 К–1173 К b – 1073 К–1273 К. с – 1273–1473 К. Условные обозначения: H₂O F – водный флюид; H₂ (в H₂O F) – восстановленный водный флюид, содержащий H₂; C^{*} (в H₂O F) – водный флюид, с растворенным в нем углеродов. Мws – магнезиовюстит. Оранжевая линия – первоначальная граница раздела Fe⁰ и гидромагнезита.

5.3. Влияние давления на стабильность карбонатов в присутствии Fe⁰.

5.3.1. Реакции карбонат-железо при Р-Т параметрах верхней мантии и переходного слоя

Для того чтобы проиллюстрировать влияние давления на реакционные взаимодействия карбонат– Fe^0 в дополнение к экспериментам при 6 ГПа проведена серия экспериментов при 16 ГПа и 1173–1473 К в системах CaCO₃– Fe^0 и гидромагнезит– Fe^0 . В настоящей главе мы также сопоставили результаты наших экспериментов с данными предшествующих работ при 3–25 ГПа [Gao, et al., 2016; Litasov, et al., 2010; Palyanov, et al., 2013; Чепуров и др., 2011].

Схема реакционного взаимодействия в экспериментах при 16 ГПа в системе гидромагнезит– Fe^0 аналогична установленной при 6 ГПа (Рис. 30). При 1173 К в реакционной зоне наблюдается вюстит, образующийся в результате взаимодействия металлического железа с водой. С 1273 К в реакционной зоне появляется графит и магнезиовюстит в результате взаимодействия магнезита с восстановленным водородсодержащим флюидом. Данные реакции при 16 ГПа реализуются при температурах на 200 К выше чем при 6 ГПа. Образование карбида Fe₇C₃ в ассоциации с графитом и магнезиовюститом происходит при 1373 К (Рис. 22 d–f), что на 100 К выше чем при 6 ГПа.

Система CaCO₃–Fe⁰ изучена при 5.5 ГПа и 1573–1673 К с использованием Pt–капсул А.И. Чепуровым с коллегами [Чепуров и др., 2011]. В полученных закалочных образцах методом рентгенофазового анализа были установлены ферриты кальция (CaFeO₂, CaFeO₃, CaFe₄O₇) и арагонит [Чепуров и др., 2011]. Fe⁰ зафиксирован не был, что говорит о его полном замещении. Ни в одном из образцов не обнаружено карбидов или графита/алмаза. Авторы [Чепуров и др., 2011] предполагают, что реакционное взаимодействие происходит с образованием CO или CO₂. Отсутствие восстановленных форм углерода позволяет оценить фугитивность кислорода в системе на уровне буфера CCO.

В наших экспериментах при близких давлениях (6 ГПа) в экспериментальной капсуле существует градиент окислительно-восстановительных условий от fO_2 близких к значениям для буфера железо-вюстит в реакционной зоне до ССО в центральной части, состоящей из арагонита. В реакционной зоне установлен карбид и кальциевый вюстит, а не ферриты кальция, которые были зафиксированны в работе [Чепуров и др., 2011]. Известные экспериментальные данные по фазовой диаграмме CaO–FeO–Fe₂O₃ при давлении 1 атм, показывают, что образование ферритов происходит при высоком парциальном давлении кислорода в окисленных условиях [Phillips, et al., 1958.] В то же время, в восстановительных

условиях, в присутствии металлического железа образуется твердый раствор CaO–FeO [Allen, et al., 1955; Schurmann, et al., 1973]. Таким образом, различия между нашими данными и результатами работы [Чепуров и др., 2011] можно объяснить разными окислительно-восстановительнми условиями в экспериментах.

Согласно полученным нами экспериментальным данным при 16 ГПа, реакционное взаимодействие в системе $CaCO_3$ – Fe^0 сопровождаются образованием реакционной зоны, состоящей из Ca–вюстита и карбида Fe₇C₃, и может быть описано с помощью реакции (25). Ca–вюстит, так же как и при 6 ГПа, соответствует Ca_{0.33}Fe_{0.67}O. На основании этого можно заключить, что в диапазоне давлений 6–16 ГПа характер реакционного взаимодействия арагонита и металлического железа остается неизменным.

Реакционные взаимодействия в системе $MgCO_3$ – Fe^0 исследовали *in situ* методом рентгеновской дифракции при 16 ГПа и 700–1273 К в работе [Litasov et al., 2010]. На полученных при 1173–1273 К рентгенограммах (Рис. 31), помимо магнезита и железа, были идентифицированы пики карбида Fe₃C и магнезиовюстита. При более высоких давлениях 25 ГПа и температурах 1500–1800 К систему $MgCO_3$ – Fe^0 исследовали в алмазной ячейке с лазерным нагревом [Gao et al., 2016]. Образцы анализировали методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Согласно полученным результатам [Gao et al., 2016], в ходе реакции $MgCO_3$ – Fe^0 кристаллизуется алмаз, ферропериклаз и карбид железа. Таким образом, отличительной особенностью эксперимента при 25 ГПа по сравнению с опытами при 6 и 16 ГПа является кристаллизация алмаза [Gao et al., 2016].



Рис. 31.Рентгенограммы, снятые *in situ* в системе MgCO₃–Fe⁰ при 16–17 ГПа в процессе нагрева при а – 1273 K; b – 1173 K. По данным [Litasov et al., 2010]. Условные обозначения: Mws – магнезиовюстит; Mgt – магнезит.

Систему (Mg_{0.9}Ca_{0.1})CO₃ – Fe⁰ исследовали при 6.5–7 ГПа Ю.Н. Пальянов с коллегами [Palyanov, et al., 2013]. Также как и в наших опытах с магнезитом, реакционная зона на контакте (Mg_{0.9}Ca_{0.1})CO₃ и Fe⁰ при 1273–1373 К состояла из магнезиовюстита, графита и карбида Fe₃C, и имела зональное строение [Palyanov, et al., 2013]. Со стороны карбоната авторы [Palyanov, et al., 2013] наблюдали ассоциацию магнезиовюстит + графит + арагонит, которая сменялась на карбид Fe₃C + магнезиовюстит + графит на контакте с железом. Металлическое железо полностью замещалось на карбид Fe₃C. Продукты закалки кальциевого карбонат содержащего расплава в работе [Palyanov, et al., 2013] были зафиксированы в образцах, полученных выше 1473 К. Среди закалочных фаз идентифицированы магнезиовюстит и (Ca, Mg, Fe)CO₃. Температура появления оксидкарбонатного расплава в наших экспериментах в кальциевой системе при 6 ГПа согласуется с данными [Palyanov, et al., 2013].

Несмотря на то, что наши эксперименты во всех исследуемых системах проводились при P-T параметрах (6 и 16 ГПа), отвечающих области термодинамической устойчивости алмаза [Bundy et al., 1996; Kennedy, Kennedy, 1976], алмаз не образовывался, а кристаллизовался метастабильный графит. Образование графита в области стабильности алмаза связано с высокой энергией активации превращения графит–алмаз. Прямой переход графита в алмаз происходит при $P \ge 15$ ГПа и $T \ge 1700$ K [Bundy et al., 1996; Irifune, Sumiya, 2004]. Образование алмаза из графита при более умеренных параметрах возможно в присутствии так называемых катализаторов–растворителей, к которым относятся расплавы переходных металлов [Bovenkerk et al., 1959; Bundy et al., 1955; Strong,Chrenko, 1971], карбонатный расплав [Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Palyanov et al., 1999a, b; Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998], С–О–Н флюид [Akaishi et al., 2000; Sokol et al., 2001b; Sun et al., 2000; Yamaoka et al., 2002].

В системах CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ при 6 ГПа и 1473–1873 К образовывались углеродсодержащий металлический и оксид-карбонатный расплавы, однако в экспериментах происходила кристаллизация метастабильного графита, а алмаз не образовывался. На рисунке 16 d отчетливо видно, что кристаллизация графита происходила преимущественно из оксид-карбонатного расплава. Вместе с тем, кристаллы графита также видны и в продуктах закалки углеродсодержащего металлического расплава. В работе [Palyanov et al., 2013] образование алмаза совместно с графитом при восстановлении Mg_{0.9}Ca_{0.1}CO₃ металлическим железом фиксировалось в опытах при 6.5 ГПа, 1623 К с длительностью нагрева 20 ч. При этом на фотографиях, приведенных в работе, отчетливо видно, что алмаз кристаллизовался из пересыщенного углеродом металлического расплава. Чистые металл-углеродные системы позволяют осуществлять синтез алмаза в кратковременных экспериментах (минуты) при давлениях 5–6 ГПа и температурах 1573– 1773 К [Strong, Chrenko, 1971; Пальянов и др., 2005]. Однако, эксперименты показывают, что даже небольшие примеси воды [Palyanov et al., 2013] или азота [Borzdov et al., 2002] приводят к образованию метастабильного графита в металл-углеродной системе в области термодинамической стабильности алмаза. Вероятно, что кристаллизация метастабильного графита, а не алмаза, в наших экспериментах также связана с особенностями состава металлического расплава в системах карбонат– Fe^0 , подавляющими его каталитическую способность и увеличивающими длительность индукционного периода, предшествующего нуклеации алмаза. Например, в наших опытах при температуре 1873K, 6 ГПа и длительности 30–40 мин кристаллизовался метастабильный графит, в то время как, в работе [Palyanov et al., 2013] при той же температуре, давлении 6.5 ГПа и значительно большей длительности, 8 ч, установлена совместная кристаллизация алмаза и метастабильного графита.

Схема реакционного взаимодействия в системе гидромагнезит– Fe^0 (Рис. 30) предполагает наличие С–О–H флюида. Экспериментально показано, что присутствие С–О– H флюида понижает минимальные параметры спонтанной нуклеакции алмаза в системе CO₂–H₂O–C до 5.7 ГПа и 1473 К [Sokol et al., 2001b], что близко к максимальной температуре в серии наших опытов (1373 К при 6 ГПа). Однако, длительность наших экспериментов (6 ч) заметно меньше, чем в работе [Sokol et al., 2001b] (136 ч). Поэтому, одной из причин отсутствия алмаза в системе гидромагнезит– Fe^0 может являться большая длительность индукционного периода, предшествующего спонтанной нуклеации алмаза в данных системах [Пальянов и др., 2000, 2005].

Вместе с тем, необходимо отметить, что в экспериментах при P=16 ГПа, $T \le 1473$ К и длительности 6 ч в системе гидромагнезит–Fe⁰, алмаз также не образовывался, а кристаллизовался метастабильный графит. Ранее было показано, что каталитическая способность С–О–Н флюида по отношению к алмазу снижается с увеличение концентраций H₂ или CH₄ вплоть до полного прекращения спонтанной нуклеации [Sokol et al., 2001b, 2009; Пальянов и др., 2000]. Таким образом, отсутствие алмаза в системе гидромагнезит–Fe⁰ в наших экспериментах при 6 и 16 ГПа может быть связано не только с недостаточной длительностью опытов, но и с "восстановленным" составом флюидной фазы.

5.3.2. Реакции карбонат-железо при Р-Т параметрах нижней мантии и границы ядромантия

Взаимодействие в системе Mg-карбонат–Fe⁰ в диапазоне давлений 70–150 ГПа происходит с образованием вюстита, ферропериклаза, карбида Fe₇C₃ и алмаза:

$$MgCO_3 + Fe^0 \rightarrow FeO(Ws) + (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O(Mws) + Fe_7C_3 + C^0(Dia)$$
 (30)

MgCO₃ в экспериментах был обнаружен в двух различных модификациях. Магнезит с кальцитовой структурой фиксируется на рентгенограммах до 100 ГПа включительно. При давлении выше 80–90 ГПа с повышением температуры до 2200–2300 К наблюдается появление моноклинной модификации Mst-II. P-T параметры перехода из магнезита в высокобарическую модификацию хорошо согласуется с литературными данными [Boulard et al., 2012; Fiquet et al., 2002; Oganov et al., 2008]. Поле стабильности Mst-II можно ограничить исчезновением характерного набора пиков при 120–150 ГПа. Опираясь на известные результаты расчетов, можно предположить, что при таких давлениях происходит полиморфный переход в фазу с пространственной группой $P2_1$ [Oganov et al., 2008] или $P2_12_12_1$ [Pickard, Needs, 2015]. Однако, на данный момент не существует экспериментальных данных о фазовых взаимоотношениях в системе MgCO₃ выше 120 ГПа [Boulard et al., 2011, 2012, 2015; Isshiki et al., 2004].

Несмотря на наличие фазовых переходов в структуре MgCO₃, мы наблюдаем неизменную ассоциацию продуктов реакции во всем диапазоне экспериментальных давлений. Восстановление карбоната металлическим железом происходит с образованием карбида Fe₇C₃ и алмаза. Образование ассоциации Fe₇C₃ + C согласуется с фазовой диаграммой Fe–C, на которой алмаз и карбид сосуществуют в обогащенной углеродом субсолидусной области [Fei, Brosh, 2014; Lord et al., 2009].

При высоких давлениях в системе Mg-карбонат–Fe⁰ образуется карбид с большим содержанием углерода по сравнению с 6–24 ГПа, где кристаллизуется Fe₃C. Это может быть связано с особенностями диаграммы Fe–C при высоких давлениях. Экспериментальные исследования, посвященные фазовым равновесиям на диаграмме Fe–C, указывают на расширение поля Fe₇C₃ в сторону высоких концентраций Fe при P>6 ГПа [Fei, Brosh, 2014; Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009; Tsuzuki et al., 1984; Литасов, Шацкий, 2016]. Согласно расчетам [Lord et al., 2009], Fe₃C становится нестабилен уже при 80 ГПа и 3000 К. C другой стороны, экспериментальные данные полученные при давлениях до 340 ГПа [Tateno et al., 2010; Литасов, Шацкий, 2016] противоречат результатам расчетов [Lord et al., 2009]. Они показывают, что в области диаграммы Fe–C с высоким содержанием Fe поле стабильности

Fe₃C и эвтектика Fe–Fe₃C сохраняются и при параметрах внутреннего ядра [Литасов, Шацкий, 2016]. В случае, если на диаграмме Fe–C сохраняется область стабильности Fe₃C, можно предположить, что в диапазоне давлений 70–150 ГПа образование карбида Fe₇C₃ в ходе реакции MgCO₃–Fe⁰ происходит в условиях, насыщенных углеродом, в то время как в избытке Fe кристаллизовался бы Fe₃C, как и в случае экспериментов при 6–16 ГПа.

Одновременное образование вюстита FeO и ферропериклаза ($Mg_{0.6}Fe_{0.4}$)O при 70– 150 ГПа, также не характерно для реакции при низких давлениях. Сосуществование в экспериментах ферропериклаза и чистого вюстита, положение пиков которых не изменяется с длительностью нагрева, не может быть объяснено низкой скоростью диффузии. Теоретические расчеты показали, что коэффициент диффузии железа в ферропериклазе при 100 ГПа и 2000 К будет варьировать в пределах 10^{-12} – 10^{-15} м²/сек [Ammann et al., 2011; Saha et al., 2013], что соответствует эффективному диффузионному расстоянию 0.2–7 мкм за 1 мин. Таким образом, 10–20 мин нагрева должно быть достаточно для того, чтобы произошли видимые изменения в составе FeO, которые бы привели к сдвигу пиков на рентгенограмме в сторону больших углов 2 Θ . Однако, мы не наблюдали смещения положений пиков, которое можно было бы связать с изменением составов данных оксидов в ходе нагрева. Таким образом, образование двух оксидов FeO и Mg_{0.6}Fe_{0.4}O указывает на существование разрыва смесимости в ряду твердых растворов FeO–MgO при высоком давлении.

Согласно экспериментальным данным, в системе MgO–FeO существует непрерывный 35 ГПа [Yamazaki, твердых растворов как минимум до Irifune, 2003]. ряд Термодинамические расчеты показывают, что при давлениях выше 70 ГПа может происходить распад твердых растворов с образованием чистого вюстита и ферропериклаза [McCammon et al., 1983]. Однако, данные экспериментов пока не дают однозначного подтверждения термодинамических расчетов. В работах [Dubrovinsky et al., 200, 2005] было показано, что ниже 1000 К при 85 ГПа распад твердых растворов происходит в ферропериклазе с содержанием железа 20, 40, и 50 мол. % (Таблица. 8). В экспериментах выше 1000 К разложение (Mg,Fe)О наблюдали лишь в высоко железистом минале с Fe 90 мол. % [Ohta et al., 2014]. Вместе с тем, в ряде экспериментальных работ с длительностью нагрева менее 240 мин разложение (Mg,Fe)О не наблюдали вплоть до давления 120 ГПа [Fei et al., 2007; Komabayashi et al., 2010; Lin et al., 2003; Mao et al., 2011; Wicks et al., 2015].

Состав	<i>Р</i> , ГПа	Т, К	<i>t</i> , мин	Твердый раствор	Авторы
Mg _{0.1} Fe _{0.9} O	61-120	1000-2100	10-20	Полная смесимость	[Wicks et al., 2015]
	75	1850	-	Разложение	[Ohta et al., 2014]
Mg _{0.2} Fe _{0.8} O	15-126	650-2500	-	Полная смесимость	[Ohta et al., 2014]
Mg _{0.3} Fe _{0.7} O	25-86	1200-2580	120-240	Полная смесимость	[Lin et al., 2003]
Mg _{0.4} Fe _{0.6} O	35-102	300-2550	120-240	Полная смесимость	[Lin et al., 2003]
Mg _{0.5} Fe _{0.5} O	56-77	980-1050	300-360	Полная смесимость	[Dubrovinsky et al., 2001]
	83	1010	300-360	Разложение	
Mg _{0.6} Fe _{0.4} O	48-61	960-980	240	Полная смесимость	[Dubrovinsky et al., 2000]
	86	975	240	Разложение	
Mg _{0.8} Fe _{0.2} O	58-76	1000-1100	300-360	Полная смесимость	[Dubrovinsky et al., 2001]
	85	1100	300-360	Разложение	
Mg _{0.8} Fe _{0.2} O	до 116	1600-1900	10-20	Полная смесимость	[Komabayashi et al., 2010]

Таблица. 8. Обзор литературных данных по твердому раствору MgO–FeO.

Примечание. Все эксперименты проводились *in situ* с помощью рентгенографического анализа. Mg_{0.1}Fe_{0.9}O после эксперимента при 75 ГПа был дополнительно проанализирован методом просвечивающей электронной микроскопии [Ohta et al., 2014].

Разрыв смесимости в системе MgO–FeO вероятно обусловлен наличием фазовых переходов в FeO и как следствие различием структур MgO и FeO при параметрах нижней мантии [Fei, Mao, 1994; Fischer et al., 2011b; Lin et al., 2005; Speziale et al., 2005]. Кубическая структура MgO остается неизменной по меньшей мере до 250 ГПа [Coppari et al., 2013; Dorfman et al., 2012]. В наших экспериментах ферропериклаз Mg_{0.6}Fe_{0.4}O сохраняется в кубической модификации со структурным типом NaCl во всем диапазоне давлений (70–150 ГПа).

Вюстит претерпевает структурные перестройки в зависимости от *P*–*T* параметров. Полиморфные модификации вюстита, наблюдавшиеся в данной работе, а также фазовая диаграмма для FeO, построенная по литературным данным [Fei, Mao, 1994; Fischer et al., 2011a; Kondo et al., 2004; Ozawa et al., 2010], показаны на рисунке 32. Кубическая структура вюстита B1 (структурный тип NaCl) наблюдается в наших экспериментах при высоких температурах 1100–2600 К до 146 ГПа включительно. При дальнейшем увеличении давления появляются пики фазы B8 (структурный тип NiAs). Фазовые переходы при высоких температурах согласуются с существующими экспериментальными данными [Fischer et al., 2011b; Murakami et al., 2004; Ozawa et al., 2010; Wicks et al., 2015].

Тригональное искажение кубической структуры с образованием rB1 – вюстита наблюдали ниже 1100 К и Р<137 ГПа (Рис. 32). Это свидетельствует о расширении поля устойчивости rB1 в область более высоких давлений и температур по сравнению с известными экспериментальными результатами для чистого FeO [Fei, Mao, 1994]. И. Фей и X. Mao [Fei, Mao, 1994] провели ряд in situ экспериментов с вюститом состава Fe0.98O в алмазных ячейках с внешним нагревом. Они сделали вывод, что тригональная полиморфная модификация переходит в В8 при 74 ГПа и 900 К. Тем не менее, в работах [Ono et al., 2007b; Seagle et al., 2008; Speziale et al., 2005; Wicks et al., 2015] переход rB1 – B8 обнаружен не был. Так, например, при комнатной температуре фаза rB1 наблюдалась при давлениях до 120 ГПа [Wicks et al., 2015]. Также существуют данные говорящие о стабильности rB1 и при более высоких давлению до 142 ГПа [Ono et al., 2007b]. Расширение поля устойчивости rB1 до 100 ГПа и Т <1773 К было обнаружено в присутствии небольшой примеси магния для (Mg_{0.05}Fe_{0.95})O, (Mg_{0.1}Fe_{0.9})O и (Mg_{0.2}Fe_{0.8})O (Рис. 32) [Kondo et al., 2004]. Существующие противоречия в результатах экспериментальных исследований были объяснены различием в стехиометрии исследуемого вещества [Seagle et al., 2008], содержанием магния [Kondo et al., 2004], или кинетическим барьером при комнатной температуре [Mao et al., 1996]. Был сделан вывод, что даже небольшая примесь магния в FeO может стабилизировать rB1 относительно фазы B8 [Kondo et al., 2004; Wicks et al., 2015].

Не менее важным фактором, влияющим на изоморфную смесимость в бинарной системе MgO–FeO, является спиновый переход в Fe²⁺. Переход из высоко- в низкоспиновое состояние происходит при 60 ГПа [Fischer et al., 2011a; Ohta et al., 2012]. Несмотря на то, что радиус иона Fe²⁺ меняется лишь на 0.5 - 1 %, металлизация вюстита может привести к существованию поля двухфазного равновесия в бинарной системе MgO–FeO [Fischer et al., 2011a; Ohta et al., 2012]

Образование оксидов в нашем эксперименте пространственно разделено: ферропериклаз (Mg,Fe)O замещает карбонат, в то время как чистый FeO замещает Fe⁰. При давлении выше 70 ГПа вюстит кристаллизуется как металлическая фаза B1 с низкоспиновым железом, что приводит к его ограниченной взаимной растворимости с



оксидом магния даже при температурах выше 1500 К. Установлено, что при 70–150 ГПа максимальная растворимость железа в ферропериклазе ограничена 40 мол. %.

Рис. 32. *P*–*T* условия эксперимента и идентифицированные модификации вюстита. Окружности показывают условия, при которых наблюдались продукты реакции (во время нагрева и после закалки). Красные окружности – присутствовала фаза B1; зеленые – rB1; желтые – B8. Смесь из двух модификаций: красные/зеленые – B1+rB1, красные/желтые – B1+B8; желтый/зеленый – B8+rB1. Черные линии – фазовая диаграмма FeO, построенная по литературным данным: сплошные линии – [Fischer et al., 2011а], точка - пунктир – [Fei, Mao, 1994], пунктирная линия – [Ozawa et al., 2011]. Синяя пунктирная линия – переход rB1/B1 в магнезиовюстите [Kondo et al., 2004]. Мантийная геотерма согласно данным [Katsura et al., 2010].

5.4. Кинетика реакций карбонат–Fe⁰ при мантийных P–T параметрах

5.4.1. Расчет кинетических параметров для реакций в системах CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰

В данной работе изучалась кинетика взаимодействия в системах MgCO₃–Fe⁰, CaCO₃– Fe⁰, и гидромагнезит–Fe⁰ при 6 ГПа и в диапазоне температур 923–1673 К. Для этого были отобраны эксперименты в железной капсуле, которые позволяют фиксировать изменение толщины реакционной зоны, а, следовательно, степень превращения и скорость образования продуктов реакции. Для всех систем CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит– Fe⁰ при 6 ГПа и в диапазоне температур 923–1473 К характерно образование твердофазных продуктов реакции на границе раздела между реагентами. Подробные описания экспериментов приведены в главе 3.

Скорость химической реакции зависит от скорости взаимодействия исходных реагентов на границе раздела фаз, зародышеобразования и диффузии через слой продуктов реакции [Ben-Avraham et al., 1990; Galwey, Brown, 1998; Khawam, Flanagan, 2006]. Процесс с наименьшей скоростью вносит основной вклад и называется лимитирующим [Khawam, Flanagan, 2006]. Зависимость толщины реакционной зоны (Δx) от длительности нагрева (t) позволяет определить лимитирующий процесс. В случае, если кинетика реакции контролируется диффузией, Δx от t меняется по параболическому закону, если же лимитирующим процессом является скорость взаимодействия исходных реагентов на границе раздела фаз, то Δx прямо пропорционально t [Ben-Avraham et al., 1990; Galwey, Brown, 1998; Khawam, Flanagan, 2006].

Для того, чтобы определить процесс, лимитирующий скорость реакции CaCO₃–Fe⁰, был построен график зависимости толщины реакционной зоны (Δx) от длительности нагрева (t) (Рис. 33). Δx в полученных образцах измерялась в области, прилегающей к спаю термопары. Изменение толщины реакционной зоны от длительности нагрева при постоянной температуре 1373 К описывается параболической зависимостью (Рис. 33). Δx возрастает прямо пропорционально квадратному корню времени ($t^{1/2}$). Таким образом, скорость реакции CaCO₃–Fe⁰ лимитируется диффузией.



Рис. 33. Зависимость толщины реакционной зоны Са-вюстит – Fe₇C₃ (Δx) от длительности опыта (t) для экспериментов в системе CaCO₃–Fe⁰ при 6 ГПа и 1373 К. Сплошной линией показана линии тренда с коэффициентами детерминации R²=0.98. На графике также показана погрешность измерения. Параметры экспериментов представлены в таблице 9.

Для расчета констант скоростей реакций (k) в данной работе использовали кинетическое уравнение Таммана [Galwey, Brown, 1998; Khawam, Flanagan, 2006; Tammann, 1920; Watson, Baxter, 2007; Watson, Price, 2002], и полученную экспериментально зависимость Δx от длительности нагрева (t):

$$k = \Delta x^2 / 2t. \tag{31}$$

Полученные значения k для CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ представлены в таблице 9, а также показаны графически в виде зависимости lg(k) от обратной температуры $T(K)^{-1}$ (Рис. 34). Увеличение температуры на 200 K во всех исследуемых системах ведет к возрастанию k на один порядок. Наличие в системе воды в случае гидромагнезит–Fe⁰ приводит к увеличению константы скорости реакции на два порядка по сравнению с сухой системой MgCO₃–Fe⁰.

96

N⁰	<i>Т</i> , К	Р,ГПа	<i>t</i> , мин	⊿х ,мкм	<i>k</i> , м ² /сек	$-\lg(k)$			
CaCO ₃ –Fe ⁰									
1k1940	1073	6	60	4 (2)	2.6(2.2)×10 ⁻¹⁵	14.7(0.5)			
1k1947	1173	6	60	6 (2)	5.4(3.3)×10 ⁻¹⁵	14.3(0.3)			
1k1952	1273	6	60	27 (5)	1.1(0.4)×10 ⁻¹³	13.0(0.2)			
1k1955	1373	6	1	2 (2)	5.9(7.3)×10 ⁻¹⁴	14.1(1.7)			
1k1962	1373	6	15	15 (2)	1.3(0.3)×10 ⁻¹³	12.9(0.1)			
1k1915	1373	6	30	20 (5)	1.2(0.6)×10 ⁻¹³	13.0(0.3)			
1k1924	1373	6	30	24 (4)	1.6(0.5)×10 ⁻¹³	12.8(0.1)			
1k1961	1373	6	45	30 (3)	1.7(0.3)×10 ⁻¹³	12.8(0.1)			
1k1936	1373	6	60	37 (5)	1.9(0.5)×10 ⁻¹³	12.7(0.2)			
1k1923	1373	6	60	30 (3)	1.3(0.2)×10 ⁻¹³	12.9(0.1)			
1k1935	1373	6	180	70 (6)	2.3(0.4)×10 ⁻¹³	12.6(0.1)			
1k1948	1373	6	360	100 (15)	2.3(0.7) ×10 ⁻¹³	12.6(0.1)			
1k1963	1373	6	720	117 (10)	1.6(0.3)×10 ⁻¹³	12.8(0.1)			
T1918	1473	6	120	72 (6)	3.6(0.6)×10 ⁻¹³	12.4(0.1)			
MgCO ₃ –Fe ⁰									
T1919	1273	6	720	120 (10)	1.7(0.3)×10 ⁻¹³	12.8(0.1)			
ES258	1473	6	10	60 (5)	3.0(0.5)×10 ⁻¹²	11.5(0.1)			
T1918	1473	6	120	240 (10)	4.0(0.3)×10 ⁻¹²	11.4(0.1)			
T1868	1673	6	20	190 (10)	1.5(0.2)×10 ⁻¹¹	10.8(0.1)			
MgCO ₃ –H ₂ O–Fe ⁰									
1k1951	923	6	60	28 (4)	1.1(0.3)×10 ⁻¹³	13.0 (0.1)			
1k1940	1073	6	60	94 (6)	1.2(0.1)×10 ⁻¹²	11.9 (0.1)			
1k1947	1173	6	60	140 (10)	2.7(0.1)×10 ⁻¹²	11.6 (0.1)			
1k1952	1273	6	60	170 (14)	7.4(0.4)×10 ⁻¹²	11.1 (0.1)			
1k1955	1373	6	1	33 (4)	8.9(1.9)×10 ⁻¹²	11.1 (0.1)			

Таблица 9. Параметры экспериментов и расчетные значения константы скоростей реакции для систем CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ при 6 ГПа.

Примечание: в скобках приведена величина стандартного отклонения для последних значащих цифр.



Рис. 34. Зависимость логарифма константы скорости реакции lg(k) ($k = \Delta x^2/2t$) от обратной температуры $T(K)^{-1}$ для реакционных взаимодействий в системах CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ (hMst-Fe).

Линейный характер изменения логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (Рис. 34) для всех рассматриваемых систем позволяет описывать графики с помощью уравнения Аррениуса:

$$k = A \times exp (-\Delta H/RT), \tag{32}$$

в котором ΔH – минимальная энергия, необходимая для начала реакции, или энтальпия активации, A – предэкспоненциальный фактор, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура. Уравнения Аррениуса для исследуемых реакций на основании расчётных данных можно записать следующим образом:

CaCO₃–Fe:

$$k [\text{m}^2/\text{c}] = 2.1 \times 10^{-7} \exp(-162 [кДж/моль]/RT)$$
 (33)

MgCO₃–Fe:

$$k [\text{m}^2/\text{c}] = 3.6 \times 10^{-5} \exp(-194 [кДж/моль]/RT)$$
 (34)

гидромагнезит-Fe⁰:

$$k [\text{M}^2/\text{c}] = 4.6 \times 10^{-7} \exp(-107 [кДж/моль]/RT)$$
 (35)

Энтальпии активации для CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ близки по значению и составляют 162 и 192 кДж/моль. Для реакций в системе гидромагнезит–Fe⁰ характерны более низкие значения – 107 кДж/моль. Чем меньше энтальпия активации тем меньше зависимость константы скорости реакции от изменения температуры [Панченков, Лебедев, 1985]. Стоит отметить, что процессы, в системах, содержащих флюид, характеризуются более низкими значения ΔH , по сравнению с твердофазными системами [Watson, Baxter, 2007].

На данный момент не существует публикаций, посвященных кинетике окислительновосстановительных реакций с участием карбонатов. Поэтому мы сравнили наши результаты с известными данными по окислению Fe^0 и разложению кальцита [Beruto, Searcy, 1974; Chen, Yeun, 2003; Halikia et al., 2001; L'vov, 2002; Wang, Thomson, 1995].

Многочисленные экспериментальные исследования разложения кальцита дают противоречивые кинетические параметры, однако, известные энергии активации/энтальпии активации в среднем находятся в диапазоне 160–250 кДж/мол [Beruto, Searcy, 1974; Halikia et al., 2001; L'vov, 2002; Wang, Thomson, 1995]. Такие величины близки к значениям, полученным для исследуемых реакций CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰.

Кинетика окисления железа была изучена при атмосферном давлении в диапазоне температур 973–1523 К, на основании измерения толщины реакционной зоны [Paidassi, 1958]. Энергия активации, согласно расчетам, составила 169 кДж/мол. Это значение фактически совпадает с энтальпией активации, рассчитанной в настоящем исследовании для реакций CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰. Сходство параметров из уравнения Аррениуса может

указывать на один и тот же лимитирующий процесс, определяющий величины константы скорости реакции. В случае окисления железа, скорость ограничивается диффузией ионов железа в вюстите. Однако, взаимодействия в системах CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ более сложные в силу присутствия дополнительных компонентов, вклад которых также должен быть рассмотрен.

Поскольку скорость разрастания реакционной зоны будет зависеть от скорости диффузии в карбиде и вюстите, целесообразно сравнить полученные константы скорости реакции с коэффициентами диффузии компонентов в данных соединениях. Известные коэффициенты диффузии в карбиде железа и в вюстите показаны на рисунке 35. Для сравнения также приведены рассчитанные нами при 6 ГПа константы скорости реакции CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰.

Полученные значения k для реакции в системе CaCO₃-Fe⁰ аналогичны коэффициентам диффузии углерода в Fe₃C [Hillert et al., 2005; Levchenko et al., 2009; Schneider, Inden, 2007; Simkovich, 1989], на 1-2 порядка меньше, чем коэффициент самодиффузии железа в вюстите ($D_S(Fe)$) [Chen, Peterson, 1975; Hembree, Wagner, 1970; Himmel et al., 1953] и на 2-3 порядка больше, чем коэффициент самодиффузии кислорода в вюстите [Yamaguchi, Someno, 1982] (Рис. 35). Низкая скорость диффузии кислорода и пренебрежимо малая растворимость углерода в вюстите, составляющая менее 0.01 вес. ppm [Wolf, Grabke, 1985], препятствуют развитию реакционного фронта в сторону железа. Это говорит о том, что слой Fe₇C₃ – Са-вюстит будет преимущественно разрастаться в сторону CaCO₃, а не металлического железа. Действительно, это подтверждают и наблюдаемые текстурные особенности реакционной зоны. Толщина подслоя реакционной зоны, полностью состоящего из вюстита, и непосредственно образовавшегося за счет замещения железа. значительно меньше, чем толщина подслоя, содержащего карбид И образовавшегося при замещении карбоната (Рис. 13 с, d).

Константы скорости реакции MgCO₃–Fe⁰ при 1273–1673 К близки по значениям к коэффициентам самодиффузии железа в вюстите и отличаются менее чем на порядок при 1273 К (Рис. 35). Полученные значения k для гидромагнезит–Fe⁰ незначительно выше значений D_S (Fe). Более того, совпадает и угол наклона прямой lg(k) от 1/T (Рис. 35). В двух рассматриваемых случаях доминирующей фазой в реакционной зоне является вюстит. Следовательно, кинетика реакций карбоната с железом будет лимитироваться скоростью диффузии железа в вюстите в сторону карбоната.



Рис. 35. Рассчитанные нами константы скорости реакции (k) для реакций в системах CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ (hMst-Fe) в сравнении с литературными данными по коэффициентам самодиффузии (D) в вюстите и карбиде железа. На графике показаны литературные данные: 1 – [Himmel et al., 1953], 2 – [Hembree,Wagner, 1970], 3 – [Chen, Peterson, 1975], 4 – [Hillert et al., 2005], 5 – [Simkovich, 1989], 6, 9 – [Schneider, Inden, 2007], 7, 8 – [Levchenko et al., 2009], 10 – [Yamaguchi, Someno, 1982].

5.4.2. Значимость реакций в системе карбонат–Fe⁰ для стабильности окисленных или восстановленных форм углерода в процессах на границе субдуцирующая плита – мантия

Полученные кинетические параметры для взаимодействий в системах CaCO₃–Fe⁰, MgCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ позволяют рассчитать ширину реакционной зоны, образующуюся за период времени, характерный для природных процессов. Для расчетов используем уравнение Таммана, описывающее толщину реакционной зоны (*x*) как функцию *k* (константы скорости реакции) и длительности процесса ($x = \sqrt{kt}$) [Khawam, Flanagan, 2006; Tammann, 1920]. Тогда, максимальная толщина реакционной зоны за миллион лет при *P*–*T* параметрах "горячей" субдукционной геотермы (6ГПа, 1373К) [Syracuse et al., 2010] составит в случае взаимодействия CaCO₃–Fe⁰ – 2 м, MgCO₃–Fe⁰ – 6 м и гидромагнезит–Fe⁰ – 18 м.

Для того, чтобы наглядно проиллюстрировать получившиеся результаты, рассмотрим следующую модель. Если предположить, что карбонаты находятся в непосредственном контакте с железом, максимальная степень восстановления карбоната может быть оценена с использованием величины x, рассчитанной выше, и данных по концентрации CO₂ в измененных океанических базальтах. Максимальное содержание CO₂ в верхних 600 м океанической коры составляет 2.5–3.5 вес. % [Staudigel, 2014], что соответствует концентрации карбонатов порядка 8–10 об. %. Это в свою очередь может быть представлено в виде модельного слоя толщиной около 50–60 м. Таким образом, полученные значения x для реакции в системе гидромагнезит–Fe⁰ позволяют говорить о замещении 30–40 об. % карбонатов в случае "горячей" субдукционной геотермы за миллион лет. В то же время, в случае CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ только 4–10 об. % карбонатов могут быть восстановлены при тех же P-T параметрах.

Рассчитанные значения констант скоростей реакции карбонат-железо являются максимально возможными, и предполагают непосредственный контакт карбонатов с железом. Описанная нами модель может быть напрямую применена в случае, если верхний слой океанической плиты сохраняется до глубин 250–470 км.

Концентрация Fe⁰ в нижней мантии Земли составляет около 1 вес. % [Frost et al., 2004а], варьируя в пределах 0.1-1.0 вес. % в переходном слое [Rohrbach et al., 2007]. К тому же, железо рассеяно в силикатных породах. Для того, чтобы произошла реакция Fe⁰– карбонат, реагенты должны быть перенесены через агрегат мантийных минералов, таких как оливин и его высокобарические полиморфные модификации (Рис. 36). Таким образом, дополнительным фактором, влияющим на сохранение окисленных форм углерода до

глубин переходного слоя и нижней мантии, является скорость массопереноса в мантийных породах и минералах.



Рис. 36. Схематическое изображение OB взаимодействия карбонатов и Fe⁰ на границе мантия – субдукционная плита на примере CaCO₃. Механизм реакции в случае прямого контакта между Fe⁰ и Ca–карбонатом показан в сноске. Коэффициент диффузии кислорода в оливине (D_o) приведен из литературных данных [Dohmen et al., 2002].

Скорость диффузии железа и кислорода в силикатах, относительно мала и варьирует в диапазоне 10^{-14} – 10^{-20} м²/сек [Chakraborty, 2010; Holzapfel et al., 2005, 2009] (Рис. 37). Так, например, скорость диффузии Fe²⁺ в мантийном оливине (Рис. 37) составляет около 10^{-14} м²/сек при 1200 °C [Chakraborty, 2010; Chakraborty et al., 1999; Dohmen, Chakraborty, 2007], что на два порядка ниже, чем значения *k* для CaCO₃–Fe⁰, в то время как коэффициент диффузии кислорода меньше на 4 порядка. Таким образом, в случае, если карбонаты и металлическое железо разделены между собой мантийными силикатами, кинетика реакций восстановления магнезиального и кальциевого карбоната металлическим железом будет лимитироваться диффузией железа и кислорода в силикатах.



Рис. 37. Диаграмма Аррениуса. Показаны константы скорости реакции (k), полученные в данной работе для реакции CaCO₃ + Fe⁰ \rightarrow Fe₇C₃ + Ca_{0.33}Fe_{0.67}O. Для сравнения приведены литературные данные по коэффициентам гетеродиффузии Fe–Mg – D_i (Fe–Mg), и самодиффузии Fe, Ca, O $(D_S(Fe), D_S(Ca), D_S(O))$ в мантийных минералах. Представлены D_i (Fe–Mg) в: оливине(Ol) (Fo₈₈₋₉₇) при давлениях до 15 ГПа [Chakraborty, 2010; Chakraborty et al., 1999; Dohmen, Chakraborty, 2007]; вадслеите (Wds) при 15 ГПа [Chakraborty, 2010; Chakraborty et al., 1999; Holzapfel et al., 2009] и магнезиовюстите (Mws) при 7–14 ГПа [Holzapfel et al., 2003]. D_3 (Fe): в гранате (Grt) (ряд твердых растворов альмандин–спессартин) при 1.4–3.5 ГПа [Chakraborty, Ganguly, 1992; Ganguly et al., 1998]. D_s (Ca): в гранате (пироп–альмандин) при 2.2–4.0 ГПа [Ganguly et al., 1998], диопсиде (Di) [Dimanov et al., 1996] при 1 атм., и оливине [Coogan et al., 2005]. D_s (O) в оливине (Fo₉₀₋₉₃) от 1 атм. до 8 ГПа [Dohmen et al., 2002, Fei et al., 2014], в вадслеите при 18 ГПа [Shimojuku et al., 2009]. Условные обозначения: k – константа скорости реакции, Ol – оливин, Mws – магнезиовюстит, Wds – вадслеит, Di – диопсид, Grt – гранат.

Следует отдельно обсудить влияние летучих компонентов и расплавов на процессы диффузии. В присутствии воды значительно увеличивается коэффициент диффузии кислорода в кристаллических веществах [Watson, Baxter, 2007]. Это было показано на примере кальцита [Farver, 1994], оливина [Chakraborty, Costa, 2004], пироксена [Farver, 1989] и некоторых других минералов [Dennis, 1984; Farver, Yund, 1990]. Последние исследования выявили 50- кратное увеличение коэффициентов диффузии катионов Fe-Mg в оливине в зависимости от $P(H_2O)$ при 5 ГПа и 1373 К [Hier - Majumder et al., 2005; Wang et al., 2004]. Подобный эффект наблюдался и для ферропериклаза [Demouchy et al., 2005; Watson, Baxter, 2007]. Присутвие летучих компонентов влияет и на скорости объемной диффузии. Ряд экспериментов при 1 ГПа и 1173–1573 К с дунитом, содержавшим от 1 до 6 об. % CO₂, H₂O, карбонатного или силикатного расплавов, позволили обнаружить зависимость коэффициента объемной диффузии железа от присутствия и концентрации данных компонентов [Watson, 1991]. Согласно данным в работе [Watson, 1991], до 4 об.% СО2 не оказывают влияния на коэффициент объемной диффузии железа. Такая же концентрация H₂O, силикатного или карбонатного расплава, с другой стороны, способны увеличить коэффициент объемной диффузии D(Fe) на 2–3 порядка до 10^{-7} – 10^{-8} см²/сек при 1300 °С и 1 ГПа. Таким образом, вода и расплав увеличивают скорость массопереноса в мантийных породах [Watson, Baxter, 2007]. Скорость реакции карбонат–Fe⁰ в присутствии расплава или воды будет вероятно приближаться к значениям для исследованных нами модельных систем. Основываясь на результатах данной работы, можно предположить, что карбонаты в присутствии воды будут полностью или в значительной степени восстанавливаться.

Значимость реакции карбонат-железо для процессов, происходящих в нижней мантии, а также ее влияние на стабильность карбонатов будет зависеть от коэффициента диффузии в бриджманите и ферропериклазе. Коэффициенты диффузии железа и кислорода в бриджманите самые низкие среди породообразующих минералов мантии [Ammann et al., 2011; Holzapfel et al., 2003; Xu et al., 2011]. Однако, наличие ферропериклаза, может повлиять на среднюю скорость массопереноса в нижней мантии [Van Orman et al., 2003]. Скорости диффузии Fe²⁺ и O²⁻ в ферропериклазе были изучены экспериментально до 35 ГПа, что соответствует условиям верхней части нижней мантии [Yamazaki, Irifune, 2003]. В действительности, полученные результаты практически не применимы к давлениям выше 60 ГПа, из-за спинового перехода в ферропериклазе и бриджманите, который может существенно изменить подвижность ионов железа в кристаллических структурах фаз нижней мантии [Fischer et al., 2011а]. Расчеты из первых принципов [Saha et al., 2013] показали, что спиновый переход приведет к увеличению коэффициента самодиффузии Fe²⁺

в тридцать раз, что по предварительным оценкам не окажет большого влияния на процессы, лимитированные диффузией железа. Однако, данный вопрос требует дополнительных исследований.

Таким образом, из-за кинетики реакций в системах карбонат-железо и низкой скорости диффузии железа и кислорода в мантийных минералах [Ammann et al., 2011; Chakraborty, 2008; Dobson et al., 2008; Holzapfel et al., 2003; Xu et al., 2011] восстановление карбонатов металлическим железом не будет оказывать значительного влияния на сохранение карбонатов в в погружающейся океанической плите, до глубин нижней мантии. Однако, в присутствии воды скорость реакции карбонат-железо возрастает на несколько порядков, что может послужить причиной полного восстановления карбонатов с образованием алмаза или карбида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены окислительно-восстановительные взаимодействия в системах MgCO₃–Fe⁰, CaCO₃–Fe⁰ и гидромагнезит–Fe⁰ при 6–150 ГПа. Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

В системе MgCO₃–Fe⁰ реакционное взаимодействие при 6 ГПа и 1273–1473 К приводит к образованию магнезиовюстита, графита и карбида Fe₃C. При 1673–1873 К образуется магнезиально-железистый оксид -карбонатный расплав, углеродсодержащий металлический расплав, магнезиовюстит и графит. Конечные продукты реакции представлены магнезиовюститом и графитом.

Взаимодействие CaCO₃–Fe⁰ при 923–1473 К при 6 и 16 ГПа происходит с образованием кальциевого вюстита и карбида Fe₇C₃. При 1673–1873 К в реакции образуется Са-вюстит, оксид-карбонатный расплав, углеродсодержащий металлический расплав и графит.

В системе гидромагнезит–Fe⁰ при давлениях 6 и 16 ГПа образование новых фаз в зависимости от температуры происходит в следующем порядке: при 923 К (6ГПа) и 1173 К (16 ГПа) в реакционной зоне фиксируется вюстит; начиная с T 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа появляются графит и магнезиовюстит; при 1273 К (6 ГПа), 1373 К (16 ГПа) наблюдается образование карбида Fe₇C₃ в ассоциации с графитом и магнезиовюститом.

В системе MgCO₃–Fe⁰ при 70–150 ГПа и 800–2600 К в ходе реакции образуются вюстит FeO, ферропериклаз (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O, карбид Fe₇C₃ и алмаз. FeO представлен в трех различных модификациях: кубической B1 при T = 1100-2600 К, P = 78-150 ГПа, тригональной rB1при T<1100 К, P<137 ГПа; и B8 при P = 146-150 ГПа. Наблюдаемая ассоциация вюстита и ферропериклаза говорит о возможном существовании разрыва смесимости в системе FeO–MgO при P>70 ГПа.

Толщина реакционной зоны, образующейся в процессе реакции CaCO₃–Fe⁰ при 1373 K, 6 ГПа прямо пропорциональна корню квадратному от времени ($t^{1/2}$). Это указывает на то, что кинетика реакции арагонита с металлическим железом лимитируется скоростью диффузии. Изменение константы скорости реакции ($k = \Delta x^2/t$) CaCO₃–Fe⁰ и MgCO₃–Fe⁰ при 6 ГПа описывается уравнением Аррениуса: $k [M^2/c] = 2.1 \times 10^{-7} \exp(-162 [кДж/моль]/RT)$ для CaCO₃-Fe⁰ и $k [M^2/c] = 3.6 \times 10^{-5} \exp(-194 [кДж/моль]/RT)$ для MgCO₃–Fe⁰. В присутствии воды, в системе гидромагнезит–Fe⁰ скорость образования продуктов реакции возрастает более чем на два порядка по сравнению с системой магнезит–железо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баталева Ю. В., Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Борздов Ю. М., Баюков О. А. Роль пород, содержащих самородное железо, в образовании железистых карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при Р-Т параметрах литосферной мантии // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 1-2. – С. 188-203.

Минерагения платформенного магматизма (траппы, карбонатиты, кимберлиты). / Белов С. В., Лапин А. В., Толстов А. В., Фролов А. А. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 2008. – 537 с.

Бетехтин А. Г. Курс минералогии. / Бетехтин А. Г. – Москва: Издательство "КДУ", 2007.

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.

Бобров А. В., Литвин Ю. А., Диваев Ф. К. Фазовые отношения и синтез алмаза в карбонатно-силикатных породах чагатайского комплекса, Западный Узбекистан // Геохимия. – 2004. – Т. 1. – С. 49-60.

Борздов Ю. М., Сокол А. Г., Пальянов Ю. Н., Калинин А. А., Соболев Н. В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонатсиликатных расплавах // Доклады Академии Наук. – Т. 366 – 1999. – С. 530-533.

Буланова Г. П., Павлова Л. А. Ассоциация магнезитового перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Доклады Академии Наук СССР. – Т. 295 – 1987. – С. 1452-1456.

Головин А. В., Шарыгин В. В., Похиленко Н. П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология. – 2007. – Т. 15, № 2. – С. 178-195.

Головин А. В., Шарыгин В. В., Похиленко Н. П., Мальковец В. Г., Колесов Б. А., Соболев Н. В. Вторичные включения расплава в оливине неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 388. – С. 369-372.

Добрецов Н. Л., Шацкий А. Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53, № 11. – С. 1455-1475.
Зедгенизов Д. А., Рагозин А. Л., Шацкий В. С., Араухо Д., Гриффин В. Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы. // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 11. – С. 1649-1664.

Кучеров В. Г., Колесников А. Ю., Дюжева Т. И., Куликова Л. Ф., Николаев Н. Н., Сазанова О. А., Бражкин В. В. Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии // Доклады Академии Наук. – Т. 433 – 2010. – С. 361-364.

Лаврентьев Ю. Г., Карманов Н. С., Усова Л. В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 8. – С. 1473-1482.

Литасов К. Д., Шацкий А. Ф., П. П. Н. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит–H₂O–CO₂ и эклогит–H₂O–CO₂ при давлениях 3–27 ГПа // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т.437, №5. – С. 669–674.

Литасов К. Д. Физико–химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н–флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 613-635.

Литасов К. Д., Шарыгин И. С., Шацкий А. Ф., Отани Е., Похиленко Н. П. Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований. // Доклады Академии Наук. – 2010. – Т. 435, № 2. – С. 1641-1646.

Литасов К. Д. Состав и строение ядра Земли. / Литасов К. Д., Шацкий А. Ф. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2016. – 304 с.

Литвин Ю. А., Жариков В. А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5–7 ГПа и 1200–1570°С // Доклады Академии Наук. – 2000. – Т. 372. – С. 808-811.

Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочных-карбонатных расплавах в эксперименте при 7–11 ГПа // Доклады Академии Наук. – 1997. – Т. 355. – С. 669-672.

Логвинова А., Вирт Р., Томиленко А. А., Афанасьев В., Соболев Н. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 11. – С. 1634-1648.

Огасавара И., Лиу Д. Г., Ю. Д. Р. Термохимический расчет logfO₂-TP соотношений устойчивости алмазсодержащих ассоциаций в модельной системе CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O // Геология и геофизика. – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 546-557.

Отани Э., Чжао Д. Роль воды в глубинных процессах в верхней мантии и переходном слое: дегидратация стагнирующих субдукционных плит и её значение для «большого мантийного клина» // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50, № 12. – С. 1375-1392.

Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Соболев Н. В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46, № 12. – С. 1290-1303.

Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Хохряков А. Ф, Пальянова Г. А., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза и графита в С–О–Н флюиде при Р–Т параметрах природного алмазообразования // Доклады Академии Наук. – Т. 375 – 2000. – С. 384-388.

Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Соболев Н. В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. – 2005. – Т.46, №12. – С. С.1290–1303.

Пальянов Ю. Н., Сокол А.Г., Хохряков А.В., Пальянова Г. А., Борздов Ю. М., Соболев Н. В. Кристаллизация алмаза и графита в С–О–Н-флюиде при РТ-параметрах природного алмазообразования // Доклады Академии Наук. – 2000. – Т. 375, №3. – С.384–388.

Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Борздов Ю. М., Соболев Н. В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат-углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 12. – С. 1780-1792.

Панченков Г. М. Химическая кинетика и катализ. / Панченков Г. М., Лебедев В. П. – Москва: Химия, 1985.

Похиленко Л. Н. Особенности флюидного режима литосферной мантии Сибирской платформы (по ксенолитам глубинных пород в кимберлитах). – Новосибирск, 2006. – 129 с. с.

Похиленко Н. П., Агашев А. М., Литасов К. Д., Похиленко Л. Н. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 1-2. – С. 361-383.

Похиленко Н. П., Соболев Н. В., Бойд Ф. Р., Пирсон Г. Д., Шимизу Н. Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34, № 1. – С. 71-84.

Соболев В. Н., Тэйлор Л. А., Снайдер Г. А., Соболев Н. В., Похиленко Н. П., Харькив А. Д. Уникальный метасоматизированный перидотит из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38, № 1. – С. 206-215.

Соболев В. С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика. – 1960. – Т. 1. – С. 7-22.

Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. / Соболев Н. В. – Новосибирск: Наука, 1974.

Соболев Н. В., Добрецов Н. Л., Отани Э., Тэйлор Л. А., Шертл Г. П., Пальянов Ю. Н., Литасов К. Д. Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 1-2. – С. 5-20.

Сокол А. Г., Пальянов Ю. Н., Пальянова Г. А., Томиленко А. А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатнофлюидных системах при мантийных РТ-параметрах. Ч. 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия. – 2004. – Т. 42, № 9. – С. 949-958.

Соколова Т. С., Дорогокупец П. И., Литасов К. Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B2-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54, № 2. – С. 237-261.

Сонин В. М., Бульбак Т. А., Жимулев Е. И., Томиленко А. А., Чепуров А. И., Похиленко Н. П. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Доклады Академии Наук. – 2014. – Т. 454, № 1. – С. 84.

Спивак А. В., Дубровинский Л. С., А. Л. Ю. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10—22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 439, № 6. – С. 803-806.

Томиленко А. А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т. 378 – С. 802-805.

Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н. Формы растворения кристаллов алмаза в расплаве СаСОз при давлении 7 ГПа // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 705-711.

Чепуров А. И., Сонин В. М., Жимулев Е. И., Чепуров А. А., Томиленко А. А. Об образовании элементного углерода при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких РТ-параметрах // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 441, № 2. – С. 1738-1741.

Шацкий А. Ф., Борзов Ю. М., Сокол А. Г., Пальянов Ю. Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалиевых карбонат-силикатных систамах с углеродом // Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43, № 10. – С. 936-946.

Шацкий А. Ф., Литасов К. Д., Пальянов Ю. Н. Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при Р-Т параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – С. 1-2.

Шацкий В. С., Рагозин А. Л., В. С. Н. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – С. 105–118.

Agashev A. M., Ionov D. A., Pokhilenko N. P., Golovin A. V., Cherepanova Y., Sharygin I. Metasomatism in lithospheric mantle roots: constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya // Lithos. – 2013. – T. 160. – C. 201-215.

Agashev A. M., Pokhilenko N. P., Takazawa E., McDonald J. A., Vavilov M. A., Watanabe T., Sobolev N. V. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite–carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada // Chemical Geology. – 2008. – T. 255, N_{2} 3. – C. 317-328.

Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure // Journal of Crystal Growth. – 1990. – T. 104, № 2. – C. 578-581.

Akaishi M., Kumar M. D. S., Kanda H., Yamaoka S. Formation process of diamond from supercritical H_2O-CO_2 fluid under high pressure and high temperature conditions // Diamond and Related Materials. – 2000. – T. 9, No 12. – C. 1945-1950.

Akaishi M., Yamaoka S. Crystallization of diamond from C–O–H fluids under high-pressure and high-temperature conditions // Journal of Crystal Growth. – 2000. – T. 209, № 4. – C. 999-1003.

Allen W. C., Snow R. B. The orthosilicate - iron oxide portion of the system CaO -"FeO" - SiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. – 1955. – T. 38. – №. 8. – C. 264-272.

Alt J. C., Garrido C. J., Shanks W. C., Turchyn A., Padrón-Navarta J. A., Sánchez-Vizcaíno V. L., Pugnaire M. T. G., Marchesi C. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain // Earth and Planetary Science Letters. – 2012. – T. 327. – C. 50-60.

Alt J. C., Teagle D. A. The uptake of carbon during alteration of ocean crust // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1999. – T. 63, № 10. – C. 1527-1535.

Ammann M. W., Brodholt J. P., Dobson D. P. Ferrous iron diffusion in ferro-periclase across the spin transition // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – T. 302, № 3. – C. 393-402.

Aranovich L. Y., Newton R. C. Experimental determination of CO_2 -H₂O activitycomposition relations at 600–1000°C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydration reactions // American Mineralogist. – 1999. – T. 84, No 9. – C. 1319-1332.

Arima M., Kozai Y., Akaishi M. Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions // Geology. -2002. - T. 30, $N \ge 8. - C.$ 691-694.

Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S., Kanda H. Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments // Geology. – 1993. – T. 21, № 11. – C. 968-970.

Badding J. V., Mao H. K., Hemley R. J. High - Pressure Crystal Structure and Equation of State of Iron Hydride: Implications for the Earth's Core // High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences. – 1993. – C. 363-371.

Badro J., Fiquet G., Guyot F., Rueff J.-P., Struzhkin V. V., Vankó G., Monaco G. Iron partitioning in Earth's mantle: toward a deep lower mantle discontinuity // Science. – 2003. – T. 300, № 5620. – C. 789-791.

Bell K., Simonetti A. Source of parental melts to carbonatites–critical isotopic constraints // Mineralogy and Petrology. – 2010. – T. 98, № 1-4. – C. 77-89.

Ben-Avraham D., Burschka M. A., Doering C. R. Statics and dynamics of a diffusion-limited reaction: anomalous kinetics, nonequilibrium self-ordering, and a dynamic transition // Journal of Statistical Physics. – 1990. – T. 60, N_{0} 5-6. – C. 695-728.

Beruto D., Searcy A. W. Use of the Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite (CaCO₃) // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1974. – T. 70. – C. 2145-2153.

Biellmann C., Gillet P., Guyot F., Peyronneau J., Reynard B. Experimental evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1993. – T. 118, N_{2} 1-4. – C. 31-41.

Bohlen S. R., Boettcher A. The quartz-coesite transformation: a precise determination and the effects of other components // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1982. – T. 87, N_{P} B8. – C. 7073-7078.

Borzdov, Y., Pal'Yanov, Y., Kupriyanov, I., Gusev, V., Khokhryakov, A., Sokol, A., Efremov, A. HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe₃N–C system // Diamond and related materials. – 2002. – T. 11. – N_{2} . 11. – C. 1863-1870.

Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A. L., Perrillat J. P., Guyot F., Fiquet G. New host for carbon in the deep Earth // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2011. – T. 108, № 13. – C. 5184-5187.

Boulard E., Menguy N., Auzende A. L., Benzerara K., Bureau H., Antonangeli D., Corgne A., Morard G., Siebert J., Perrillat J. P., Guyot F., Fiquet G. Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2012. – T. 117. – C. B02208.

Boulard E., Pan D., Galli G., Liu Z., Mao W. L. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle // Nature communications. – 2015. – T. 6. – C. B02208

Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. Preparation of diamond // Nature. – 1959. – T. 184, № 4693. – C. 1094-1098.

Boyd F. R. A pyroxene geotherm // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – T. 37. – C. 2533.

Boyd F. R., Nixon P. H. Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa // Physics and Chemistry of the Earth. – 1975. – T. 9. – C. 431-454.

Brenker F. E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2007. – T. 260, № 1-2. – C. 1-9.

Brey G., Brice W. R., Ellis D. J., Green D. H., Harris K. L., Ryabchikov I. D. Pyroxenecarbonate reactions in the upper mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1983. – T. 62, N_{2} 1. – C. 63-74.

Brey G. P., Köhler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // Journal of Petrology. -1990. - T. 31, No 6. - C. 1353-1378.

Bridgman P. W. The high pressure behavior of miscellaneous minerals // American Journal of Science. – 1938. – T. 237, № 1. – C. 7-18.

Brittain H. G. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. / Brittain H. G.: Academic Press, 2016.

Bulanova G. P., Walter M. J., Smith C. B., Kohn S. C., Armstrong L. S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2010. - T. 160, N 4. - C. 489-510.

Bundy F. P., Bassett W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. U., Goncharov A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. – 1996. – T. 34, N 2. – C. 141-153.

Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H. Man-made diamonds // Nature. – 1955. – T. 176, № 4471. – C. 51-55. Buob A., Luth R. W., Schmidt M. W., Ulmer P. Experiments on CaCO₃-MgCO₃ solid solutions at high pressure and temperature // American Mineralogist. – 2006. – T. 91, № 2-3. – C. 435-440.

Chakraborty S. Diffusion in solid silicates: a tool to track timescales of processes comes of age // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 2008. – T. 36. – C. 153-190.

Chakraborty S. Diffusion coefficients in olivine, wadsleyite and ringwoodite // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2010. – T. 72, № 1. – C. 603-639.

Chakraborty S., Costa F. Fast diffusion of Si and O in San Carlos olivine under hydrous conditions // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – T. 68 –, 2004. – C. A275-A275.

Chakraborty S., Ganguly J. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1992. – T. 111, \mathbb{N} 1. – C. 74-86.

Chakraborty S., Knoche R., Schulze H., Rubie D. C., Dobson D., Ross N. L., Angel R. J. Enhancement of cation diffusion rates across the 410-kilometer discontinuity in Earth's mantle // Science. – 1999. – T. 283, № 5400. – C. 362-365.

Chen R. Y., Yeun W. Y. D. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen // Oxidation of Metals. – 2003. – T. 59, № 5-6. – C. 433-468.

Chen W. K., Peterson N. L. Effect of the deviation from stoichiometry on cation selfdiffusion and isotope effect in wüstite, $Fe_{1-x}O$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1975. – T. 36, No 10. – C. 1097-1103.

Coogan L. A., Hain A., Stahl S., Chakraborty S. Experimental determination of the diffusion coefficient for calcium in olivine between 900°C and 1500°C // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 2005. – T. 69, № 14. – C. 3683-3694.

Coppari F., Smith R. F., Eggert J. H., Wang J., Rygg J. R., Lazicki A., Hawreliak J. A., Collins G. W., Duffy T. S. Experimental evidence for a phase transition in magnesium oxide at exoplanet pressures // Nature Geoscience. – 2013. – T. 6, № 11. – C. 926-929.

Dalton J. A., Wood B. J. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1993. – T. 119, $N_{\odot} 4. - C. 511-525.$

Dasgupta R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. -2013. - T. 75, $N \ge 1. - C. 183-229$.

Dasgupta R., Hirschmann M. M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // Nature. – 2006. – T. 440, № 7084. – C. 659-662.

Dasgupta R., Hirschmann M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth and Planetary Science Letters. – 2010. – T. 298, № 1-2. – C. 1-13.

Decker D. L., Bassett W. A., Merrill L., Hall H. T., Barnett J. D. High - Pressure Calibration: A Critical Review // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1972. – T. 1, № 3. – C. 773-836.

Demouchy S., Mackwell S. J., Kohlstedt D. L. Effect of Hydrogen on Mg-Fe Interdiffusion in Ferropericlase // AGU Fall Meeting Abstracts. – T. 1 –, 2005. – C. 0902.

Dennis P. F. Oxygen self - diffusion in quartz under hydrothermal conditions // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1984. – T. 89, № B6. – C. 4047-4057.

Dewaele A., Loubeyre P., Occelli F., Mezouar M., Dorogokupets P. I., Torrent M. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar // Physical Review Letters. – 2006. – T. 97, № 21. – C. 215504.

Dimanov A., Jaoul O., Sautter V. Calcium self-diffusion in natural diopside single crystals // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1996. – T. 60, № 21. – C. 4095-4106.

Dobretsov N. L., Shatsky V. S. Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // Lithos. – 2004. – T. 78, № 3. – C. 307-318.

Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Green H. W. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – T. 243, № 1. – C. 85-93.

Dobson D. P., Dohmen R., Wiedenbeck M. Self-diffusion of oxygen and silicon in MgSiO₃ perovskite // Earth and Planetary Science Letters. – 2008. – T. 270, № 1. – C. 125-129.

Dohmen R., Chakraborty S. Fe–Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine // Physics and Chemistry of Minerals. – 2007. – T. 34, N_{2} 6. – C. 409-430.

Dohmen R., Chakraborty S., Becker H. W. Si and O diffusion in olivine and implications for characterizing plastic flow in the mantle // Geophysical research letters. – 2002. – T. 29, № 21. – C. 26-1-26-4.

Dorfman S. M., Badro J., Nabiei F., Prakapenka V., Gillet P. Iron-carbonate interaction at Earth's core-mantle boundary // AGU Fall Meeting Abstracts. – 2015. – C. V21C-3041.

Dorfman S. M., Prakapenka V. B., Meng Y., Duffy T. S. Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2012. – T. 117, № B8.

Dorogokupets P. I., Sokolova T. S., Danilov B. S., Litasov K. D. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // Geodynamics and Tectonophysics. – 2012. – T. 3, N_{2} 2. – C. 126-166.

Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Kantor I., McCammon C., Crichton W., Urusov V. Decomposition of ferropericlase ($Mg_{0.80}Fe_{0.20}$) O at high pressures and temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – T. 390, No 1. – C. 41-45.

Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Annersten H., Hålenius E., Harryson H. Stability of $(Mg_{0.5}Fe_{0.5})$ O and $(Mg_{0.8}Fe_{0.2})$ O magnesiowüstites in the lower mantle // European Journal of Mineralogy. – 2001. – T. 13, No 5. – C. 857-861.

Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Saxena S. K., Annersten H., Hålenius E., Harryson H., Tutti F., Rekhi S., Le Bihan T. Stability of ferropericlase in the lower mantle // Science. – 2000. – T. 289, № 5478. – C. 430-432.

Farver J. R. Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations // Earth and Planetary Science Letters. – 1989. – T. 92, № 3-4. – C. 386-396.

Farver J. R. Oxygen self-diffusion in calcite: dependence on temperature and water fugacity // Earth and Planetary Science Letters. – 1994. – T. 121, № 3-4. – C. 575-587.

Farver J. R., Yund R. A. The effect of hydrogen, oxygen, and water fugacity on oxygen diffusion in alkali feldspar // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1990. – T. 54, № 11. – C. 2953-2964.

Fei H., Wiedenbeck M., Yamazaki D., Katsura T. No effect of water on oxygen self diffusion rate in forsterite // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2014. – T. 119, № 10. – C. 7598-7606.

Fei Y., Brosh E. Experimental study and thermodynamic calculations of phase relations in the Fe–C system at high pressure // Earth and Planetary Science Letters. – 2014. – T. 408. – C. 155-162.

Fei Y., Mao H.-K. Static compression of Mg(OH)₂ to 78 GPa at high temperature and constraints on the equation of state of fluid H2O // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1993. – T. 98, № B7. – C. 11875-11884.

Fei Y., Mao H.-K. In situ determination of the NiAs phase of FeO at high pressure and temperature // Science. – 1994. – T. 266, № 5191. – C. 1678.

Fei Y., Zhang L., Corgne A., Watson H., Ricolleau A., Meng Y., Prakapenka V. Spin transition and equations of state of (Mg, Fe)O solid solutions // Geophysical Research Letters. – 2007. – T. 34, № 17.

Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M. Structural refinements of magnesite at very high pressure // American Mineralogist. – 2002. – T. 87, № 8-9. – C. 1261-1265.

Fischer R. A., Campbell A. J., Lord O. T., Shofner G. A., Dera P., Prakapenka V. B. Phase transition and metallization of FeO at high pressures and temperatures // Geophysical Research Letters. – 2011a. – T. 38, № 24.

Fischer R. A., Campbell A. J., Shofner G. A., Lord O. T., Dera P., Prakapenka V. B. Equation of state and phase diagram of FeO // Earth and Planetary Science Letters. – 2011b. – T. 304, № 3. – C. 496-502.

Franzolin E., Schmidt M., Poli S. Ternary Ca–Fe–Mg carbonates: subsolidus phase relations at 3.5 GPa and a thermodynamic solid solution model including order/disorder // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2011. - T. 161, N 2. - C. 213-227.

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. – 2004a. – T. 428, № 6981. – C. 409-412.

Frost D. J., McCammon C. A. The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 2008. – T. 36. – C. 389-420.

Frost D. J., Poe B. T., Trønnes R. G., Liebske C., Duba A., Rubie D. C. A new large-volume multianvil system // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004b. – T. 143. – C. 507-514.

Fukui H., Inoue T., Yasui T., Katsura T., Funakoshi K.-I., Ohtaka O. Decomposition of brucite up to 20 GPa // European Journal of Mineralogy. – 2005. – T. 17, № 2. – C. 261-267.

Galwey A. K., Brown M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1998. – T. 1. – C. 147-224.

Ganguly J., Cheng W., Chakraborty S. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1998. – T. 131, № 2-3. – C. 171-180.

Gao J., Niu J. J., Qin S., Wu X. Ultradeep diamonds originate from deep subducted sedimentary carbonates // Science China Earth Sciences. – 2016. – C. 1-11.

Ghosh S., Litasov K. D., Ohtani E. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali-and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2014. -T. 167, No 2. -C. 1-23.

Girnis A. V., Bulatov V. K., Brey G. P. Formation of primary kimberlite melts–constraints from experiments at 6–12 GPa and variable CO₂/H₂O // Lithos. – 2011. – T. 127, № 3. – C. 401-413.

Gittins J., Jago B. C. Differentiation of natrocarbonatite magma at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania // Mineralogical Magazine. – 1998. – T. 62, № 6. – C. 759-768.

Goldsmith J. R., Graf D. L., Witters J., Northrop D. A. Studies in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃: 1. Phase relations; 2. A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Compositions of some ferroan dolomites // The Journal of Geology. – 1962. – T. 70, $N_{\rm P}$ 6. – C. 659-688.

Goncharov A. G., Ionov D. A., Doucet L. S., Pokhilenko L. N. Thermal state, oxygen fugacity and C- O- H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia // Earth and Planetary Science Letters. – 2012. – T. 357. – C. 99-110.

Grassi D., Schmidt M. W. Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2011. – T. 162, N_{2} 1. – C. 169-191.

Green D. H., Wallace M. E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // Nature. – 1988. – T. 336. – C. 459-462.

Gunn S. C., Luth R. W. Carbonate reduction by Fe-SO melts at high pressure and high temperature // American Mineralogist. – 2006. – T. 91, № 7. – C. 1110-1116.

Gurney J. J., Helmstaedt H. H., Richardson S. H., Shirey S. B. Diamonds through time // Economic Geology. – 2010. – T. 105, № 3. – C. 689-712.

Haggerty S. E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // Nature. – 1986. – T. 320, № 6057. – C. 34-38.

Haggerty S. E. Mantle metasomes and the kinship between carbonatites and kimberlites // Carbonatites: Genesis and Evolution / K. Bell. – London: Unwin Hyman, 1989. – C. 546–560.

Halama R., Vennemann T., Siebel W., Markl G. The Gronnedal-Ika carbonatite–syenite complex, South Greenland: carbonatite formation by liquid immiscibility // Journal of Petrology. -2005. - T. 46, No 1. - C. 191-217.

Halikia I., Zoumpoulakis L., Christodoulou E., Prattis D. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis // European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2001. - T. 1, No 2. - C. 89-102.

Harmer R. E., Lee C. A., Eglington B. M. A deep mantle source for carbonatite magmatism: evidence from the nephelinites and carbonatites of the Buhera district, SE Zimbabwe // Earth and Planetary Science Letters. – 1998. – T. 158, N_{2} 3. – C. 131-142.

Hauri E., Shimizu N., Dieu J. J., Hart S. R. Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle // Nature. – 1993. – T. 365, № 6443. – C. 221-227.

Haygarth J. C., Getting I. C., Kennedy G. C. Determination of the Pressure of the Barium I - II Transition with Single - Stage Piston - Cylinder Apparatus // Journal of Applied Physics. – 1967. – T. 38, № 12. – C. 4557-4564.

Hembree P., Wagner J. B. The Diffusion of Fe^{55} in Wustite as a Function of Composition at 1100°C // Transactions of the Metallurgical Society of AIME 1970.

Herbstein F. H., Snyman J. A. Identification of Eckstrom-Adcock iron carbide as Fe₇C₃ // Inorganic Chemistry. – 1964. – T. 3, № 6. – C. 894-896. Hernlund J., Leinenweber K., Locke D., Tyburczy J. A. A numerical model for steady-state temperature distributions in solid-medium high-pressure cell assemblies // American Mineralogist. – 2006. – T. 91, № 2-3. – C. 295-305.

Hier - Majumder S., Anderson I. M., Kohlstedt D. L. Influence of protons on Fe - Mg interdiffusion in olivine // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2005. – T. 110, № B2.

Hillert M., Höglund L., Ågren J. Diffusion in interstitial compounds with thermal and stoichiometric defects // Journal of Applied Physics. – 2005. – T. 98, № 5. – C. 053511.

Hilton D. R., Fischer T. P., Marty B. Noble gases and volatile recycling at subduction zones // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2002. – T. 47, № 1. – C. 319-370.

Himmel L., Mehl R., Birchenall C. E. Self-diffusion of iron in iron oxides and the Wagner theory of oxidation // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1953. – T. 197, N_{\odot} 6. – C. 827-43.

Heaney P. J., Heaney P. J., Vicenzi E. P., Giannuzzi L. A., Livi K. J. Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials //American Mineralogist. $-2001. - T. 86. - N_{2}. 9. - C. 1094-1099.$

Holland T. J. B., Redfern S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics // Mineralogical Magazine. -1997. - T. 61, No 1. - C. 65-77.

Holzapfel C., Chakraborty S., Rubie D. C., Frost D. J. Fe–Mg interdiffusion in wadsleyite: The role of pressure, temperature and composition and the magnitude of jump in diffusion rates at the 410km discontinuity // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2009. – T. 172, N_{2} 1. – C. 28-33.

Holzapfel C., Rubie D. C., Frost D. J., Langenhorst F. Fe-Mg interdiffusion in (Mg, Fe)SiO₃ perovskite and lower mantle reequilibration // Science. – 2005. – T. 309, № 5741. – C. 1707-1710.

Holzapfel C., Rubie D. C., Mackwell S. J., Frost D. J. Effect of pressure on Fe–Mg interdiffusion in $(Fe_xMg_{1-x})O$, ferropericlase // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2003. – T. 139, No 1. – C. 21-34.

Hong S. M., Akaishi M., Yamaoka S. Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // Journal of Crystal Growth. – 1999. – T. 200, N_{2} 1. – C. 326-328.

Huang W.-L., Wyllie P. J. Melting relationships in the systems CaO-CO₂ and MgO-CO₂ to 33 kilobars // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1976. – T. 40, № 2. – C. 129-132.

Ionov D. A., Doucet L. S., Ashchepkov I. V. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite // Journal of Petrology. -2010. - T. 51, No 11. - C. 2177-2210.

Irifune T., Isshiki M., Sakamoto S. Transmission electron microscope observation of the high-pressure form of magnesite retrieved from laser heated diamond anvil cell // Earth and Planetary Science Letters. $-2005. - T. 239. - N_{\odot}. 1. - C. 98-105.$

Irifune T., Sumiya H. Nature of polycrystalline diamond synthesized by direct conversion of graphite using Kawai-type multianvil apparatus // New Diamond and Frontier Carbon Technology. – 2004. – T. 14. – C. 313-327.

Irving A. J., Wyllie P. J. Melting relationships in CaO-CO₂ and MgO-CO₂ to 36 kilobars with comments on CO₂ in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. -1973. -T. 20, No 2. -C. 220-225.

Irving A. J., Wyllie P. J. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join CaCO₃-MgCO₃ 36 kb // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1975. – T. 39, № 1. – C. 35-53.

Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle // Nature. – 2004. – T. 427, № 6969. – C. 60-63.

Ito E. Theory and practice—multianvil cells and high-pressure experimental methods // Treatise on Geophysics. -2007. - T. 2. - C. 197-230.

Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – T. 68, № 11. – C. 2561-2575.

Jablon B. M., Navon O. Most diamonds were created equal // Earth and Planetary Science Letters. – 2016. – T. 443. – C. 41-47.

Jacobsen S. D., Holl C. M., Adams K. A., Fischer R. A., Martin E. S., Bina C. R., Lin J.-F., Prakapenka V. B., Kubo A., Dera P. Compression of single-crystal magnesium oxide to 118 GPa and a ruby pressure gauge for helium pressure media // American Mineralogist. – 2008. – T. 93, № 11-12. – C. 1823-1828.

Jarrard R. D. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2003. – T. 4, N_{2} 5.

Johannes W. An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ // American Journal of Science. – 1969. – T. 267, № 9. – C. 1083-1104.

Johannes W., Puhan D. The calcite-aragonite transition, reinvestigated // Contributions to Mineralogy and Petrology. -1971. - T. 31, $N_{2} 1. - C. 28-38$.

Johnson M. C., Walker D. Brucite $[Mg(OH)_2]$ dehydration and the molar volume of H₂O to 15 GPa // American Mineralogist. – 1993. – T. 78, No 3-4. – C. 271-284.

Johnston F. K. B., Turchyn A. V., Edmonds M. Decarbonation efficiency in subduction zones: Implications for warm Cretaceous climates // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – T. 303, № 1. – C. 143-152.

Jones A. P., Genge M., Carmody L. Carbonate melts and carbonatites // Rev Mineral Geochem. – 2013. – T. 75, № 1. – C. 289-322.

Joswig W., Stachel T., Harris J. W., Baur W. H., Brey G. P. New Ca-silicate inclusions in diamonds - tracers from the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1999. – T. 173, $N_{\rm P}$ 1-2. – C. 1-6.

Kagi H., Lu R., Davidson P., Goncharov A. F., Mao H.-K., Hemley R. J. Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high PT near infrared spectroscopy // Mineralogical Magazine. – 2000. – T. 64, № 6. – C. 1089-1097.

Kakizawa S., Inoue T., Suenami H., Kikegawa T. Decarbonation and melting in MgCO₃– SiO₂ system at high temperature and high pressure // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. – 2015. – T. 110, No 4. – C. 179-188.

Kamenetsky M. B., Sobolev A. V., Kamenetsky V. S., Maas R., Danyushevsky L. V., Thomas R., Pokhilenko N. P., Sobolev N. V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // Geology. – 2004. – T. 32, N 10. – C. 845-848.

Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // Mineralogical Magazine. – 2009. – T. 73, № 5. – C. 797-816.

Kaminsky F. V., Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // The Canadian Mineralogist. – 2011. – T. 49, № 2. – C. 555-572.

Kaminsky F. V., Wirth R., Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamonds from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association // The Canadian Mineralogist. – 2013. – T. 51, № 5. – C. 669-688.

Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. Morphology of synthetic diamonds grown from Na₂CO₃ solvent-catalyst // Journal of Crystal Growth. – 1990. – T. 106, № 2-3. – C. 471-475.

Kang N., Schmidt M. W., Poli S., Franzolin E., Connolly J. A. Melting of siderite to 20GPa and thermodynamic properties of FeCO₃-melt // Chemical Geology. – 2015. – T. 400. – C. 34-43.

Katsura T., Ito E. The system Mg_2SiO_4 - Fe₂SiO₄ at high pressures and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1989. – T. 94, No B11. – C. 15663-15670.

Katsura T., Ito E. Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO₃-MgCO₃ system at high pressures-Implications to evolution of the earth's atmosphere // Earth and Planetary Science Letters. – 1990. – T. 99. – C. 110-117.

Katsura T., Tsuchida Y., Ito E., Yagi T., Utsumi W., Akimoto S. Stability of magnesite under the lower mantle conditions // Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences. – 1991. – T. 67, № 4. – C. 57-60.

Katsura T., Yamada H., Nishikawa O., Song M., Kubo A., Shinmei T., Yokoshi S., Aizawa Y., Yoshino T., Walter M. J. Olivine - wadsleyite transition in the system (Mg,Fe)₂SiO₄ // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2004. – T. 109, № B2. – B02209

Katsura T., Yamada H., Shinmei T., Kubo A., Ono S., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M. J., Ito E., Urakawa S. Post-spinel transition in Mg₂SiO₄ determined by high P–T in situ X-ray diffractometry // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2003. – T. 136, № 1. – C. 11-24.

Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E. Adiabatic temperature profile in the mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2010. - T. 183, No 1. - C. 212-218.

Kelemen P. B., Manning C. E. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up // Proceedings of the National Academy of Sciences. -2015. - T. 112, No 30. - C. E3997-E4006.

Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // Journal of Geophysical Research. – 1976. – T. 81, № 14. – C. 2467-2470.

Kerrick D. M., Connolly J. A. D. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // Nature. – 2001a. – T. 411, № 6835. – C. 293-296.

Kerrick D. M., Connolly J. A. D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // Earth and Planetary Science Letters. – 2001b. – T. 189, N_{0} 1. – C. 19-29.

Khawam A., Flanagan D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // The journal of physical chemistry B. – 2006. – T. 110, № 35. – C. 17315-17328.

Kiseeva E. S., Litasov K. D., Yaxley G. M., Ohtani E., Kamenetsky V. S. Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9–21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle // Journal of Petrology. -2013. - T. 54, No 8. - C. 1555-1583.

Kiseeva E. S., Yaxley G. M., Hermann J., Litasov K. D., Rosenthal A., Kamenetsky V. S. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5–5.5 GPa—implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle // Journal of Petrology. – 2012. – C. 727-759.

Kjarsgaard B., Hamilton D. Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites // Mineralogical Magazine. – 1988. – T. 52, № 364. – C. 43-55. Kjarsgaard B., Hamilton D. The genesis of carbonatites by immiscibility // Carbonatites: genesis and evolution. Unwin Hyman, London. – 1989. – C. 388-404.

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. – T. 112. – C. 648-659.

Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond-growing fluids // American Mineralogist. – 2006. – T. 91, № 2-3. – C. 353-365.

Koch-Müller M., Jahn S., Birkholz N., Ritter E., Schade U. Phase transitions in the system CaCO₃ at high P and T determined by in situ vibrational spectroscopy in diamond anvil cells and first-principles simulations // Physics and Chemistry of Minerals. – 2016. – T. 43, N_{2} 8. – C. 545-561.

Komabayashi T., Hirose K., Nagaya Y., Sugimura E., Ohishi Y. High-temperature compression of ferropericlase and the effect of temperature on iron spin transition // Earth and Planetary Science Letters. -2010. - T. 297, $N_{2} 3. - C. 691-699$.

Kondo T., Ohtani E., Hirao N., Yagi T., Kikegawa T. Phase transitions of (Mg,Fe)O at megabar pressures // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004. – T. 143. – C. 201-213.

Korsakov A. V., De Gussem K., Zhukov V. P., Perraki M., Vandenabeele P., Golovin A. V. Aragonite-calcite-dolomite relationships in UHPM polycrystalline carbonate inclusions from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // European Journal of Mineralogy. – 2009a. – T. 21, № 6. – C. 1301-1311.

Korsakov A. V., Golovin A. V., De Gussem K., Sharygin I. S., Vandenabeele P. First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2009b. – T. 73, № 3. – C. 424-427.

Korsakov A. V., Vandenabeele P., Perraki M., Moens L. First findings of monocrystalline aragonite inclusions in garnet from diamond-grade UHPM rocks (Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan) // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. $-2011. - T. 80, N \ge 1. - C. 21-26.$

Kraus W., Nolze G. POWDER CELL–a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – T. 29, N_{2} 3. – C. 301-303.

Kubo T., Ohtani E., Kato T., Shinmei T., Fujino K. Effects of water on the α - β transformation kinetics in San Carlos olivine // Science. – 1998. – T. 281, No 5373. – C. 85-87.

Kumar M. D. S., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond from supercritical H_2O-CO_2 fluid at high pressure and high temperature // Journal of Crystal Growth. – 2000. – T. 213, No 1. - C. 203-206.

Kushiro I., Satake H., Akimoto S. Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1975. – T. 28. – C. 116-120.

L'vov B. V. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates // Thermochimica Acta. – 2002. – T. 386, № 1. – C. 1-16.

Lavina B., Dera P., Downs R. T., Yang W., Sinogeikin S., Meng Y., Shen G., Schiferl D. Structure of siderite $FeCO_3$ to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition // Physical Review B. – 2010. – T. 82, No 6. – C. 064110.

Leost I., Stachel T., Brey G. P., Harris J. W., Ryabchikov I. D. Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2003. - T. 145, No 1. - C. 15-24.

Leung I., Guo W., Friedman I., Gleason J. Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian // Nature. – 1990. – T. 346, № 6282. – C. 352.

Leung I. S., Taylor L. A., Tsao C. S., Han Z. SiC in diamond and kimberlites: Implications for nucleation and growth of diamond // International Geology Review. – 1996. – T. 38, № 7. – C. 595-606.

Levchenko E. V., Evteev A. V., Belova I. V., Murch G. E. Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite // Acta Materialia. -2009. - T. 57, No 3. - C. 846-853.

Li Z., Li J., Lange R., Liu J., Militzer B. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle // Earth and Planetary Science Letters. – 2017. – T. 457. – C. 395-402.

Lin J.-F., Heinz D. L., Mao H.-k., Hemley R. J., Devine J. M., Li J., Shen G. Stability of magnesiowüstite in Earth's lower mantle // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2003. – T. 100, № 8. – C. 4405-4408.

Lin J.-F., Struzhkin V. V., Jacobsen S. D., Hu M. Y., Chow P., Kung J., Liu H., Mao H.-k., Hemley R. J. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle // Nature. – 2005. – T. 436, № 7049. – C. 377-380.

Lin J.-F., Vankó G., Jacobsen S. D., Iota V., Struzhkin V. V., Prakapenka V. B., Kuznetsov A., Yoo C.-S. Spin transition zone in Earth's lower mantle // Science. – 2007. – T. 317, № 5845. – C. 1740-1743.

Litasov K. D., Fei Y., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K. Thermal equation of state of magnesite to 32 GPa and 2073 K // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2008. – T. 168, N_{2} 3. – C. 191-203.

Litasov K. D., Ohtani E. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // Geological Society of America Special Papers. – 2007. – T. 421. – C. 115-156.

Litasov K. D., Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂–Na₂O–CO₂ to the lower mantle depths // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2009. – T. 177, N_{2} 1. – C. 46-58.

Litasov K. D., Ohtani E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // Earth and Planetary Science Letters. -2010. - T. 295, No 1. - C. 115-126.

Litasov K. D., Shatskiy A., Gavryushkin P. N., Bekhtenova A. E., Dorogokupets P. I., Danilov B. S., Higo Y., Akilbekov A. T., Inerbaev T. M. *P-V-T* equation of state of CaCO₃ aragonite to 29GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2017. – T. 265. – C. 82-91.

Litasov K. D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G. M. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // Geology. -2013. - T. 41, No 1. - C. 79-82.

Litasov K. D., Shatskiy A., Terasaki H., Ohtani E. Carbonate-silicate-iron reactions and stability of C-O-H species in the Earth's mantle // G-COE symposium Dynamic Earth and Heterogeneous Structure. – T. 1 – Sendai, 2010. – C. 1.

Litasov K. D., Shatskiy A. F., Ohtani E. Interaction of Fe and Fe₃C with hydrogen and nitrogen at 6–20 GPa: a study by in situ X-ray diffraction // Geochemistry International. – 2016. – T. 54, N 10. – C. 914-921.

Liu J., Lin J.-F., Prakapenka V. B. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier // Scientific reports. – 2015. – T. 5.

Lobanov S. S., Goncharov A. F., Litasov K. D. Optical properties of siderite (FeCO₃) across the spin transition: Crossover to iron-rich carbonates in the lower mantle // American Mineralogist. -2015. - T. 100, No 5-6. - C. 1059-1064.

Lord O. T., Walter M. J., Dasgupta R., Walker D., Clark S. M. Melting in the Fe–C system to 70 GPa // Earth and Planetary Science Letters. -2009. - T. 284, No 1. - C. 157-167.

Luth R.W. Volatiles in Earth's Mantle // Treatise on Geochemistry Second edition – 2014 – 3 – C. 355–391

Luth R. W. Diamonds, Eclogites, and the Oxidation State of the Earth's Mantle // Science. – 1993. – T. 261. – №. 5117. – C. 66-68.

Maeda F., Ohtani E., Kamada S., Sakamaki T., Hirao N., Ohishi Y. Diamond formation in the deep lower mantle: a high-pressure reaction of $MgCO_3$ and SiO_2 // Scientific Reports. – 2017. – T. 7.

Mao H.-K., Shu J., Fei Y., Hu J., Hemley R. J. The wüstite enigma // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 1996. – T. 96, № 2. – C. 135-145.

Mao H.-K., Hemley R. J., Mao A. L. Recent design of ultrahigh - pressure diamond cell //

High - pressure science and technology. - T. 309 - AIP Publishing, 1994. - C. 1613-1616.

Mao Z., Lin J. F., Liu J., Prakapenka V. B. Thermal equation of state of lower - mantle ferropericlase across the spin crossover // Geophysical Research Letters. – 2011. – T. 38, № 23.

Martinez I., Zhang J. Z., Reeder R. J. In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature: Evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite // American Mineralogist. – 1996. – T. 81, № 5-6. – C. 611-624.

Marty B., Tolstikhin I. N. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // Chemical Geology. – 1998. – T. 145, № 3. – C. 233-248.

Marx P. C. Pyrrhotine and the origin of terrestrial diamonds // Mineral. Mag. – 1972. – T. 38. – C. 636-638.

Mathez E. A., Fogel R. A., Hutcheon I. D., Marshintsev V. K. Carbon isotopic composition and origin of SiC from kimberlites of Yakutia, Russia // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1995. – T. 59, № 4. – C. 781-791.

Mattila A., Pylkkänen T., Rueff J., Huotari S., Vanko G., Hanfland M., Lehtinen M., Hämäläinen K. Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO₃ studied by X-ray emission spectroscopy // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – T. 19, № 38. – C. 386206.

McCammon C. A., Ringwood A. E., Jackson I. Thermodynamics of the system Fe—FeO— MgO at high pressure and temperature and a model for formation of the Earth's core // Geophysical Journal International. – 1983. – T. 72, № 3. – C. 577-595.

Mei S., Kohlstedt D. L. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates: 2. Dislocation creep regime // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2000. – T. 105, № B9. – C. 21471-21481.

Merlini M., Hanfland M., Crichton W. A. CaCO₃-III and CaCO₃-VI, high-pressure polymorphs of calcite: possible host structures for carbon in the Earth's mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2012. – T. 333. – C. 265-271.

Merlini M., Hanfland M., Salamat A., Petitgirard S., Müller H. The crystal structures of $Mg_2Fe_2C_4O_{13}$, with tetrahedrally coordinated carbon, and $Fe_{13}O_{19}$, synthesized at deep mantle conditions // American Mineralogist. – 2015. – T. 100, No 8-9. – C. 2001-2004.

Meyer H. O. Genesis of diamond: a mantle saga // American Mineralogist. – 1985. – T. 70, № 3-4. – C. 344-355.

Mikhno A. O., Korsakov A. V. K₂O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system // Gondwana Research. – 2013. – T. 23, N_{2} 3. – C. 920-930.

Murakami M., Hirose K., Ono S., Tsuchiya T., Isshiki M., Watanuki T. High pressure and high temperature phase transitions of FeO // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004. – T. 146, $N_{\rm P}$ 1. – C. 273-282.

Nakajima Y., Takahashi E., Sata N., Nishihara Y., Hirose K., Funakoshi K., Ohishi Y. Thermoelastic property and high-pressure stability of Fe_7C_3 : Implication for iron-carbide in the Earth's core // American Mineralogist. – 2011. – T. 96, No 7. – C. 1158-1165.

Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K.-i. "Carbon in the core" revisited // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2009. – T. 174, № 1. – C. 202-211.

Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature. – 1991. – T. 353, № 6346. – C. 746.

Navon O., Hutcheon I. D., Rossman G. R., Wasserburg G. J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature. – 1988. – T. 335. – C. 784-789.

Newton R. C., Sharp W. E. Stability of forsterite+ CO_2 and its bearing on the role of CO_2 in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 1975. – T. 26, No 2. – C. 239-244.

Nishiyama N., Wang Y., Sanehira T., Irifune T., Rivers M. L. Development of the multianvil assembly 6-6 for DIA and D-DIA type high-pressure apparatuses // High Pressure Research. -2008. - T. 28, No 3. - C. 307-314.

Nixon P. H. A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration // Journal of Geodynamics. -1995. - T. 20, No 4. - C. 305-329.

O'Reilly S. Y., Griffin W. Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle // Lithos. – 2000. – T. 53, № 3. – C. 217-232.

O'Reilly S. Y., Griffin W. L. The continental lithosphere–asthenosphere boundary: can we sample it? // Lithos. – 2010. – T. 120, N_{2} 1. – C. 1-13.

Oganov A. R., Glass C. W., Ono S. High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – T. 241, № 1. – C. 95-103.

Oganov A. R., Hemley R. J., Hazen R. M., Jones A. P. Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – T. 75, $N_{\rm P}$ 1. – C. 47-77.

Oganov A. R., Ono S., Ma Y., Glass C. W., Garcia A. Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and CO₂ and their role in Earth's lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. -2008. -T. 273. -C. 38-47.

Ogasawara Y., Ohta M., Fukasawa K., Katayama I., Maruyama S. Diamond - bearing and diamond - free metacarbonate rocks from Kumdy–Kol in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan //Island Arc. – 2000. – T. 9. – N_{\odot} . 3. – C. 400-416.

Ohfuji H., Nakaya M., Yelisseyev A. P., Afanasiev V. P., Litasov K. D. Mineralogical and crystallographic features of polycrystalline yakutite diamond // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. $-2017. - T. 112. - N_{\odot}. 1. - C. 46-51.$

Ohta K., Cohen R. E., Hirose K., Haule K., Shimizu K., Ohishi Y. Experimental and theoretical evidence for pressure-induced metallization in FeO with rocksalt-type structure // Physical Review Letters. -2012. - T. 108, No 2. - C. 026403.

Ohta K., Fujino K., Kuwayama Y., Kondo T., Shimizu K., Ohishi Y. Highly conductive iron rich (Mg, Fe)O magnesiowüstite and its stability in the Earth's lower mantle // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2014. – T. 119, N_{2} 6. – C. 4656-4665.

Ohtani E., Hirao N., Kondo T., Ito M., Kikegawa T. Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core // Physics and Chemistry of Minerals. -2005. - T. 32, No 1. -C. 77-82.

Okada T., Utsumi W., Kaneko H., Yamakata M., Shimomura O. In situ X-ray observations of the decomposition of brucite and the graphite–diamond conversion in aqueous fluid at high pressure and temperature // Physics and Chemistry of Minerals. – 2002. – T. 29, № 7. – C. 439-445.

Ono S., Katsura T., Ito E., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M., Urakawa S., Utsumi W., Funakoshi K. In situ observation of ilmenite - perovskite phase transition in MgSiO₃ using synchrotron radiation // Geophysical Research Letters. – 2001. – T. 28, № 5. – C. 835-838.

Ono S., Kikegawa T., Higo Y. In situ observation of a garnet/perovskite transition in CaGeO₃ // Physics and Chemistry of Minerals. -2011. - T. 38, No 9. - C. 735-740.

Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. High-pressure transition of CaCO₃ // American Mineralogist. – 2007a. – T. 92, № 7. – C. 1246-1249.

Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y., Tsuchiya J. Post-aragonite phase transformation in CaCO₃ at 40 GPa // American Mineralogist. – 2005. – T. 90, № 4. – C. 667-671.

Ono S., Ohishi Y., Kikegawa T. High-pressure study of rhombohedral iron oxide, FeO, at pressures between 41 and 142 GPa // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007b. – T. 19, N_{\odot} 3. – C. 036205.

Onodera A., Ohtani A. Fixed points for pressure calibration above 100 kbars related to semiconductor - metal transitions // Journal of Applied Physics. – 1980. – T. 51, № 5. – C. 2581-2585.

Osugi J., Shimizu K., Inoue K., Yasunami K. A compact cubic anvil high pressure apparatus // Review of Physical Chemistry of Japan. – 1964. – T. 34, № 1. – C. 1-6.

Ozawa H., Hirose K., Ohta K., Ishii H., Hiraoka N., Ohishi Y., Seto Y. Spin crossover, structural change, and metallization in NiAs-type FeO at high pressure // Physical Review B. – 2011. – T. 84, № 13. – C. 134417.

Ozawa H., Hirose K., Tateno S., Sata N., Ohishi Y. Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210GPa // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2010. – T. 179, № 3. – C. 157-163.

Paidassi J. The kinetics of the air oxidation of iron in the range 700-1250 °C // Acta Metallurgica. – 1958. – T. 6, № 3. – C. 184-194.

Palaich S. E. M., Heffern R. A., Hanfland M., Lausi A., Kavner A., Manning C. E., Merlini M. High-pressure compressibility and thermal expansion of aragonite // American Mineralogist. – 2016. – T. 101, № 7. – C. 1651-1658.

Palyanov Y. N., Bataleva Y. V., Sokol A. G., Borzdov Y. 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. – 2013. – T. 110, № 51. – C. 20408-20413.

Palyanov Y. N., Borzdov Y. M., Bataleva Y. V., Sokol A., Palyanova G., Kupriyanov I. Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2007a. – T. 260, № 1. – C. 242-256.

Palyanov Y. N., Khokhryakov A. F., Borzdov Y. M., Kupriyanov I. N. Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // Crystal Growth and Design. $-2013. - T. 13. - N_{\odot}. 12. - C. 5411-5419.$

Palyanov Y. N., Shatsky V. S., Sobolev N. V., Sokol A. G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2007b. – T. 104, № 22. – C. 9122-9127.

Palyanov Y. N., Sokol A., Borzdov M., Khokhryakov A. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // Lithos. -2002a. - T. 60, No 3. - C. 145-159.

Palyanov Y. N., Sokol A., Borzdov Y. M., Khokhryakov A., Shatsky A., Sobolev N. The diamond growth from Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ and Cs₂CO₃ solvent-catalysts at P= 7 GPa and T= 1700–1750°C // Diamond and Related Materials. – 1999a. – T. 8, N_{2} 6. – C. 1118-1124.

Palyanov Y. N., Sokol A., Borzdov Y. M., Khokhryakov A., Sobolev N. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature. – 1999b. – T. 400, № 6743. – C. 417-418.

Palyanov Y. N., Sokol A. G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // Lithos. – 2009. – T. 112. – C. 690-700.

Palyanov Y. N., Sokol A. G., Borzdov Y. M., Khokhryakov A. F., Sobolev N. V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // American Mineralogist. – 2002b. – T. 87, № 7. – C. 1009-1013.

Palyanov Y. N., Sokol A. G., Tomilenko A. A., Nikolay V. Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // European Journal of Mineralogy. – 2005. – T. 17, № 2. – C. 207-214.

Panero W. R., Kabbes J. E. Mantle - wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II // Geophysical research letters. – 2008. – T. 35, № 14.

Phillips B., Muan A. Phase equilibria in the system CaO - iron oxide in air and at 1 atm. O₂ pressure // Journal of the American Ceramic Society. $-1958. - T. 41. - N_{\odot} \cdot 11. - C. 445-454.$

Pickard C. J., Needs R. J. Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures // Physical Review B. – 2015. – T. 91, № 10. – C. 104101.

Plank T., Langmuir C. H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chemical Geology. – 1998. – T. 145, № 3. – C. 325-394.

Pokhilenko L. N., Pokhilenko N. P., Fedorov I. I., Tomilenko A. A., Usova L. V., Fomina L. N. Fluid regime peculiarities of the lithosphere mantle of the Siberian platform // Deep-seated magmatism, its sources and plumes. Proceedings of VIII International Workshop –Vladivostok:, 2008.

Prakapenka V. B., Kubo A., Kuznetsov A., Laskin A., Shkurikhin O., Dera P., Rivers M. L., Sutton S. R. Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium // High Pressure Research. – 2008. – T. 28, N_{2} 3. – C. 225-235.

Prescher C., Prakapenka V. B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // High Pressure Research. -2015. - T. 35, No 3. - C. 223-230.

Presnall D. C., Gudfinnsson G. H. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle // Geological Society of America Special Papers. – 2005. – T. 388. – C. 207-216.

Pyle J. M., Haggerty S. E. Eclogites and the metasomatism of eclogites from the Jagersfontein Kimberlite: Punctuated transport and implications for alkali magmatism // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1998. – T. 62, N 7. – C. 1207-1231.

Richardson S. H., Shirey S. B., Harris J. W. Episodic diamond genesis at Jwaneng, Botswana, and implications for Kaapvaal craton evolution // Lithos. – 2004. – T. 77, № 1. – C. 143-154.

Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V. S., Kuzmin D. V. Metal saturation in the upper mantle // Nature. – 2007. – T. 449, № 7161. – C. 456-458.

Rohrbach A., Schmidt M. W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // Nature. – 2011. – T. 472, № 7342. – C. 209-212.

Saha S., Bengtson A., Morgan D. Effect of anomalous compressibility on Fe diffusion in ferropericlase throughout the spin crossover in the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2013. – T. 362. – C. 1-5.

Santillán J., Williams Q. A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the postaragonite phase transition in CaCO₃ // American Mineralogist. – 2004. – T. 89, № 8-9. – C. 1348-1352.

Sato K., Akaishi M., Yamaoka S. Spontaneous nucleation of diamond in the system MgCO₃– CaCO₃–C at 7.7 GPa // Diamond and Related Materials. – 1999. – T. 8, № 10. – C. 1900-1905.

Sato K., Katsura T. Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite plus magnesite up to 8.5 GPa // Earth and Planetary Science Letters. – 2001a. – T. 184, № 2. – C. 529-534.

Sato K., Katsura T. Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite+ magnesite up to 8.5 GPa // Earth and Planetary Science Letters. – 2001b. – T. 184, № 2. – C. 529-534.

Saxena S. K., Liermann H.-P., Shen G. Formation of iron hydride and high-magnetite at high pressure and temperature // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004. – T. 146, № 1. – C. 313-317.

Schneider A., Inden G. Carbon diffusion in cementite (Fe₃C) and Hägg carbide (Fe₅C₂) // Calphad. -2007. - T. 31, No 1. - C. 141-147.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 1994. – T. 58, № 2. – C. 761-771.

Schurmann E., Wurm P. Phase diagrams and reduction equilibria of the ternary system Fe-Fe₂O₃-CaO Between 550 and 1070°C //Arch. Eisenhuttenwes. – 1973. – T. 44. – №. 9. – C. 637-645.

Scott H. P., Hemley R. J., Mao H.-k., Herschbach D. R., Fried L. E., Howard W. M., Bastea S. Generation of methane in the Earth's mantle: in situ high pressure–temperature measurements of carbonate reduction // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2004. – T. 101, № 39. – C. 14023-14026.

Scott H. P., Williams Q., Knittle E. Stability and equation of state of Fe₃C to 73 GPa: Implications for carbon in the Earth's core // Geophysical research letters. -2001. - T. 28, No 9. - C. 1875-1878.

Seagle C. T., Heinz D. L., Campbell A. J., Prakapenka V. B., Wanless S. T. Melting and thermal expansion in the Fe–FeO system at high pressure // Earth and Planetary Science Letters. – 2008. – T. 265, № 3. – C. 655-665.

Selverstone J., Franz G., Thomas S., Getty S. Fluid variability in 2 GPa eclogites as an indicator of fluid behavior during subduction // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1992. – T. 112, № 2-3. – C. 341-357.

Seto Y., Hamane D., Nagai T., Fujino K. Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation // Physics and Chemistry of Minerals. -2008. - T. 35, No 4. - C. 223-229.

Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T., Sata N. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments // Review of High Pressure Science and Technology. – 2010. – T. 20, № 3.

Sharygin I. S., Golovin A. V., Korsakov A. V., Pokhilenko N. P. Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia)–a new locality and host rock type // European Journal of Mineralogy. – 2013. – T. 25, N_{2} 5. – C. 825-834.

Sharygin I. S., Litasov K. D., Shatskiy A., Golovin A. V., Ohtani E., Pokhilenko N. P. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes // Gondwana Research. – 2015. – T. 28, N_{0} 4. – C. 1391-1414.

Shatskiy A., Borzdov Y. M., Litasov K. D., Kupriyanov I. N., Ohtani E., Palyanov Y. N. Phase relations in the system $FeCO_3$ -CaCO₃ at 6 GPa and 900–1700° C and its relation to the system CaCO₃-FeCO₃-MgCO₃ // American Mineralogist. – 2014. – T. 99, No 4. – C. 773-785.

Shatskiy A., Katsura T., Litasov K. D., Shcherbakova A. V., Borzdov Y. M., Yamazaki D., Yoneda A., Ohtani E., Ito E. High pressure generation using scaled-up Kawai-cell // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2011. – T. 189, № 1-2. – C. 92-108.

Shatskiy A., Litasov K. D., Ohtani E., Borzdov Y. M., Khmelnikov A. I., Palyanov Y. N. Phase relations in the K₂CO₃–FeCO₃ and MgCO₃–FeCO₃ systems at 6 GPa and 900–1700°C // European Journal of Mineralogy. – 2015. – T. 27, N_{2} 4. – C. 487-499.

Shatskiy A., Litasov K. D., Sharygin I. S., Ohtani E. Composition of primary kimberlite melt in a garnet lherzolite mantle source: constraints from melting phase relations in anhydrous Udachnaya-East kimberlite with variable CO_2 content at 6.5 GPa // Gondwana Research. – 2017. – T. 45. – C. 208-227. Shatskiy A., Litasov K. D., Terasaki H., Katsura T., Ohtani E. Performance of semi-sintered ceramics as pressure-transmitting media up to 30 GPa // High Pressure Research. – 2010. – T. 30, N_{2} 3. – C. 443-450.

Shatskiy A., Sharygin I. S., Gavryushkin P. N., Litasov K. D., Borzdov Y. M., Shcherbakova A. V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Y. N., Ohtani E. The system K₂CO₃-MgCO₃ at 6 GPa and 900-1450 °C // American Mineralogist. – 2013. – T. 98, № 8-9. – C. 1593-1603.

Shatsky V. S., Ragozin A. L., Zedgenizov D. A., Mityukhin S. I. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // Lithos. -2008. - T. 105, No 3. - C. 289-300.

Shatsky V. S., Sobolev N. V., Vavilov M. A. Diamond-bearing meta¬morphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan). // Ultrahigh Pressure Metamorphism / Wang R. G. C. a. X. – U.K.: Cambridge University Press, 1995. – C. 427–455.

Shen G., Prakapenka V. B., Eng P. J., Rivers M. L., Sutton S. R. Facilities for high-pressure research with the diamond anvil cell at GSECARS // Journal of Synchrotron Radiation. – 2005. – T. 12, N_{2} 5. – C. 642-649.

Shen G., Rivers M. L., Wang Y., Sutton S. R. Laser heated diamond cell system at the Advanced Photon Source for in situ X-ray measurements at high pressure and temperature // Review of Scientific Instruments. – 2001. – T. 72, No 2. – C. 1273-1282.

Shimojuku A., Kubo T., Ohtani E., Nakamura T., Okazaki R., Dohmen R., Chakraborty S. Si and O diffusion in $(Mg,Fe)_2SiO_4$ wadsleyite and ringwoodite and its implications for the rheology of the mantle transition zone // Earth and Planetary Science Letters. – 2009. – T. 284, No 1. – C. 103-112.

Shirey S. B., Cartigny P., Frost D. J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D. G., Sobolev N. V., Walter M. J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – T. 75, № 1. – C. 355-421.

Shutong X., Okay A. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting // Science. – 1992. – T. 256, № 5053. – C. 80.

Siebert J., Guyot F., Malavergne V. Diamond formation in metal–carbonate interactions // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – T. 229, № 3. – C. 205-216.

Simkovich G. Formation of the compounds Fe₄N and Fe₃C via gas-metal reactions and derived properties of these compounds // Selected Topics in High Temperature Chemistry / Johannson O. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. – C. 331-352.

Skorodumova N. V., Belonoshko A. B., Huang L., Ahuja R., Johansson B. Stability of the MgCO₃ structures under lower mantle conditions // American Mineralogist. – 2005. – T. 90, № 5-6. – C. 1008-1011. Smith E. M, Shirey, S. B., Nestola, F., Bullock, E. S., Wang, J., Richardson, S. H., Wang,
W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // Science. – 2016. – T. 354.
– №. 6318. – C. 1403-1405.

Sobolev N. V. Deep - Seated Inclusions in Kimberlites and the Problem of the Composition of the Upper Mantle // AGU Special Publications. – 1977. – T. 11. – C. 1-279.

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. - T. 39, № 3. - C. 135-157.

Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. – 1990. – T. 343, № 6260. – C. 742.

Sokol A. G., Borzdov Y. M., Palyanov Y. N., Khokhryakov A. F., Nikolay V. An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite-carbon and dolomite-fluid-carbon systems // European Journal of Mineralogy. – 2001a. – T. 13, № 5. – C. 893-900.

Sokol A. G., Kupriyanov I. N., Palyanov Y. N., Kruk A. N., Sobolev N. V. Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3-7.5 GPa: implications for the role of H₂O in magma generation and formation of hydrous olivine // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – T. 101. – C. 133-155.

Sokol A. G., Palyanov Y. N., Kupriyanov I. N., Litasov K. D., Polovinka M. P. Effect of oxygen fugacity on the H₂O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 2010. – T. 74, N_{2} 16. – C. 4793-4806.

Sokol A. G., Palyanov Y. N., Palyanova G. A., Khokhryakov A. F., Borzdov Y. M. Diamond and graphite crystallization from C–O–H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond and Related Materials. – 2001b. – T. 10, № 12. – C. 2131-2136.

Sokol A. G., Palyanov Y. N., Palyanova G. A., Tomilenko A. A. Diamond crystallization in fluid and carbonate-fluid systems under mantle PT conditions: 1. Fluid composition // Geochemistry International. – 2004. – T. 42, № 9. – C. 830-838.

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 // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 2009. – T. 73, № 19. – C. 5820-5834.

Sokol A. G., Tomilenko A. A., Palyanov Y. N., Borzdov Y. M., Palyanova G. A., Khokhryakov A. F. Fluid regime of diamond crystallisation in carbonate-carbon systems // European Journal of Mineralogy. – 2000. – T. 12, № 2. – C. 367-375.

Solopova N. A., Dubrovinsky L. S., Spivak A. V., Litvin Y. A., Dubrovinskaia N. Melting and decomposition of MgCO₃ at pressures up to 84 GPa // Physics and Chemistry of Minerals. – 2015. – T. 42, N_{2} 1. – C. 73-81.

Speziale S., Milner A., Lee V., Clark S., Pasternak M., Jeanloz R. Iron spin transition in Earth's mantle // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2005. – T. 102, № 50. – C. 17918-17922.

Spivak A., Solopova N., Cerantola V., Bykova E., Zakharchenko E., Dubrovinsky L., Litvin Y. Raman study of MgCO₃–FeCO₃ carbonate solid solution at high pressures up to 55 GPa // Physics and Chemistry of Minerals. – 2014. – T. 41, N_{2} 8. – C. 633-638.

Spivak A. V., Litvin Y. A., Ovsyannikov S. V., Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S. Stability and breakdown of $Ca^{13}CO_3$ melt associated with formation of 13 C-diamond in static high pressure experiments up to 43GPa and 3900K // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 191. – C. 102-106.

Stacey F. D. Physics of the Earth, 4th edition. / Stacey F. D., Davis P. M.: Cambridge University Press, 2008. – 532 c.

Stachel T., Harris J. W. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // Ore Geology Reviews. – 2008. – T. 34, № 1. – C. 5-32.

Stachel T., Harris J. W., Brey G. P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1998. – T. 132, № 1. – C. 34-47.

Stachel T., Harris J. W., Brey G. P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2000. – T. 140, № 1. – C. 16-27.

Stagno V., Frost D. J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // Earth and Planetary Science Letters. -2010. - T. 300, $N_{\rm P} 1. - C. 72-84$.

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. – T. 493. – №. 7430. – C. 84-88.

Stagno V., Tange Y., Miyajima N., McCammon C. A., Irifune T., Frost D. J. The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity // Geophysical Research Letters. – 2011. – T. 38. – C. L19309.

Staudigel H. Chemical fluxes from hydrothermal alteration of the oceanic crust // Treatise on Geochemistry (Second Edition) / Turekian K. K., Holland, H. D. . – Oxford: Elsevier, 2014. – C. 583-606.

Strong H. M., Chrenko R. M. Diamond growth rates and physical properties of laboratorymade diamond // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – T. 75, № 12. – C. 1838-1843. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – T. 46, № 9. – C. 3668-3676.

Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakurai N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O., Kikegawa T. Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature // American Mineralogist. – 2001. – T. 86, № 9. – C. 997-1002.

Sumiya H., Toda N., Satoh S. High-quality large diamond crystals // New Diamond and Frontier Carbon Technology. – 2000. – T. 10, № 5. – C. 233-251.

Sun L., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond in the system of Ag_2CO_3 and graphite at high pressure and high temperatures // Journal of Crystal Growth. – 2000. – T. 213, No 3. - C. 411-414.

Susaki J.-l., Akaogi M., Akimoto S., Shimomura O. Garnet - perovskite transformation in CaGeO₃: In - situ X - ray measurements using synchrotron radiation // Geophysical Research Letters. – 1985. – T. 12, № 10. – C. 729-732.

Syracuse E. M., van Keken P. E., Abers G. A. The global range of subduction zone thermal models // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2010. – T. 183, № 1. – C. 73-90.

Takafuji N., Fujino K., Nagai T., Seto Y., Hamane D. Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs at the lower mantle // Physics and Chemistry of Minerals. -2006. - T. 33, N_{2} 10. -C. 651-654.

Tammann G. Uber Anlauffarben von Metallen // Z Anorg Allg Chem. – 1920. – T. 111. – C. 78-99.

Taniguchi T., Dobson D., Jones A. P., Rabe R., Milledge H. J. Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite- $K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9–10 GPa region // Journal of Materials Research. – 1996. – T. 11, No 10. – C. 2622-2632.

Tao R., Fei Y., Zhang L. Experimental determination of siderite stability at high pressure // American Mineralogist. – 2013. – T. 98, № 8-9. – C. 1565-1572.

Tateno S., Hirose K., Ohishi Y., Tatsumi Y. The structure of iron in Earth's inner core // Science. – 2010. – T. 330, № 6002. – C. 359-361.

Thomson A. R., Walter M. J., Kohn S. C., Brooker R. A. Slab melting as a barrier to deep carbon subduction // Nature. – 2016. – T. 529, № 7584. – C. 76-79.

Tsuzuki A., Sago S., Hirano S.-I., Naka S. High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides Fe_7C_3 and Fe_3C // Journal of Materials Science. – 1984. – T. 19, No 8. – C. 2513-2518.

Van Orman J. A., Fei Y., Hauri E. H., Wang J. Diffusion in MgO at high pressures: Constraints on deformation mechanisms and chemical transport at the core-mantle boundary // Geophysical Research Letters. -2003. - T. 30, No 2. 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. – T. 454, № 7204. – C. 622-630.

Wang A., Pasteris J. D., Meyer H. O. A., Dele-Duboi M. L. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // Earth and Planetary Science Letters. – 1996. – T. 141, № 1-4. – C. 293-306.

Wang Y., Thomson W. J. The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction // Chemical Engineering Science. – 1995. – T. 50, № 9. – C. 1373-1382.

Wang Z., Hiraga T., Kohlstedt D. Effect of H⁺ on Fe–Mg interdiffusion in olivine, $(Fe,Mg)_2SiO_4$ // Applied physics letters. – 2004. – T. 85, No 2. – C. 209-211.

Watson E. B. Diffusion in fluid-bearing and slightly-melted rocks: experimental and numerical approaches illustrated by iron transport in dunite // Contributions to Mineralogy and Petrology. -1991. - T. 107, No 4. - C. 417-434.

Watson E. B., Baxter E. F. Diffusion in solid-Earth systems // Earth and Planetary Science Letters. – 2007. – T. 253, № 3. – C. 307-327.

Watson E. B., Price J. D. Kinetics of the reaction MgO+Al₂O₃ -> MgAl₂O₄ and Al-Mg interdiffusion in spinel at 1200 to 2000°C and 1.0 to 4.0 GPa // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 2002. – T. 66, No 12. – C. 2123-2138.

Wicks J. K., Jackson J. M., Sturhahn W., Zhuravlev K. K., Tkachev S. N., Prakapenka V. B. Thermal equation of state and stability of $(Mg_{0.06}Fe_{0.94})$ O // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2015. – T. 249. – C. 28-42.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. -2010. - T. 43, $N_{2} 5. - C. 1126-1128$.

Wolf I., Grabke H. J. A study on the solubility and distribution of carbon in oxides // Solid State Communications. -1985. - T. 54, No 1. - C. 5-10.

Woodland A. B., Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // Earth and Planetary Science Letters. -2003. - T. 214, No 1-2. -C. 295-310.

Woolley A., Kempe D. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution // Carbonatites: genesis and evolution. Unwin Hyman, London. – 1989. – T. 619.

Wu P., Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO,

and MgO–MnO systems // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – T. 76, № 8. – C. 2065-2075.

Wyllie P., Tuttle O. The system CaO–CO₂–H₂O and the origin of carbonatites // Journal of Petrology. – 1960. – T. 1, N 1. – C. 1-46.

Xu J., Yamazaki D., Katsura T., Wu X., Remmert P., Yurimoto H., Chakraborty S. Silicon and magnesium diffusion in a single crystal of MgSiO₃ perovskite // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2011. – T. 116, № B12.

Yamaguchi S., Someno M. The tracer diffusivity of oxygen in Wustite and Cobaltous oxide // Transactions of the Japan Institute of Metals. -1982. - T. 23, No 5. - C. 259-266.

Yamaoka S., Akaishi M., Kanda H., Osawa T. Crystal growth of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // Journal of Crystal Growth. – 1992. – T. 125, № 1-2. – C. 375-377.

Yamaoka S., Kumar M. D. S., Akaishi M., Kanda H. Reaction between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions // Diamond and Related Materials. – 2000. – T. 9, № 8. – C. 1480-1486.

Yamaoka S., Kumar M. D. S., Kanda H., Akaishi M. Crystallization of diamond from CO_2 fluid at high pressure and high temperature // Journal of Crystal Growth. – 2002. – T. 234, No 1. – C. 5-8.

Yamazaki D., Irifune T. Fe–Mg interdiffusion in magnesiowüstite up to 35 GPa // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – T. 216, № 3. – C. 301-311.

Yaxley G. M., Brey G. P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // Contributions to Mineralogy and Petrology. -2004. - T. 146, No 5. - C. 606-619.

Yaxley G. M., Crawford A. J., Green D. H. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia // Earth and Planetary Science Letters. – 1991. – T. 107, № 2. – C. 305-317.

Zedgenizov D., Rege S., Griffin W., Kagi H., Shatsky V. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // Chemical Geology. – 2007. – T. 240, № 1. – C. 151-162.

Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Ragozin A. L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // Chemical Geology. – 2014a. – T. 363. – C. 114-124.

Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Sobolev N. V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // Mineralogical Magazine. – 2004. – T. 68, № 1. – C. 61-73.

Zedgenizov D. A., Ragozin A. L., Shatsky V. S., Araujo D., Griffin W. L., Kagi H. Mg and Fe-rich carbonate–silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // Lithos. – 2009. – T. 112. – C. 638-647.

Zedgenizov D. A., Shatskiy A., Ragozin A. L., Kagi H., Shatsky V. S. Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // American Mineralogist. – 2014b. – T. 99, № 2-3. – C. 547-550.

Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R. C. In situ X-ray observations of the coesitestishovite transition: reversed phase boundary and kinetics // Physics and Chemistry of Minerals. -1996. - T. 23, No 1. - C. 1-10.

Zhang R. Y., Liou J. G. Coesite inclusions in dolomite from eclogite in the southern Dabie Mountains, China: the significance of carbonate minerals in UHPM rocks //American Mineralogist. – 1996. – T. $81. - N_{\odot}$. 1-2. – C. 181-186.

Zhang Y., Zindler A. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth // Earth and Planetary Science Letters. – 1993. – T. 117, № 3–4. – C. 331-345.