

## ТЕРМАЛЬНЫЕ И РЕДОКС-УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕРХНЕМАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ КАЙНОЗОЙСКИХ БАЗАЛЬТОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ШПИЦБЕРГЕНА

А.Г. Гончаров<sup>1,2</sup>, Л.П. Никитина<sup>1,2</sup>, Н.В. Боровков<sup>3</sup>, М.С. Бабушкина<sup>1</sup>, А.Н. Сироткин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, Россия

<sup>3</sup> Department of Earth and Environmental Science, Ludwig Maximilians Universität, Theresienstr. 41/III, 80333, Munich, Germany

<sup>4</sup> Полярная морская геолого-разведочная экспедиция, 198412, Санкт-Петербург — Ломоносов, ул. Победы, 24, Россия

Верхнемантийные ксенолиты в кайнозойских базальтах Северо-Западного Шпицбергена представлены породами перидотитовой (шпинелевые лерцолиты) и пироксенитовой (амфиболсодержащие гранатовые и безгранатовые клинопироксениты, гранатовые клинопироксениты, гранатовые и безгранатовые вебстериты) серий. Верхнюю часть мантийного разреза на глубине от 50 до 100 км слагают шпинелевые перидотиты, на глубинах порядка 80—110 км в ее разрезе появляются пироксениты (возможно, дайки или силлы). Условия равновесия минеральных ассоциаций в перидотитах характеризуются параметрами: 730—1180 °С, 13—27 кбар, фугитивность кислорода от –1.5 до +0.3 лог.ед; в пироксенитах — 1100—1310 °С, 22—33 кбар. Установлены структуры распада твердых растворов в минералах пироксенитов: ламелли ортопироксена в клинопироксене и, наоборот, ламелли клинопироксена в ортопироксене. Значения температур для нераспавшихся фаз ортопироксена и клинопироксена превышают примерно на 100—150 °С значения, полученные для равновесия ламеллей и матрицы, и наблюдаемого парагенезиса в породе в целом. Нормальное распределение катионов в структуре исследованных шпинелей и равновесное распределение Fe<sup>2+</sup> между подрешетками M1 и M2 в ортопироксенах указывает на высокую скорость выноса на поверхность ксенолитов из области кристаллизации пород. В структурах всех породообразующих минералов мантийных ксенолитов Шпицбергена присутствуют летучие в форме ионов OH<sup>-</sup>, молекул кристаллогидратной воды H<sub>2</sub>O<sub>cryst</sub>, а также молекулы, содержащие характеристические группы SH и CO, однако среди них преобладающими компонентами являются OH<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O<sub>cryst</sub> и суммарное содержание воды (OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>cryst</sub>) возрастает в ряду оливин → гранат → ортопироксен → клинопироксен. О высокой прочности связей летучих со структурами изученных стехиометрически безводных минералов (NAM) перидотитов и пироксенитов свидетельствует их присутствие в структуре минералов, кристаллизация которых происходила при высоких температурах и давлениях. Принципиальная возможность сохранности летучих компонентов подтверждается результатами комплексного термического и масс-спектрального анализа оливинов и клинопироксена, в структурах которых эти компоненты сохраняются вплоть до 1300 °С. Состав гипотетического С-О-Н флюида, равновесного (в присутствии свободного углерода) с породами мантии, подстилающей Северо-Западный Шпицберген, варьирует от водного (> 80 % H<sub>2</sub>O) до водно-углекислого (около 60 % H<sub>2</sub>O). Флюид становится существенно водным при понижении активности кислорода в системе, однако строгой зависимости изменения окислительно-восстановительных обстановок с глубиной образования ксенолитов не установлено.

*Верхняя мантия, перидотит, пироксенит, геотермобарометрия, оксобарометрия, летучие в структуре минералов.*

## THERMAL AND REDOX EQUILIBRIUM CONDITIONS OF THE UPPER-MANTLE XENOLITHS FROM THE QUATERNARY VOLCANOES OF NW SPITSBERGEN, SVALBARD ARCHIPELAGO

A.G. Goncharov, L.P. Nikitina, N.V. Borovkov, M.S. Babushkina, and A.N. Sirotkin

Upper-mantle xenoliths in Cenozoic basalts of northwestern Spitsbergen are rocks of peridotite (spinel lherzolites) and pyroxenite (amphibole-containing garnet and garnet-free clinopyroxenites, garnet clinopyroxenites, and garnet and garnet-free websterites) series. The upper-mantle section in the depth range 50–100 km is composed of spinel peridotites; at depths of 80–100 km pyroxenites (probably, dikes or sills) appear. The equilibrium conditions of parageneses are as follows: in the peridotites — 730–1180 °C, 13–27 kbar, and oxygen fugacity of –1.5 to +0.3 log.un.; in the pyroxenites — 1100–1310 °C, 22–33 kbar. The pyroxenite minerals have been found to contain exsolved structures, such as orthopyroxene lamellae in clinopyroxene and, vice versa, clinopyroxene lamella in orthopyroxene. The formation temperatures of unexsolved phases in orthopyroxene and clinopyroxene are nearly 100–150 °C higher than the temperatures of the lamellae–matrix equilibrium and the equilibrium of minerals in the rock. The normal distribution of cations in the spinel structure and the equi-

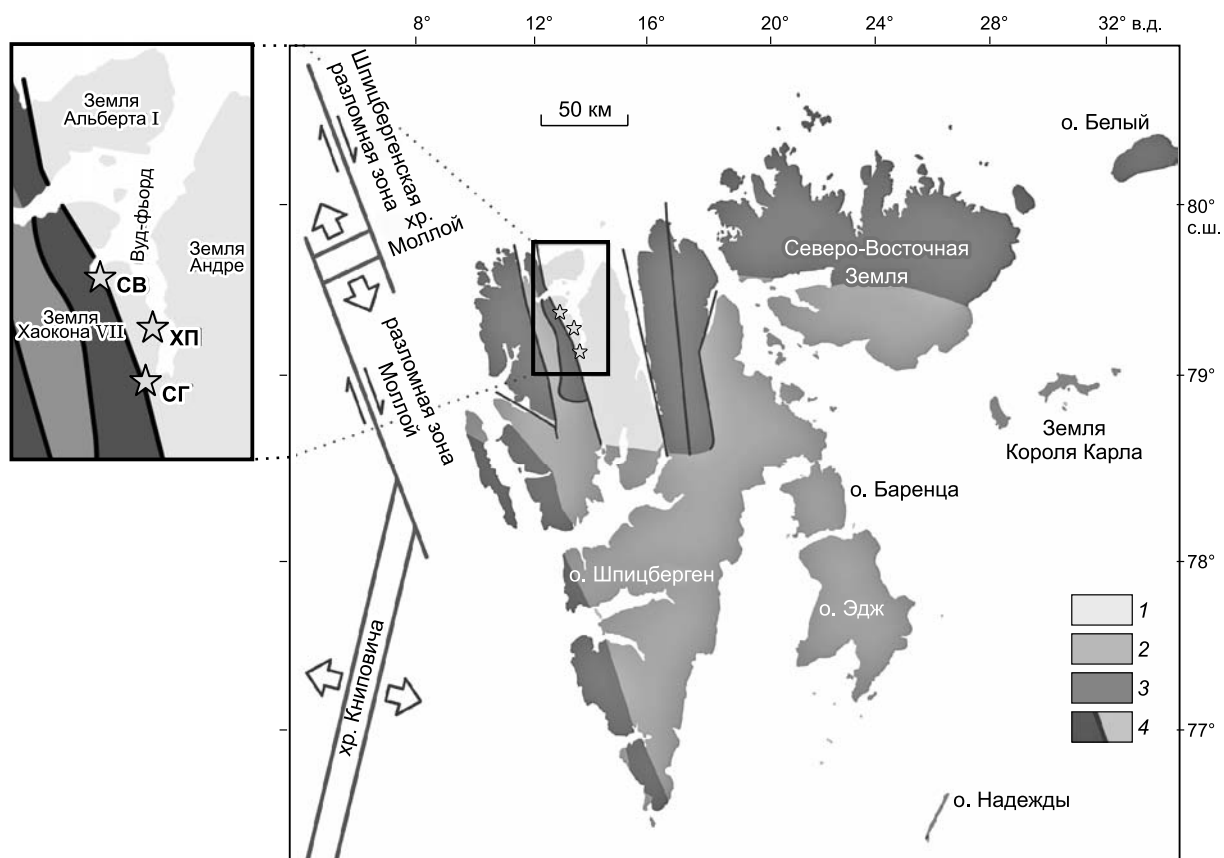
librium distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  between the M1 and M2 sublattices in the orthopyroxenes point to the high rate of xenolith ascent from the rock crystallization zone to the surface. All studied Spitsbergen rock-forming minerals from mantle xenoliths contain volatiles in their structure:  $\text{OH}^-$ , crystal hydrate water  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ , and molecules with characteristic CH and CO groups. The first two components are predominant, and the total content of water ( $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ ) increases in the series olivine  $\rightarrow$  garnet  $\rightarrow$  orthopyroxene  $\rightarrow$  clinopyroxene. The presence of these volatiles in the nominally anhydrous minerals (NAM) crystallized at high temperatures and pressures in the peridotites and pyroxenites testifies to the high strength of the volatile–mineral bond. The possibility of preservation of volatiles is confirmed by the results of comprehensive thermal and mass-spectral analyses of olivines and clinopyroxene, whose structures retain these components up to 1300 °C. The composition of hypothetical C–O–H fluid in equilibrium (in the presence of free carbon) with the underlying mantle rocks varies from aqueous (>80 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) to aqueous–carbonic (~60 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). The fluid becomes essentially aqueous when the oxygen activity in the system decreases. However, there is no strict dependence of the redox conditions on the depth of formation of xenoliths.

*Upper mantle, peridotite, pyroxenite, geothermobarometry, oxybarometry, structural volatiles*

## ВВЕДЕНИЕ

Прямым источником информации о термальном и окислительно-восстановительном (редокс) состоянии континентальной литосферной мантии являются мантийные ксенолиты, выносимые магмами щелочно-ультрасосновных и основных пород (кимберлиты, щелочные базальты).

На северо-западе о. Шпицберген мантийные ксенолиты обнаружены в лавах и пирокластическом материале четвертичного стратовулкана Сверре и двух шлаковых конусов (или трубок) Сигурд и Халвданпигген (рис. 1). Вулканические постройки приурочены к глубинному Брейбогенского разлому, заложенному еще в среднерифейское время [Griffin et al., 2012] и обновленному на заключительной стадии



**Рис. 1.** Схема геологического строения арх. Шпицберген [Johansson et al., 2005] и положение океанических хребтов и трансформных разломов [Engen et al., 2003].

На врезке показано положение четвертичных вулканов (СГ — Сигурд, ХП — Халвданпигген, СВ — Сверре). Породы девонского (1), каменноугольного — палеогенового (2) и верхнепротерозойского — силурийского (3) возрастов, 4 — разломы.

байкальской складчатости [Johansson et al., 2005]. Простираение системы разломов, к которой приурочены вулканические постройки, совпадает с ориентировкой Шпицбергенской трансформной системы [Crane et al., 1988]. Эта система включает в себя зону разлома Моллой (соединяет хребты Книповича и Моллой) и Шпицбергенскую зону разломов, приуроченную к хр. Гаккеля на севере [Engen et al., 2003]. Вертикальная амплитуда смещения вдоль разлома Брейбоген в районе Бокк-фьорда достигает 1500 м. В неогене активизация тектонических движений привела к формированию базальтовых покровов, а в четвертичное время — к возникновению влк. Сверре и конусов Сигурд и Халвданпигген. Четвертичный вулканизм, представленный щелочными оливиновыми базальтами [Евдокимов, 2000], перемещался с юга на север, что совпадает по направлению с открытием Норвежско-Гренландского бассейна [Сушевская и др., 2008]. Самым северным и наиболее молодым проявлением вулканической активности является стратовулкан Сверре, оценки возраста образования и/или активизации которого разнятся от среднего голоцена (по результатам геоморфологических исследований) [Сироткин, Шарин, 2000] до  $1.05 \pm 0.07$  млн лет (по данным Ar/Ar метода) [Treiman, 2012]. Возраст расположенных южнее конусов Халвданпигген и Сигурд по K-Ar методом оценивается в 2.0 и 2.7 млн лет соответственно [Евдокимов, 2000].

В результате предшествующих исследований мантийных ксенолитов и вмещающих их базальтов были выделены петрографические разновидности мантийных ксенолитов: перидотиты и разнообразные пироксениты, включая амфиболсодержащие, установлена их распространенность в базальтах различных вулканов, определен состав породообразующих минералов, и получены некоторые оценки условий кристаллизации пород ксенолитов. Эти сведения опубликованы в работах [Геншафт, Илупин, 1987; Amundsen et al., 1987; Геншафт и др., 1992; Копылова и др., 1996; Ionov et al., 1996; Шубина и др., 1997; Маслов, Лазаренко, 1999; Евдокимов, 2000; Маслов, 2000; Ionov, Harmer, 2002; Глебовицкий и др., 2011]. Х. Амундсен и его соавторы [Amundsen et al., 1987], основываясь на геотермобарометрических исследованиях ксенолитов и опубликованных геофизических данных, предложили модель строения литосферы СЗ Шпицбергена. Согласно их представлениям, земная кора, имеющая в области проявления четвертичного вулканизма мощность около 27 км, сложена в нижней ее части (22—27 км) преимущественно гранулитами основного состава, среди которых присутствуют прослои пироксенитов и лерцолитов. В мантии в интервале глубин 27—60 км главными составляющими являются шпинелевые перидотиты с Cr-диоксидом. Здесь присутствуют слои и линзы застывших базальтовых расплавов и кумулатов. Некоторые из них (гранатовые или шпинелевые пироксениты), возможно, были связаны с вулканизмом верхнего плиоцена, а пироксениты с неравновесными микроструктурами и/или стеклами — с четвертичным вулканизмом. На *T-P* диаграмме [Amundsen et al., 1987], геотерма для СЗ Шпицбергена, построенная по данным об условиях равновесия ксенолитов гранатовых пироксенитов [Amundsen et al., 1987], смещена относительно мантийной геотермы ЮВ Австралии в высокотемпературную область и близка к геотерме рифта Рио-Гранде. По мнению авторов, она, вероятно, отражает термальный режим в период ранней стадии рифтогенеза с утоненной корой и базальтовым вулканизмом СЗ Шпицбергена. Для определения условий равновесия минеральных ассоциаций в ксенолитах авторы использовали Grt-Opx геотермометр [Harley, 1984] и Grt-Opx геобарометр [Wood, Banno, 1973].

В более поздней работе [Копылова и др., 1996] детально изучена петрография ксенолитов. Среди них по петрографическому составу выделены перидотиты ( $\pm \text{Ampf}$ ), безамфиболовые вебстериты ( $\pm \text{Ol}$ ), ортопироксениты ( $\pm \text{Plag}$ ), безамфиболовые вебстериты ( $\pm \text{Plag}, \pm \text{Grt}$ ), безамфиболовые клинопироксениты ( $\pm \text{Plag}, \pm \text{Grt}$ ), серия амфиболовый вебстерит-амфиболовый клинопироксенит-горнблендит ( $\pm \text{Plag}, \pm \text{Grt}$ ) и габбро. По данным авторов, перидотиты образовались ранее пород пироксенитовой группы и являются более низкотемпературными по сравнению с последними (877—939 °C и 965—1033 °C соответственно). Оценки температуры получены с помощью дупироксенового геотермометра [Wells, 1977], а давления — с помощью геобарометра [Wood, 1974]. К сожалению, для большинства образцов, для которых они были рассчитаны, отсутствуют данные по составу сосуществующих минералов, что делает невозможным расчет параметров равновесия с использованием других термобарометрических инструментов. Опираясь на данные по валовому химическому составу перидотитов и составу породообразующих минералов, а также на положение перидотитов на диаграмме  $\text{Fo}_{\text{Ol}} \% = \{ \text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Al}) \}_{\text{Sp}}$  [Arai, 1994], М. Копылова и соавторы сделали вывод о реститовой природе перидотитов. Амфиболовые пироксениты могут быть, по мнению авторов, «раскристаллизовавшимися на глубине эвтектическими пикритовыми выплавками из мантии», в то время как безамфиболовые пироксениты Cr-диоксидовой серии — кумулатами пикритовых расплавов.

В обобщающей монографии А. Евдокимова [2000] произведена палеорекострукция разреза нижней коры и верхней мантии, базирующаяся на определениях *T* и *P* для ксенолитов, опубликованных в работах [Amundsen et al., 1987; Копылова и др., 1996]. Автором утверждается, что температура кристаллизации перидотитов ниже температуры кристаллизации пироксенитов (700—1000 °C и 900—1250 °C соответственно), а давление — приблизительно одинаковое (8—15 кбар). В результате А. Евдокимовым

построены две субпараллельные геотермы — перидотитовая (низкотемпературная) и пироксенитовая (высокотемпературная), и сделан вывод о существовании ниже границы Мохоровичича переходной пироксенит-перидотитовой зоны на глубине 45—50 км. Слой шпинелевых перидотитов располагается ниже этой зоны, сменяясь на глубине около 60 км гранатовыми перидотитами. Границы зон строятся по пересечению кривых перехода оливиновый вебстерит—оливин-гранатовый вебстерит [Irving, 1974] с «пироксенитовой» геотермой (верхняя граница слоя шпинелевых перидотитов) и шпинелевый перидотит—гранатовый перидотит [O'Neill, 1981] — с «перидотитовой» геотермой. Не совсем понятен физический смысл геотерм, тем более что перидотиты и пироксениты, как утверждает А. Евдокимов, образовались при одинаковом давлении и, следовательно, на одинаковой глубине.

Последующими исследователями значительное внимание уделяется изучению геохимических особенностей мантийных ксенолитов. На первый план выдвигаются вопросы неоднородности химического состава верхней мантии [Шубина и др., 1997; Глебовицкий и др., 2011], распространенности в ней элементов группы платины [Маслов, Лазаренко, 1999; Маслов, 2000], процессов метасоматоза, с которыми связано развитие сферических зональных доломит-магнезит-сидеритовых образований в перидотитах и высокие значения отношений Sr/Sm, Sm/Hf, La/Nb, Zr/Hf, Nb/Ta [Ionov et al., 1996; Ionov, Harnmer, 2002]. Определению возраста дифференциации субконтинентальной литосферной мантии под Шпицбергом с использованием Lu-Hf и Re-Os изотопных систем посвящена работа [Choi et al., 2010]. Re-Os систематика валовых проб перидотитов, включающая Re-Os эрохрону, алюмохрому и Re возраст деплетирования, показывает, согласно авторам, палеопротерозойский-неоархейский возраст изоляции изученных перидотитов от конвектирующей мантии. Этот возраст подтвержден Lu-Hf эрохронной для клиопироксеновых зерен перидотитов и средней степени деплетирования, регистрируемой в образцах. Он совпадает с древнейшим возрастом пород коры, указывая на то, что литосферная мантия в этом регионе была стабилизирована в то же самое время, когда формировалась вышележащая кора.

Из приведенного обзора следует, что многие вопросы, такие как химический состав породообразующих минералов и условия кристаллизации перидотитов и пироксенитов и их генезис, остаются не до конца решенными. В связи с этим в задачи выполненного нами исследования входило: 1) изучение петрографии и минералогии ксенолитов перидотитов и пироксенитов, 2) определение условий равновесия ( $P$ ,  $T$ ,  $f_{O_2}$ ) минеральных ассоциаций ксенолитов и состава флюида C-O-H, равновесного с породами мантии, 3) определение летучих компонентов в структуре стехиометрически безводных породообразующих минералов ксенолитов. Геохимия и Nd-Sr систематика мантийных пород будут предметом следующей статьи.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минералов на уровне главных элементов определен методом SEM-EDS в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200. Тонкие полированные пластинки пород напылялись углеродом. Точечные определения состава минералов выполнялись с использованием электронного луча с ускоряющим напряжением в 20 кВ и током 1 нА, размер пятна составлял 3 мкм. Время накопления каждого спектра составляло 50 с, в качестве стандартов использовались природные минералы, чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричного эффекта использовался алгоритм ZAF.

Валентное состояние железа и соотношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  определялись методом мёссбауэровской спектроскопии в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург) при комнатной температуре и постоянном ускорении, в интервале скоростей от  $-7$  до  $+7$  мм/с. Источниками  $\gamma$ -излучения служил  $^{57}Co$  в матрице Ст с номинальной активностью 50 мКи. Для калибровки спектрометра использовалось металлическое железо. Отобранные и растертые под ацетоном мономинеральные фракции помещали в пластиковой таблетке на специальный алюминиевый держатель, обеспечивающий угол в  $54.7^\circ$  между направлением гамма-излучения и поверхностью поглотителя, что позволило исключить асимметрию спектров вследствие преимущественной ориентации частиц исследуемого минерала. Плотность поглотителя по природному железу составляла около  $5$  мг/см<sup>2</sup>. Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий формы Лоренца в программном комплексе MOSSFIT 3.72, разработанном на химическом факультете СПбГУ. Относительное количество  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в структуре минералов определяли по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов, соотносимых с закисным и окисным железом. Для всех минералов, кроме граната, предполагалось, что вероятность эффекта Мёссбауэра одинакова для железа разной валентности и в различных позициях. Для гранатов использовалась поправка, учитывающая различную величину эффекта Мёссбауэра для атомов железа, заселяющих октаэдрические и додекаэдрические позиции в их структуре [Woodland, Ross, 1994]. Скоростные параметры спектров определены с погрешностью  $\pm 0.01$  мм/с. Погрешность определения отношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в структуре минералов не превышает  $\pm 0.02$ .

Определение летучих в структуре стехиометрически-безводных пороодообразующих минералов перидотитов и пироксенитов (оливины, ортопироксены, клинопироксены, гранаты) производилось методом инфракрасной Фурье-спектроскопии с использованием неориентированных препаратов зерен минералов, приготовленных в виде плоскопараллельных пластинок, отполированных с двух сторон, диаметром от 1.0 до 3.0 мм и толщиной 150—400 мкм, измеренной с точностью  $\pm 2$  мкм [Babushkina et al., 2009]. Зерна минералов полировали с использованием мелкозернистой (1/0 мкм) алмазной пасты, после чего они промывались в ваннах, сначала ацетоном, затем спиртом. Однородность зерен и наличие включений проверяли с помощью микроскопического исследования. Съемка спектров производилась в Горном Университете (Санкт-Петербург) на Фурье-спектрометре «Vertex 70», оснащенном ИК-микроскопом «Nupregion 1000», от 400 до 7500  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ , в неполяризованном излучении и в точках пластинок, свободных от газообразных включений. Фоновые спектры регистрировали перед исследованием каждого образца. Часть спектров повторно снята в ИВС РАН (Санкт-Петербург) на Фурье-спектрометре IFS88 «BRUKER», оснащенном ИК-микроскопом, при постоянной продувке кюветного отделения сухим, очищенным от  $\text{CO}_2$  воздухом для исключения поглощения атмосферной воды и  $\text{CO}_2$ . Для нескольких образцов, в которых имелись видимые включения, снимались ИК спектры этих включений. Содержание воды во включениях значительно (на 100—150 г/т) превышало ее содержание в минерале. Во всех образцах спектры снимали для нескольких зерен отдельных минералов (от 2 до 4) и для каждого зерна в нескольких точках. Разброс значений составлял  $\sim 10$ —15 %, что позволило усреднять результаты. Приборное сочетание Фурье-спектрометра и инфракрасного микроскопа дает возможность выделить в исследуемом зерне минерала зоны, свободные от флюидных включений, трещин и продуктов замещения.

Количественные определения ИК методом требуют калибровки соотношения между интенсивностью полос поглощения и количеством определяемых  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , C. Для получения корректных результатов применяются независимые методы определения их содержания в стандартном материале. Для калибровки ИК-спектров используются методы N MAS NMR [Yesinowski et al., 1988; Cho, Rossman, 1993; Kohn, 1996] и Nuclear reaction analysis [Landford, 1976], манометрический метод (нагревание образцов и экстракция  $\text{H}_2$  в виде газа в вакууме [Bell et al., 1995]). Калибровка осложняется тем, что наблюдаются значительные вариации коэффициентов молярного поглощения в зависимости от минеральной группы и даже состава минералов в пределах одной группы. Суммарная точность определения содержания воды в структуре NAM, по нашим оценкам, составляет  $\pm 30$  %, что совпадает с оценками других исследователей [Kohlstedt et al., 1996; Withers, Hirschmann, 2007]. Калибровки требуются также при определении содержания углерода.

Детальные исследования FTIR спектров минералов проводились в области поглощения валентных колебаний ( $\nu$ ) ионов гидроксила  $\text{OH}^-$  (3750—3450  $\text{см}^{-1}$ ), валентных (3450—3000  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационных ( $\delta$ , 1850—1450  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний молекул кристаллогидратной воды  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ , а также в области валентных колебаний характеристических групп  $\text{CH}$  (2900—2850  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CO}$  (2350  $\text{см}^{-1}$ ). Содержание воды (в г/т) рассчитывалось на основе интегральных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний  $\text{OH}^-$  (3750—3450  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$  (3450—3000  $\text{см}^{-1}$ ), нормализованных к 1 см толщины, с использованием калибровок для пироксенов, оливинов и гранатов, приведенных в статье [Bell et al., 2004]. В расчетах задавались линии формы Voigt area G/L и линейная форма базовой линии.

В настоящее время отсутствуют достоверные экспериментальные данные о возможных ориентациях иона  $\text{OH}^-$  в структурах NAM. В экспериментах с поглощением поляризованного излучения реализуются лишь те переходы, для которых направление вектора диполя совпадает с направлением вектора поляризованной волны. Если в монокристалле, используемом в эксперименте с поляризованным светом, оси молекул не параллельны направлению излучения, результат будет некорректен. Следовательно, использование поляризованного излучения только для трех основных кристаллографических направлений не может дать полной информации об ориентации иона  $\text{OH}^-$  в структуре минерала, которая изменяется в зависимости от координационного окружения, что установлено, например, для слюд [Rousseaux et al., 1972; Пономарев, Лапидес, 1988, 1990]. Различные ориентации  $\text{OH}^-$ -диполя обсуждаются для структур диопсида [Ingrin et al., 1989; Skogby et al., 1990] и оливина [Koch-Müller et al., 2006] и интерпретируются как различающиеся позиции водорода в структуре минералов.

В настоящее время в структурах изучаемых минералов не определены молярные коэффициенты экстинкции для различных углеродных молекул, в состав которых входят  $\text{CH}$  (2850—2900  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CO}$  (2350  $\text{см}^{-1}$ ) группы, что необходимо для определения их концентрации. В настоящей работе доли воды ( $A_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}}$ ) и характеристических групп углерода ( $A_{\text{CH}}$ ,  $A_{\text{CO}}$ ) ориентировочно оцениваются по соотношению интегральных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний связей  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$  и групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CO}$ , нормализованных к толщине пластинки, по следующим формулам:

$$A_{\text{CH}} = \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CO}} + I_{\text{CH}} + I_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad A_{\text{CO}} = \frac{I_{\text{CO}}}{I_{\text{CO}} + I_{\text{CH}} + I_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad A_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tot}} = \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{CO}} + I_{\text{CH}} + I_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $I$  — интегральная интенсивность полос поглощения искомой компоненты, нормализованная к толщине пластинки;  $I_{\text{H}_2\text{O}} = I_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}} + I_{\text{OH}^-}$ .

Содержание структурной воды в ксенолите ( $\text{H}_2\text{O}^{\text{хен}} = \sum \text{H}_2\text{O}^{\text{минер}}$ ) рассчитано с учетом модального минерального состава ксенолитов;  $\text{H}_2\text{O}^{\text{минер}} = (\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}})$  определено для каждого из минералов.

Комплексный термический анализ, проведенный на нескольких образцах для подтверждения результатов FTIR, был выполнен на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием держателя образцов типа «DSC/TG» с Pt — Pt-Rh (10 %) термодарами. Перед проведением исследований образцы взвешивали на аналитических весах с точностью  $\pm 0.01$  мг, затем помещали в Pt-Rh тиглы. Вакуумирование внутреннего пространства печи до остаточного давления порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  бар проводилось с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов, затем оно заполнялось аргоном высокой чистоты, в потоке которого и производился анализ в диапазоне 40—1300 °C со скоростью 20 °C в минуту и величиной потока аргона  $40 \pm 10$  мл в минуту. Состав газов, выходящих из печи, анализировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C фирмы NETZSCH, соединенного с STA 429 CD, нагреваемым кварцевым капилляром. При нагревании происходила одновременная запись кривых изменения массы образца (TG), внутренней энергии или энтальпии (DSC) и содержания различных масс в продуктах разложения (IC), соответствующим различным значениям m/z чисел.

### ПЕТРОГРАФИЯ КСЕНОЛИТОВ

Выделение петрографических разновидностей пород ксенолитов произведено на основе первичных парагенетических ассоциаций минералов, и для определения их названий использовалась общепринятая международная классификация для ультрамафитов [Streckeisen, 1974].

Ксенолиты перидотитовой серии представлены *шпинелевыми лерцолитами*, характеризующимися ассоциацией Ol (оливин) + Орх (ортопироксен) + Срх (клинопироксен) + Spl (шпинель). Модальный минеральный состав изученных шпинелевых лерцолитов варьирует в широких диапазонах: Ol 51—85 %, Орх 4—33 %, Срх 6—15 %, Spl до 3 % (табл. 1). В качестве акцессорного минерала присутствует керсу-

Таблица 1. Петролого-геохимические и термобарометрические данные для перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтов СЗ Шпицбергена

Образец	Вулкан	Mg# Ol	Cr# Spl	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe Spl	T, °C	P, кбар	lgf <sub>O<sub>2</sub></sub> ΔFMQ	F, %	Модальный состав, %				H <sub>2</sub> O <sup>хен</sup> , г/т
									Ol	Орх	Срх	Spl	
<i>Перидотиты (шпинелевые лерцолиты)</i>													
2161-71	III	0.902	0.166	0.142	930	19	-1.22	28	74	14	10	2	39
2162-2	III	0.923	0.209	0.225	1060	24	0.28	29	74	18	6	2	32
2166-10	I	0.902	0.109	0.134	730	13	-0.44	10	59	27	11	3	54
2166-11	III	0.904	0.163	0.131	1030	23	-1.44	30	83	9	6	2	24
2166-16	I	0.898	0.133	н.о.	940	20	—	—	—	—	—	—	—
2166-18	I	0.913	0.139	0.132	930	20	-0.96	24	69	19	9	3	43
2166-24	I	0.903	0.117	0.182	880	18	-0.36	13	60	27	10	3	36
2166-25	I	0.927	0.148	0.230	1150	27	-0.17	22	67	24	7	2	38
2166-26	I	0.912	0.298	0.189	790	15	0.32	28	73	19	7	1	—
2166-3	I	0.899	0.097	0.124	910	19	-1.06	0	51	33	13	3	30
2166-6	I	0.906	0.121	0.167	940	20	-1.45	37	85	4	9	2	19
2166-7	I	0.909	0.168	0.252	1180	27	-0.73	38	84	5	10	1	—
2166-8	I	0.906	0.139	0.144	770	15	-0.68	27	79	11	7	3	47
2166-9	I	0.906	0.124	0.144	850	17	-0.78	15	63	26	9	2	45
2172-24	II	0.901	0.221	0.253	1090	25	-0.57	36	82	10	7	1	—
CB-51	I	0.906	0.240	н.о.	960	21	—	17	63	27	8	2	—
Shp-2	III	0.896	0.144	0.152	950	20	-1.16	11	62	27	10	1	37
Shp-28	III	0.897	0.142	0.271	1080	24	-0.24	10	62	21	15	2	—

Примечание. Вулканы: I — Сверре, II — Халвданпигген, III — Сигурд. Mg# = Mg/(Fe + Mg), Cr# = Cr/(Cr + Al) (а.е.), н.о. — не определялось. Оценки температуры получены с помощью Орх-Срх термометра [Wood, Banno, 1973], давления с помощью региональной геотермы (см. текст). Оценки фугитивности кислорода (lgf<sub>O<sub>2</sub></sub>) относительно буфера FMQ получены с помощью Ol-Орх-Spl оксидометра [Wood, 1991]. Степень плавления (F, %) рассчитана, исходя из валового химического состава, в соответствии с [Глебовицкий и др., 2005]. Модальный минеральный состав рассчитан методом наименьших квадратов, исходя из химического состава породы и минералов. Суммарное содержание воды в валовой пробе (H<sub>2</sub>O<sup>хен</sup>) рассчитано с учетом модального содержания минерала в породе.

тит. Структура пород определяется крупными ксеноморфными зернами оливина (1.8—7.0 мм), клинопироксена (0.8—4.0 мм) и ортопироксена (0.7—3.0 мм). В породе также наблюдаются участки, сложенные более мелкими (0.02—0.50 мм) изометричными полигональными зернами оливина и пироксенов. Крупные зерна оливина характеризуются волнистым погасанием и наличием трещин скола, что свидетельствует о стрессовых деформациях. Шпинель развивается в виде округлых зерен размером до 0.03 мм или в виде более крупных зерен амебовидной формы размером от 0.4 до 1.0 мм. Она наблюдается и в виде включений в оливинах и пироксенах. Керсутит представлен изометричными зернами от 0.01 до 0.05 мм в поперечнике и не обнаруживает реакционных соотношений с оливином и пироксенами. В некоторых ксенолитах присутствуют сферически-зональные образования карбонатов, характеризующиеся постепенной сменой зон от магнетита до сидерита и, наоборот, от сидерита до магнетита. Кроме того, наблюдается развитие карбонатов в виде мелкозернистого агрегата в интерстициях, в ассоциации с силикатами и шпинелью. Среди перидотитовых ксенолитов присутствуют образцы, похожие на сложные ксенолиты. В них наблюдаются зоны, различающиеся по цвету, где более светлые участки обрамляют более темные. При петрографических наблюдениях и с помощью микрозондового анализа светлые участки характеризуются обилием сферически-симметричных магнетит-сидеритовых образований, которые развиваются по микротрещинам и на границе зерен оливинов и пироксенов. В случае таких образцов исследовались центральные, не затронутые развитием карбонатов участки образцов. Подробное описание карбонатных минералов в перидотитовых ксенолитах и гипотез их образования содержится в работах [Ionov et al., 1996; Ionov, Harnmer, 2002], поэтому в настоящей статье они не рассматриваются.

Среди ксенолитов пироксенитовой серии в соответствии с международной классификацией ультрамафитов выделяются *амфиболсодержащие гранатовые и безгранатовые клинопироксениты* (в %): Amph (амфибол) 5—50, Crx 50—70, Grt (гранат) 0—40, Spl 5—15; *гранатовые клинопироксениты*: Crx 50—70, Grt 18—40, Spl 5—15; *вебстериты*: Crx 55—70, Орх 30, Amph 0—10, Spl 0—5; *гранатовые вебстериты*: Crx 55—70, Орх 5—25, Grt до 30, Spl до 5, Amph 0—5 (табл. 2). Модальный состав разновидностей приведен без учета вторичных зон.

В некоторых ксенолитах наблюдаются мелкозернистые зоны, сложенные плагиоклазом, оливином, пироксенами, шпинелью, реже в них появляется ильменит, титаномагнетит, а также участки измененного стекла. Такие зоны в некоторых ксенолитах могут занимать до половины объема, образуя обособленные участки, не связанные с трещинами. Одинаковые по модальному составу ксенолиты без вторичных зон и ксенолиты, содержащие обширные участки этих зон, имеют сходный химический состав. Нередко

Таблица 2. Петролого-геохимические и термобарометрические данные для пироксенитовых ксенолитов из щелочных базальтов арх. Шпицберген

Образец	Порода	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe#		Fe <sup>3+</sup> /ΣFe		T, °C	P, кбар	Модальный состав, %				
		Crx	Spl	Crx	Spl	Gar	Spl			Amph	Crx	Gar	Orx	Spl
<i>Пироксениты</i>														
Shp-10	a	8.0	—	0.251	—	—	—	1010*	21	10	61	—	29	—
Shp-13	b	7.8	59.2	0.208	0.46	н.о.	0.289	1310	33	—	68	2	16	1
Shp-14	a	8.6	61.4	0.212	0.41	—	н.о.	1080*	23	—	65	—	31	4
Shp-16	c	8.6	—	0.247	—	0.1	0.292	—	—	—	53	47	—	—
Shp-18	c	8.7	56.9	0.271	0.53	0.08	0.279	—	—	5	52	33	—	10
Shp-19	c	7.4	60.6	0.222	0.44	0.14	0.240	—	—	—	61	37	—	2
Shp-21	c	7.7	58.3	0.216	0.45	н.о.	н.о.	—	—	—	71	22	—	7
Shp-22	c	7.5	62.4	0.216	0.4	»	»	1140	27	6	54	16	22	2
Shp-23	c	8.2	57.2	0.210	0.44	»	»	1100	22	—	68	18	4	10
Shp-26	a	8.6	—	0.241	—	—	—	1000*	21	—	—	—	—	—
Shp-36	c	9.0	60.1	0.224	0.4	—	0.205	—	—	—	—	—	—	—
Shp-4	c	8.1	—	0.226	—	0.05	—	1140	25	—	65	33	2	—
Shp-7	d	9.3	—	0.253	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Shp-9	d	9.2	—	0.325	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. a — вебстериты, b — гранатовые вебстериты, c — гранатовые клинопироксениты, d — клинопироксениты. Amph — амфибол, Crx — моноклинный пироксен, Gar — гранат, Орх — ромбический пироксен, Spl — шпинель. Fe# = Fe/(Fe + Mg) (a.e.). Оценки температуры и давления получены с помощью Gar-Орх термобарометра (настоящая работа), давление — проекцией на региональную геотерму. Модальный минеральный состав рассчитан методом наименьших квадратов, исходя из химического состава породы и минералов.

\* Для безгранатовых пироксенитов температура оценена с помощью Орх-Crx термометра [Wood, Banno, 1973].

внутри зон наблюдаются реликты зерен породообразующих клинопироксенов, имеющих изрезанные очертания и реакционную кайму. Неизменные пироксениты имеют гранобластическую или порфиробластическую структуру. В гранатсодержащих разновидностях гранат и шпинель находятся во взаимном сростании. Нередко порфиробласты граната включают относительно крупные зерна шпинели, или он развивается в виде кайм вокруг зерен шпинели на контакте с клинопироксеном. Такие сростания граната и шпинели часто приурочены к мелкозернистым зонам перекристаллизации. В некоторых ксенолитах вебстеритов наблюдаются крупные (до 0.5—3.1 мм) призматические зерна клинопироксена, в которых проявлены структуры распада твердых растворов с выделением ориентированных ламелл ортопироксена. В отдельных зернах клинопироксена присутствуют микровростки ортопироксена.

## МИНЕРАЛОГИЯ КСЕНОЛИТОВ

Состав породообразующих минералов ксенолитов перидотитов и пироксенитов представлен в Приложении 1 и 2. Основные петролого-геохимические характеристики ксенолитов содержатся в табл. 1 и 2.

В состав перидотитовых ксенолитов входят высокомагнезиальные форстериты ( $Mg\#$  до 0.927,  $Ca$  до 0.016,  $Ni$  до 0.008 а.е.), высокоглиноземистые энстатиты ( $Mg\#$  до 0.929,  $Al$  до 0.186 а.е.,  $Cr\#$  от 0.045 до 0.173 а.е.,  $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 0.005—0.026$ ),  $Cr$ -диопсиды ( $Mg\#$  до 0.929,  $Al$  до 0.289 а.е.,  $Cr\#$  до 0.181 а.е.,  $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 0.121—0.204$ ), хромпикотиты ( $Mg\#$  до 0.815,  $Cr\#$  от 0.099 до 0.527 а.е.,  $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 0.124—0.282$ ), а также в незначительном количестве керсутит. В ксенолитах пироксенитовой серии нет оливина, но часто присутствуют гранат и керсутит. Все минералы, включая шпинель (герцинит,  $Mg\#$  до 0.603 а.е.), характеризуются более высоким по сравнению с одноименными минералами перидотитовой серии содержанием  $Al$  и  $Fe$ , и они практически не содержат хрома (рис. 2, 3). Некоторые авторы [Копылова и др., 1996; Евдокимов, 2000] отмечают в пироксенитах оливин, хотя, вероятнее всего, появление этого минерала связано с развитием мелкозернистых зон перекристаллизации. Важно отметить, что химический состав минералов перидотитов на уровне главных элементов соответствует шпинелевой фации одноименных пород из кайнозойских базальтов Байкало-Монгольского региона [Никитина и др., 2010; Goncharov, Ionov, 2012] и является менее деплетированным по сравнению с шпинелевыми перидотитами из мантии, подстилающей древние кратоны, например, Сибирский кратон [Goncharov et al., 2012]. Результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии распределения закисного и окисного железа в структуре минералов перидотитов и пироксенитов приведены в Приложении 3 и 4.

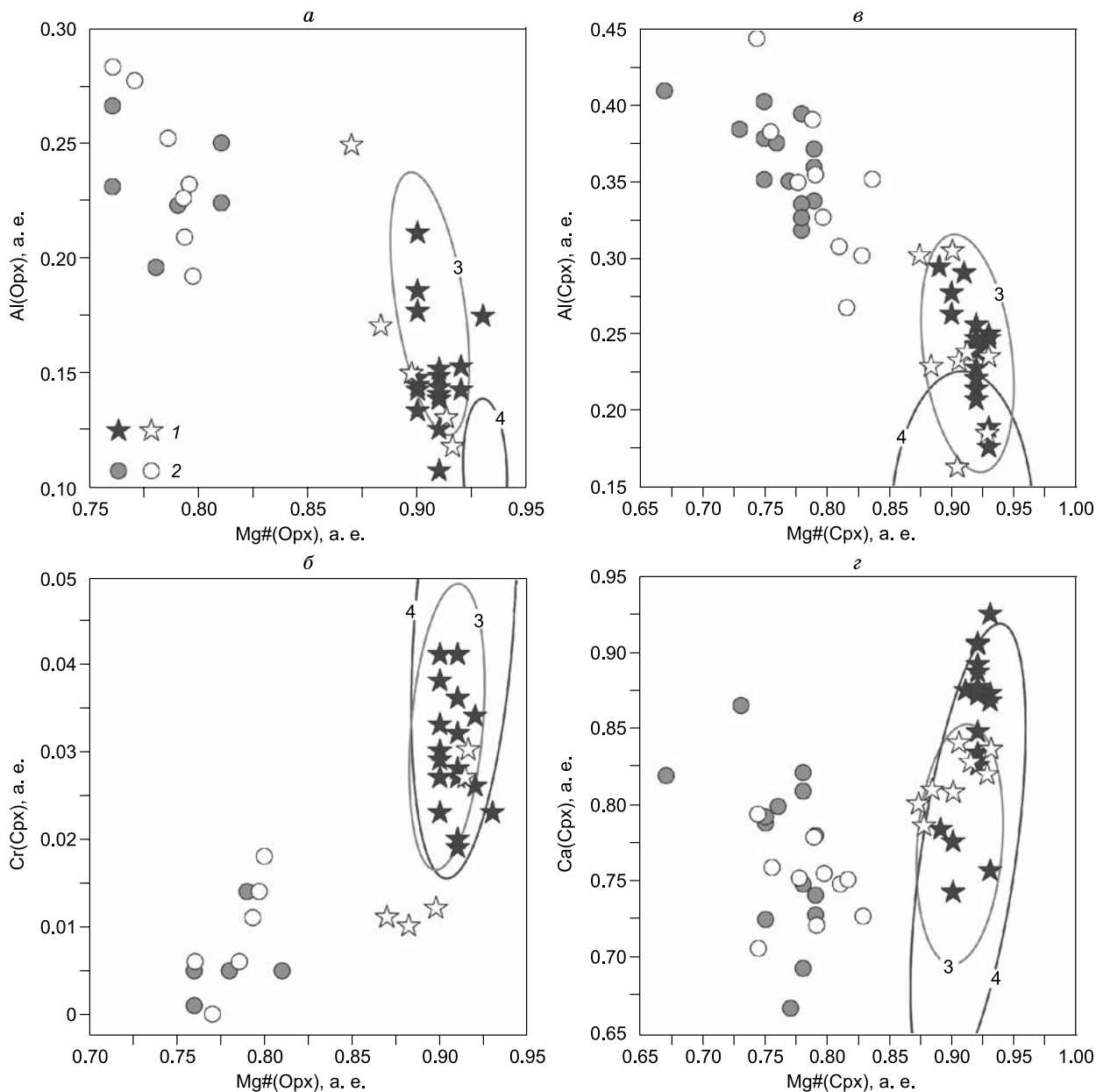
Соотнесение дублетов квадрупольного расщепления (КР) с  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в неэквивалентных позициях структуры ортопироксенов, клинопироксенов, шпинелей и гранатов произведено в соответствии с [Никитина, Гончаров, 2009; Никитина и др., 2010; Goncharov, Ionov, 2012; Goncharov et al., 2012]. В спектрах шпинелей два дублета КР  $Fe^{2+}$  I,  $Fe^{2+}$  II соотнесены с закисным железом в тетраэдрах, а дублет КР  $Fe^{3+}$  соотнесен с окисным железом в октаэдрах. Дублеты КР, которые можно было бы соотнести с  $Fe^{2+}$  в октаэдрах и с  $Fe^{3+}$  в тетраэдрах, в спектрах шпинелей отсутствуют. Поэтому все исследованные шпинели характеризуются нормальным распределением ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ( $\lambda_{Fe} = 0$ ). Появление двух дублетов КР, соотнесенных с  $Fe^{2+}$  в тетраэдрах, вероятнее всего, связано с влиянием на локальную симметрию тетраэдрических позиций и, соответственно, на величину КР дублетов состава ближайшей катионной координационной сферы, образуемой катионами  $Al$ ,  $Cr$  и  $Fe^{3+}$  в 12 окружающих октаэдрах. С. Мацюк и его соавторы [Мацюк и др., 1989], используя метод точечных зарядов, рассчитали зависимость величины КР дублетов  $Fe^{2+}$  в тетраэдрах от содержания алюминия в хромшпинелидах. В соответствии с этими расчетами мы предполагаем, что дублет  $Fe^{2+}$  I следует соотносить с  $Fe_{тетр}^{2+}$  в ближайшей катионной сфере которого концентрируется  $Al^{3+}$  (субпозиция  $\alpha$ ), а дублет  $Fe^{2+}$  II соответствует промежуточно по содержанию  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  составу катионной сферы (субпозиция  $\beta$ ).

Степень окисления железа в структуре одноименных минералов перидотитов и пироксенитов существенно различается: она выше в минералах пироксенитов (рис. 4). Кроме того, степень упорядочения закисного железа между неэквивалентными позициями M1 и M2 в структуре ортопироксенов ( $K_{Oп} = Fe_{M1}^{2+}/Fe_{M2}^{2+}$ ) и клинопироксенов ( $K_{Oп} = Fe_{M2}^{2+}/Fe_{M1}^{2+}$ ) перидотитов выше таковой в одноименных минералах пироксенитов (см. рис. 4). В ортопироксенах из перидотитов и пироксенитов она ниже (преимущественно 0.75—0.88), чем в ортопироксенах метаморфических пород, включая высокобарические комплексы [Никитина и др., 1978; Никитина, 1983], в которых коэффициент упорядочения обычно выше 0.9.

По данным Фурье-спектроскопии, в структурах всех исследованных породообразующих минералов перидотитов и пироксенитов присутствуют ионы  $OH^-$  (полосы поглощения в области 3650—3450  $cm^{-1}$ ) и молекулы  $H_2O_{cryst}$ , различающиеся по энергии водородной связи (полосы поглощения в области 3450—3000 и 1650  $cm^{-1}$ ).

На рис. 5 представлены FTIR спектры клинопироксена, ортопироксена и оливина в области валентных колебаний связей  $OH^-$  и  $H_2O_{cryst}$ . Область спектра 3450—3200  $cm^{-1}$  соотносится с валентными ко-



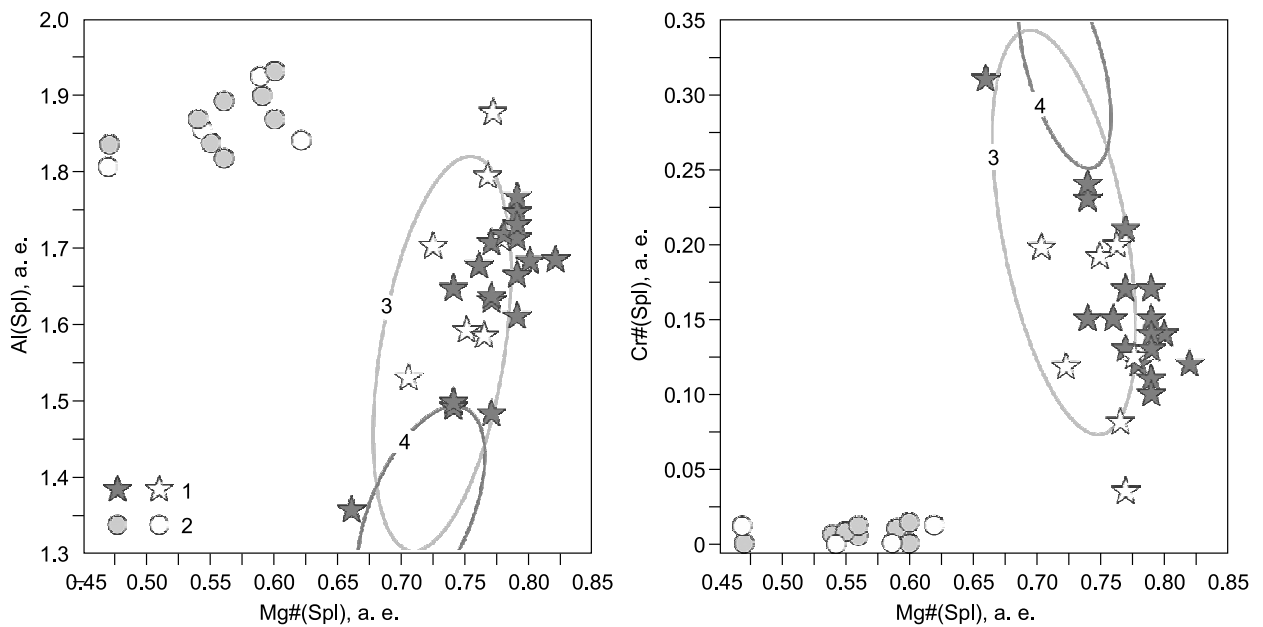


**Рис. 2. Сравнение состава ромбических (а, б) и моноклинных пироксенов (в, г) из мантийных ксенолитов перидотитовой (1) и пироксенитовой (2) серий арх. Шпицберген:**

залитые символы — настоящая работа, незалитые символы — данные из работ [Amundsen et al., 1987; Копылова и др., 1996]. Поля 3 и 4 отражают составы ромбических и моноклинных пироксенов из ксенолитов перидотитов Байкало-Монгольской области и тр. Удачная соответственно [Goncharov et al., 2012; Goncharov, Ionov, 2012].

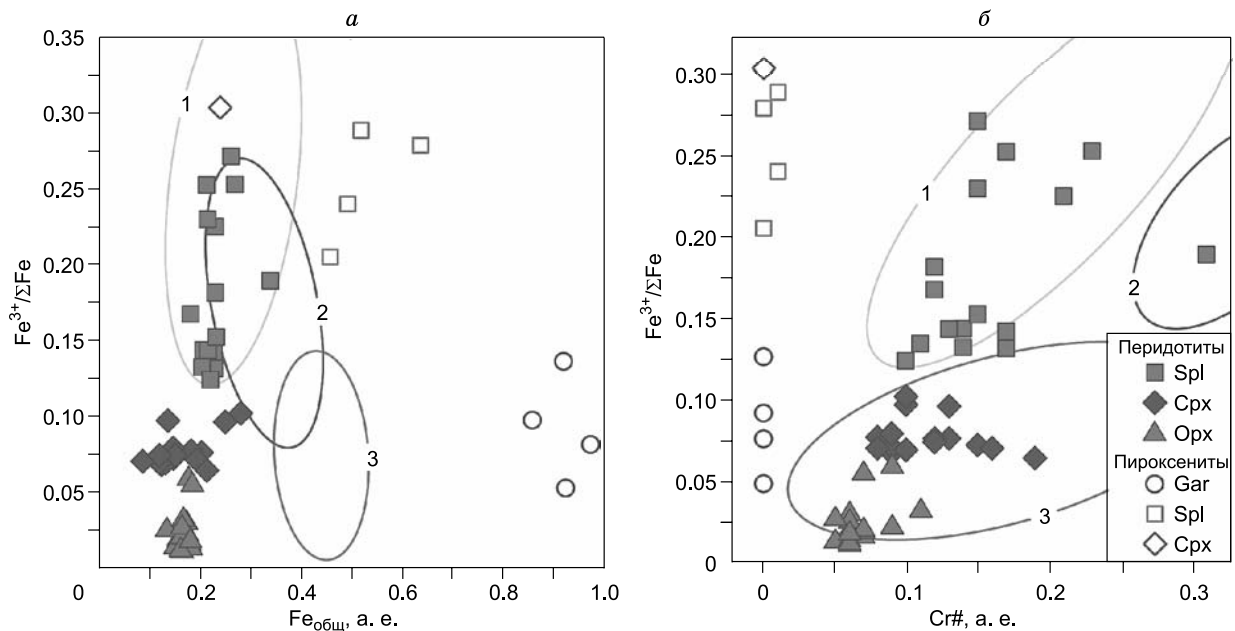
лебаниями кристаллогидратной воды  $H_2O_{\text{cryst}}$ , т.е. молекул воды, не утративших своей химической индивидуальности и образующих относительно слабые водородные связи [Лазарев, 1968]. Область  $3650\text{—}3450\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний иона гидроксила. Спектры в этой области различаются для минералов с различным химическим составом. В спектрах исследованных минералов присутствует полоса поглощения в интервале волновых чисел  $1675\text{—}1590\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует деформационному колебанию кристаллогидратной воды ( $\delta H_2O$ ) и является важным признаком ее присутствия в исследуемой структуре.

Суммарное содержание структурной воды  $H_2O^{\text{miner}}$  ( $OH^- + H_2O_{\text{cryst}}$ ) в пироксенах и оливинах из центральных и краевых частей ксенолитов практически одинаково, что свидетельствует о ее сохранности при выносе ксенолита на поверхность (рис. 6, а).



**Рис. 3. Сравнение состава шпинелей из мантийных ксенолитов перidotитовой (1) и пироксенитовой (2) серий.**

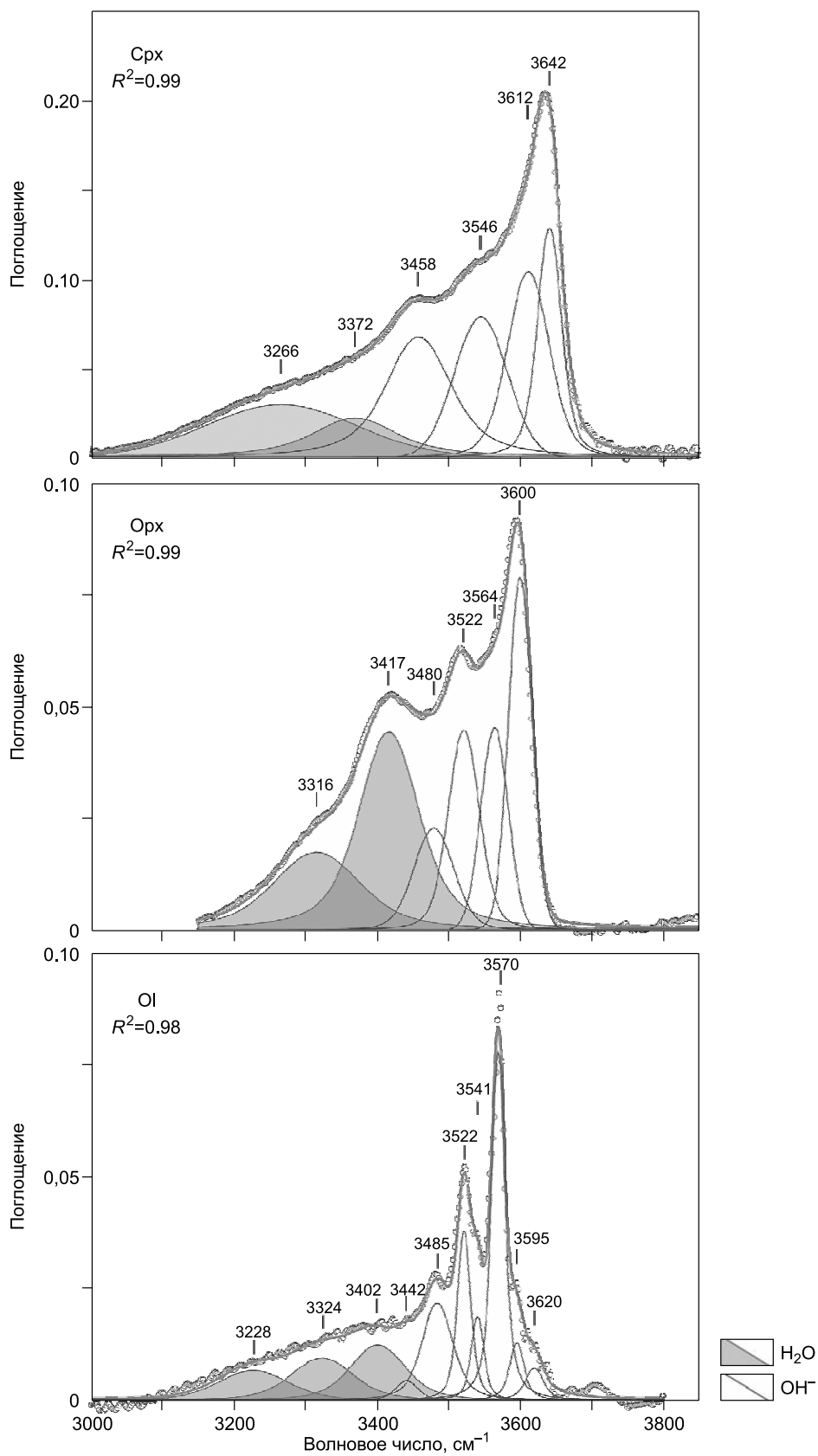
Усл. обозн. см. рис. 2.



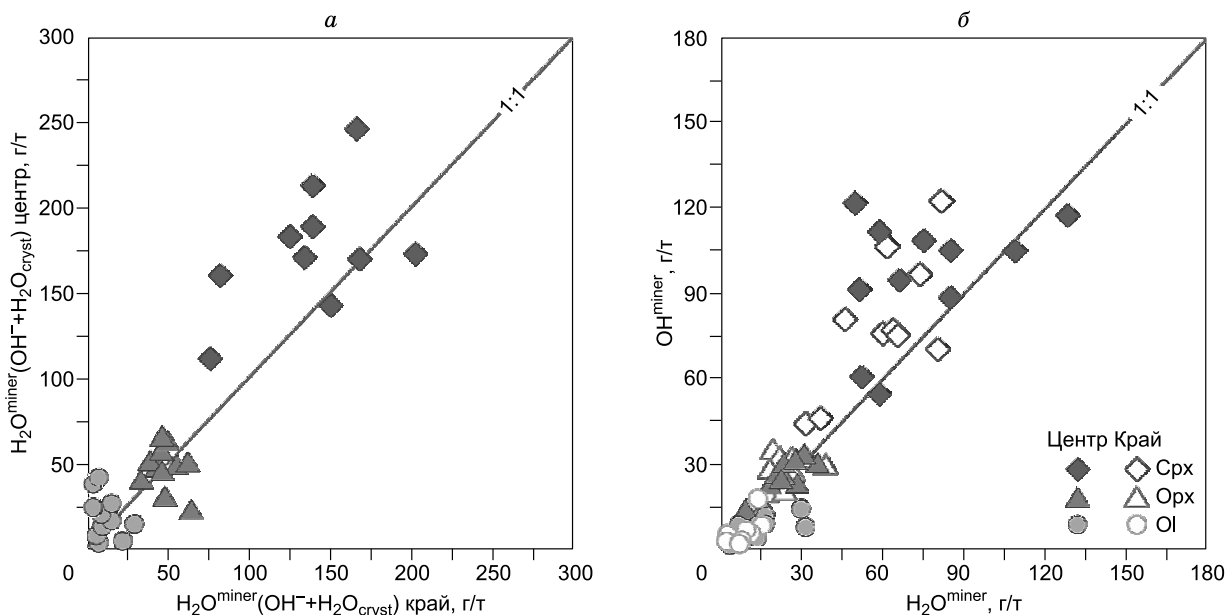
**Рис. 4. Степень окисления железа относительно (а) общего содержания железа и (б) хромистости изученных минералов.**

Поля 1 и 2 отражают степень окисления железа в шпинелях из ксенолитов перidotитов Байкало-Монгольской области и тр. Удачная соответственно, поле 3 — степень окисления железа в гранатах обоих регионов [Goncharov et al., 2012; Goncharov, Ionov, 2012].

Подтверждением вхождения воды в структуру мантийных минералов служит уточнение методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа структуры хромдиоксида из мантийных шпинелевых перidotитов [Бабушкина и др., 2012]. Впервые в результате расчета баланса валентностей и разностного синтеза локализовано положение протона: водородная связь  $O_3-H \dots O_2$ , расстояние  $O_3-H = 1.04$ , угол  $O_3-H-O_2 = 137^\circ$  и установлена позиция  $OH^-$ .



**Рис. 5.** FTIR спектры клинопироксена, ортопироксена и оливина в области поглощения валентных колебаний ионов гидроксила (незатитая область) и кристаллогидратной воды (затитая область).

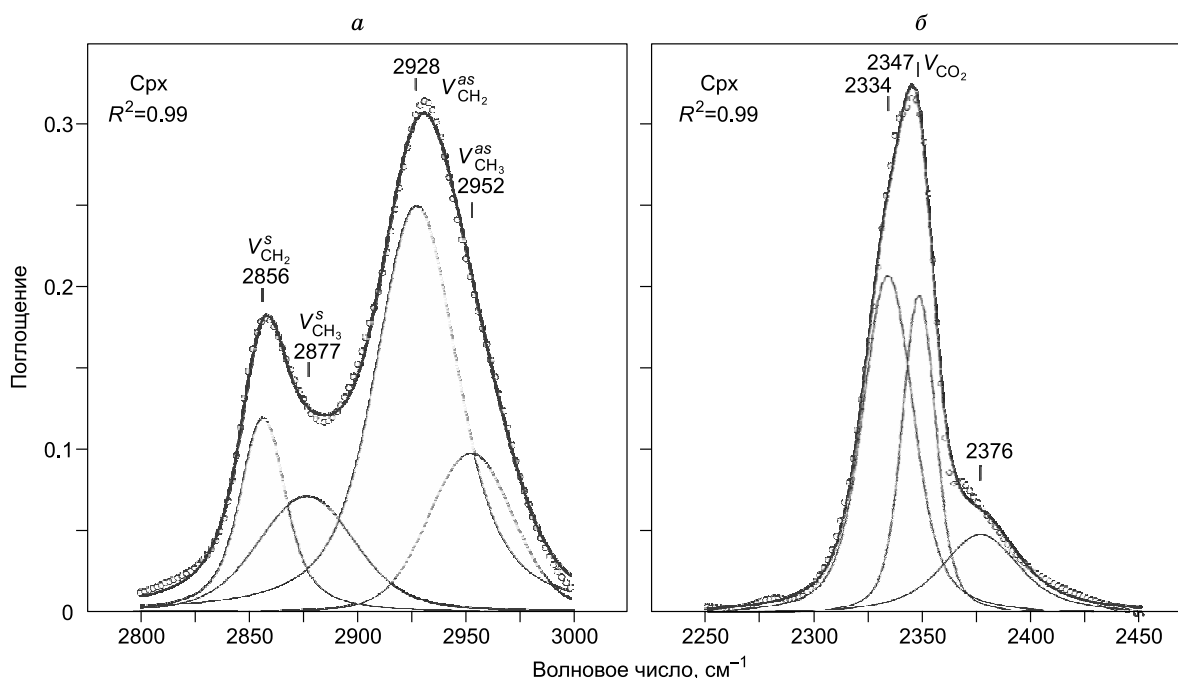


**Рис. 6.** Соотношение (а) суммарного содержания, (б) гидроксильной и кристаллогидратной форм воды в структуре оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов из центральных и краевых частей ксенолитов.

В структуре клинопироксенов вода находится преимущественно в форме ионов  $\text{OH}^-$ , в ромбических пироксенах содержание обеих ( $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ ) форм приблизительно одинаково, а в оливинах и гранатах — преимущественно в кристаллогидратной форме (см. рис. 6, б). Суммарное содержание воды в структуре оливинов варьирует от 10 до 40 г/т, моноклинных пироксенов — от 110 до 390 г/т, ромбических пироксенов — от 20 до 60 г/т, гранатов от 30 до 165 г/т (Приложение 5).

В инфракрасных спектрах большинства минералов присутствуют также полосы поглощения валентных колебаний  $\text{CO}$  и  $\text{CH}$ , что может свидетельствовать о вхождении в структуру одной или нескольких форм углеродных группировок (рис. 7). Вхождение углерода в структуры мантийных минералов слабо изучено. Как правило, присутствие углерода связывается с включениями в минералах [Roedder, 1965, 1984; Green, 1972; Green, Guegen, 1974]. Предполагается также, что нейтральный углерод может находиться в интерстициях или в катионных вакансиях [Freund, 1981]. SIMS исследование растворимости углерода в синтезированных  $\text{C}$ -насыщенных мантийных пироксенах и оливинах показало, что он в незначительных количествах может быть растворен в этих минералах, например, в структуре оливина он присутствует как катион  $\text{C}^{4+}$ , замещающий  $\text{Si}^{4+}$  [Shcheka et al., 2006]. Наши исследования показывают, что полосы поглощения групп  $\text{CH}$  и  $\text{CO}$  присутствуют во всех ИК спектрах оливинов, в отличие от пироксенов. Доли соединений углерода в оливинах значительны по сравнению с пироксенами (Приложение 5). Вероятность загрязнения поверхности пластинок или существования в них включений невелика, но мы ее не исключали. Поэтому был дополнительно проведен комплексный термический и масс-спектральный анализ монокристаллических пластинок трех образцов оливинов и одного образца клинопироксена.

В термограммах оливинов и клинопироксена в интервале температур 400—1300 °C присутствуют пики выделения масс 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 и 44, соотношенные с  $\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  соответственно. Пики выделения углеродных групп находятся в трех температурных интервалах: 500—700, 800—1000 и 1200—1300 °C. В оливинах выделение m17 ( $\text{OH}$ ) наблюдается при 850 и 1285 °C, а m18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) при 600—700 и 1150 °C. Изменение m17 ( $\text{OH}$ ) и m18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) для клинопироксена носит плавный характер в интервале 400—1300 °C. Для оливинов характерно превышение на порядок ионного тока (IC) m18 относительно m17. Для образца клинопироксена IC m17 незначительно превышает IC m18. Этот результат согласуется с данными FTIR о преобладании в оливинах  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$  над  $\text{OH}^-$ . Ход кривых изменения энтальпии показывает, что, начиная с 950 °C, для всех четырех образцов наблюдаются близкие по форме, но разные по величине экзотермические эффекты, связанные, вероятно, с разными процессами (окисление, разрушение и выделение летучих). Выделение m17 ( $\text{OH}^-$ ) происходит при более высокой температуре, чем m18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), что свидетельствует о более слабых связях кристаллогидратной воды со структурой минерала по сравнению с ионом гидроксила. Присутствие нескольких пиков



**Рис. 7. FTIR спектры клинопироксена в области поглощения валентных колебаний СН.**

*a* — симметричные  $V^s$  и антисимметричные  $V^{as}$  колебания связи С-Н в группах  $CH_2$  и  $CH_3$  и связи CO (*b* — молекула  $CO_2$ ).

выделения для m17 и m18 может свидетельствовать о различном катионном окружении в координационной сфере как иона гидроксила, так и молекул кристаллогидратной воды. Высокие температуры (от 500 до 1300 °С), при которых выделяются углеродные соединения и вода, свидетельствуют об их достаточно прочной связи со структурой минерала. Летучие (водные и углеродные) газожидких включений удаляются из минералов при значительно более низких температурах при условиях, соответствующих нашему эксперименту. Таким образом, результаты термического, масс-спектрального и FTIR исследований, уточнение структуры клинопироксена с большой степенью вероятности свидетельствуют о присутствии структурно-связанных летучих в исследованных мантийных минералах.

Доли воды и углерода свидетельствуют о преимущественно водном составе летучих в структуре минералов. Исключением являются оливины 2161-73, 2166-6 и 2166-25, в которых доля СН составляет 0.46, 0.58 и 0.53 соответственно, и в структуре одного из пироксенитовых гранатов присутствует только СО (Приложение 5). В большинстве же гранатов, клинопироксенов и ортопироксенов доля СН и СО не превышает 0.05. Для оливинов характерно уменьшение водной составляющей и увеличение СН и СО (достигает 0.35).

Суммарное содержание воды ( $H_2O^{xen}$ , г/т) и доли компонентов летучих в ксенолитах ( $H_2O$ , СН и СО), рассчитанные с учетом модального минерального состава пород, а также содержание воды  $H_2O^{miner}$  (г/т) и доли  $H_2O$ , СН и СО в каждом из минералов приведены в табл. 3.

В структурах всех породообразующих минералов мантийных ксенолитов Шпицбергена присутствуют летучие в форме ионов  $OH^-$ , молекул  $H_2O_{crist}$ , характеристических групп СН и СО, однако среди них преобладающими компонентами являются  $OH^-$  и  $H_2O_{crist}$ . Суммарное содержание воды возрастает в ряду оливин → гранат → ортопироксен → клинопироксен. Летучие присутствуют в структуре минералов, кристаллизация которых происходила в интервале температур 730—1310 °С и давления 13—33 кбар при фугитивности кислорода  $\Delta \lg f_{O_2}^{FMQ}$  от -1.5 до +0.3 (см. табл. 1, 2), что свидетельствует о высокой прочности их связи со структурами изученных стехиометрически безводных минералов. Устойчивой зависимости содержания воды в ксенолитах  $H_2O^{xen}$  от термодинамических условий ( $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$ ) равновесия минералов не установлено.

Полученные в настоящей работе данные по летучим в НАМ укладываются в общую картину, полученную при изучении мантийных ксенолитов других регионов (Забайкалье и Восточная Сибирь). На данном этапе можно предположить, что суммарное содержание воды в ксенолитах закономерно уменьшается с увеличением степени парциального плавления перидотита, и в настоящее время можно говорить о том, что главным механизмом высвобождения воды является частичное плавление мантийных пород [Hirschmann et al., 2009; Бабушкина, 2012].

Таблица 3. Суммарное содержание (г/т) воды (H<sub>2</sub>O)<sup>хен</sup>, доли H<sub>2</sub>O, CH, CO в перидотитах и состав равновесной гипотетической флюидной фазы в системе C—O—H

Образец	H <sub>2</sub> O <sup>хен</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO	f <sub>O<sub>2</sub></sub> , лог. ед.			C-O-H флюид, мол. доли		
					ABS	FMQ	ΔFMQ	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> + CO + H <sub>2</sub>
2161-71	39	0.94	0.02	0.04	-12.03	-10.81	-1.22	0.82	0.16	—
2162-2	32	0.83	0.05	0.12	-8.33	-8.61	0.28	н.у.		—
2166-10	54	0.97	0.02	0.01	-15.63	-15.19	-0.44	0.64	0.36	—
2166-11	24	0.61	0.31	0.08	-10.55	-9.11	-1.44	0.82	0.14	—
2166-18	43	0.89	0.08	0.03	-11.67	-10.71	-0.96	0.69	0.30	—
2166-24	36	0.92	0.05	0.03	-12.05	-11.69	-0.36	0.04	0.95	—
2166-25	38	0.62	0.38	0.01	-7.46	-7.29	-0.17	н.у.		—
2166-26	—	—	—	—	-13.38	-13.7	0.32	»		< 0.4
2166-3	30	0.81	0.10	0.09	-12.25	-11.19	-1.06	0.77	0.21	—
2166-6	—	—	—	—	-12.04	-10.59	-1.45	0.86	0.10	—
2166-7	—	—	—	—	-7.63	-6.9	-0.73	н.у.		—
2166-8	47	0.79	0.17	0.04	-14.74	-14.06	-0.68	0.73	0.27	—
2166-9	45	0.93	0.03	0.04	-13.12	-12.34	-0.78	0.68	0.31	—
2172-24	—	—	—	—	-8.72	-8.15	-0.57	н.у.		—
Shp-2	37	0.89	0.10	0.01	-11.48	-10.32	-1.16	0.77	0.20	—
Shp-28	—	—	—	—	-8.61	-8.37	-0.24	н.у.		—

Примечание. Способ расчета суммарного содержания структурной воды в перидотитовых ксенолитах и доли в них H<sub>2</sub>O, CH, CO (см. в главе «Методы исследования»). Фугитивность кислорода (f<sub>O<sub>2</sub></sub>) ABS — абсолютное значение, FMQ — значение буферной реакции и ΔFMQ — относительное значение при заданных *T* и *P*; н.у. — неравновесные условия (весь свободный углерод в виде CO<sub>2</sub>/CO).

### УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ КСЕНОЛИТОВ

**Оценка температуры и давления равновесия.** Для расчетов *T*, *P* параметров равновесия пород ксенолитов были использованы средние составы минеральных фаз в центральных частях неизмененных зерен. Для гранатовых вебстеритов расчет параметров произведен с помощью гранат-ортопироксенового термобарометра в версии [Никитина и др., 2010]. Первоначальная градуировка термобарометра [Никитина, Иванов, 1992; Nikitina, 2000; Glebovitsky et al., 2004] была произведена на основе данных экспериментов по равновесию граната и ортопироксена в системах FMAS и CFMAS при температурах от 800 до 1200 °C и давлениях от 5 до 30 кбар [Harley, 1984]. Адекватность получаемых значений температуры и давления была проверена при сопоставлении расчетных и экспериментальных значений *P* (от 30 до 50 кбар) и *T* (от 1100 до 1450 °C) для сосуществующих гранатов и ортопироксенов в экспериментах с природными перидотитами и в искусственной системе MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> [Glebovitsky et al., 2004]. В работе [Никитина и др., 2010] геобарометр был модифицирован для хромсодержащей системы, поскольку более поздними экспериментами в системах MASCr и FMASCr [Brey et al., 1999; Girmis, Brey, 1999; Klemme, O'Neil, 2000; Girmis et al., 2003] было установлено влияние хрома на распределение Fe и Mg между гранатом и ортопироксеном, а также на растворимость Al в ортопироксенах. Учитывая тот факт, что мантийные породы обычно содержат Cr, был проведен анализ составов этих минералов в ксенолитах гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов (около 250 ксенолитов из кимберлитов и щелочных базальтов) и значений температуры и давления, получаемых с помощью первоначальной версии гранат-ортопироксенового термобарометра. В результате была установлена зависимость значений температуры и давления от содержания Al и Cr в гранатах и рассчитаны поправки (Δ*T*) и (Δ*P*), учитывающие степень замещения алюминия на хром в этом минерале. Модифицированные уравнения геотермометра и геобарометра с погрешностью определения 5 и 10 % соответственно приведены ниже:

$$T_{\text{мод}} = \frac{\ln K_{\text{Fe}} + 2.0909 - 3.2707X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} + 1.39(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2 + 0.2X_{\text{Al}}^{\text{Opx}} - 3.0(X_{\text{Al}}^{\text{Opx}})^2 - 0.9774X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}}}{\{-0.000784X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} - 0.00035X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}} + 0.0007(X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}})^2 + 0.0022(X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}})^3 + 0.000807\}} - 500\text{Al}^{\text{Grt}} + 577, \quad (1)$$

$$P_{\text{мод}} = 0.04 \cdot T_{\text{мод}} + [7.8 - 41.3X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} + 10.1(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2] + [-399.5 + 36.5X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} + 385.1(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2]X_{\text{Al}}^{\text{Opx}} + [1408.7 + 518.9X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} - 2161.2(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2](X_{\text{Al}}^{\text{Opx}})^2 + [-6600.0 + 2500.0X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} + 11800.0(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2](X_{\text{Al}}^{\text{Opx}})^3 + [12000.0(X_{\text{Al}}^{\text{Opx}})^4 - 8.5X_{\text{Fe}}^{\text{Grt}} - 6.5X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}} + 15.5(X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}})^2], \quad (2)$$

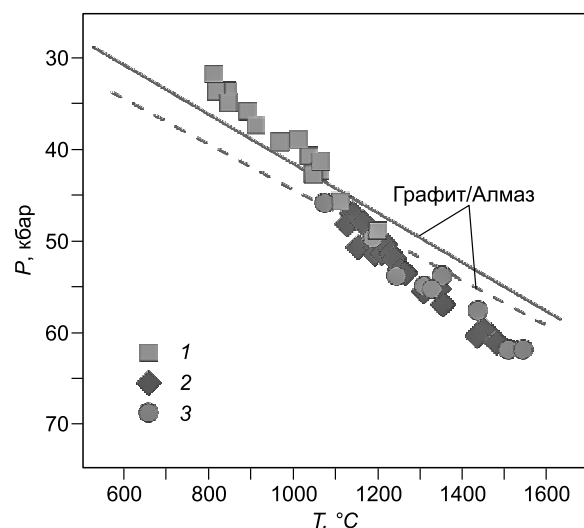
где  $T$  в °C,  $P$  в кбар;  $K_{Fe} = X_{Fe}^{Opx}/X_{Fe}^{Grt}$ ,  $X_{Fe}^{Opx} = Fe^{2+}$  а.е.,  $X_{Al}^{Opx} = 1/2(Al_{tot}^{Opx})$  а.е. в расчете на  $MSiO_3$ ;  $X_{Fe}^{Grt} = 1/3(Fe^{2+})$  а.е.,  $X_{Ca}^{Grt} = 1/3(Ca)$  а.е.,  $Al^{Grt}$  а.е. в расчете на формулу  $M_3Al_2Si_3O_{12}$ .

Пригодность данной версии гранат-ортопироксенового термобарометра для определения  $T$ ,  $P$  условий равновесия мантийных перидотитов демонстрирует  $T$ - $P$  диаграмма, полученная для графитсодержащих и алмазосодержащих перидотитов и перидотитовых включений в алмазах (рис. 8). Из 14 образцов перидотитов, содержащих графит, только два не соответствуют полю стабильности графита [Bundy et al., 1996], однако известно, что графит как метастабильная фаза часто кристаллизуется в поле стабильности алмаза, например, [Sokol et al., 2001, 2013].

Результаты оценок температуры и давления для гранатовых вебстеритов с помощью модифицированной версии гранат-ортопироксенового термобарометра [Никитина и др., 2010], а также других инструментов приведены в табл. 4. Расхождение в оценках температуры для большинства образцов меньше 100 °C, а в оценках давления по гранат-ортопироксеновым барометрам [Nickel, Green, 1985] и [Никитина и др., 2010] колеблется от 1 до 3—4 кбар, и только в одном образце оно составляет 6 кбар. Из чего можно заключить, что минеральные ассоциации в изученных образцах в достаточной мере уравновешены. Оценки условий кристаллизации для пироксенитов с помощью двупироксенового термометра [Wood, Vanno, 1973], значения давления для которых получены проекцией на модельную геотерму с мощностью поверхностного теплового потока в 55 мВт/м<sup>2</sup>, хорошо согласуются с температурами, полученными с помощью [Никитина и др., 2010]. Это позволило рассчитать температуру равновесия для изученных безгранатовых вебстеритов (см. табл. 2). Точки гранатовых вебстеритов на  $P$ - $T$  диаграмме (рис. 9) располагаются ниже линии фазового перехода шпинелевого перидотита в гранатовый для систем MAS и CMAS [O'Neill, 1981; Robinson, Wood, 1998; Walter et al., 2002], между теоретическими геотермами, отвечающими поверхностному тепловому потоку 50 и 60 мВт/м<sup>2</sup> [Hasterok, Chappmann, 2011].

Как в клинопироксенах, так и ортопироксенах пироксенитов наблюдаются нередко структуры распада твердых растворов: ламелли ортопироксена в клинопироксене и, наоборот, ламелли клинопироксена в ортопироксене. В табл. 5 приведен состав продуктов распада (ламелли и матрица) и значения температур, рассчитанные для первоначальных составов клинопироксена и ортопироксена. Состав ламеллей сходен с составом зерен одноименных минералов в основной массе породы. Для определения исходного состава минералов, предшествующего распаду, были оценены площади ламеллей в каждом изученном зерне, а затем, исходя из их химического состава и процентного соотношения фаз, рассчитан первоначальный состав. По этим составам минералов были рассчитаны температуры кристаллизации нераспавшихся пироксенов с использованием вариантов клинопироксенового и ортопироксенового термометров [Mergier, 1980]. Значения температур для рассчитанных первичных нераспавшихся фаз ортопироксена и клинопироксена превышают примерно на 100—150 °C значения, полученные для равновесия ламеллей и матрицы и наблюдаемого парагенезиса в породе в целом.

Сложность оценки  $T$ ,  $P$  параметров равновесия минеральных ассоциаций ксенолитов перидотитовой серии (шпинелевые лерцолиты) заключается в том, что в них отсутствует гранат, поэтому использование гранат-ортопироксенового барометра (в различных его версиях) невозможно. В результате тестирования различных версий двупироксенового термометра в работе [Nimis, Grütter, 2010] рекомендуется для определения равновесной температуры мантийных пород использовать версию, предложенную В. Тейлором [Taylor, 1998], автор которой, однако, ограничивает ее применение минимальной температурой в 1050 °C. Кроме того, она удовлетворительно воспроизводит температуру только в экспериментах с клинопироксенами, в которых содержание натрия составляет от 0.12—0.44 а. е. [Nimis, Grütter, 2010]. Клинопироксены из исследованных ксенолитов шпинелевых лерцолитов характеризуются существенно более низким содержанием натрия: 0.05—0.13 а. е. (см. табл. 3). Для расчета температуры равнове-



та с клинопироксенами, в которых содержание натрия составляет от 0.12—0.44 а. е. [Nimis, Grütter, 2010]. Клинопироксены из исследованных ксенолитов шпинелевых лерцолитов характеризуются существенно более низким содержанием натрия: 0.05—0.13 а. е. (см. табл. 3). Для расчета температуры равнове-

**Рис. 8.**  $P$ - $T$  условия равновесия графитсодержащих (1), алмазосодержащих (2) перидотитов и включений перидотитов в алмазах (3), рассчитанные с помощью Gar-Orx термобарометра (уравнения 1 и 2).

Кривая фазового равновесия графит—алмаз приведена по [Bundy et al., 1996]. Состав сосуществующих гранатов и ромбических пироксенов в породах заимствован из [Pearson et al., 1994; Phillips et al., 2004].

Таблица 4. Температура и давление равновесий минералов в пироксенитовых ксенолитах

Образец		$T$ , °C	$P$ , кбар	$T$ , °C	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$T$ , °C	$P$ , кбар
		N10, Gar-Орх		WB73, Орх-Срх	EG79, Gar-Срх		M80, Орх	NG85, Gar-Орх
Shp-13	(a)	1310	33	1130	1290	1260	1080	17
Shp-22	(a)	1140	27	1040	1260	1180	1230	25
Shp-23	(a)	1100	22	1190	1210	1200	1230	22
Shp-4	(a)	1140	25	1150	1160	1130	1200	23
S-50	(b)	1220	29	1120	1270	1270	—	—
SI-1	(b)	1150	25	1130	1220	1190	1220	21
SV-193B	(b)	1230	28	1150	1270	1230	1235	22
H2-4	(b)	1170	25	1130	1220	—	1200	21
HA-4	(b)	1090	23	1120	1110	1070	1205	22
10-42	(c)	1160	24	1160	1210	—	1275	23
10-22	(c)	1110	19	1160	970	—	1220	22

Примечание. Химический состав минералов: (a) — настоящая работа, (b) — [Amundsen et al., 1987], (c) — [Копылова и др., 1996]. N10 — [настоящая работа], WB73 — [Wood, Banno, 1973], EG79 — [Ellis, Green, 1979], M80 — [Mercier, 1980], NG85 — [Nickel, Green, 1985]). Значения  $T_1$  и  $T_2$  (EG79) получены при давлении, рассчитанном по уравнению (2) [настоящая работа] и геобарометру (NG85) соответственно.

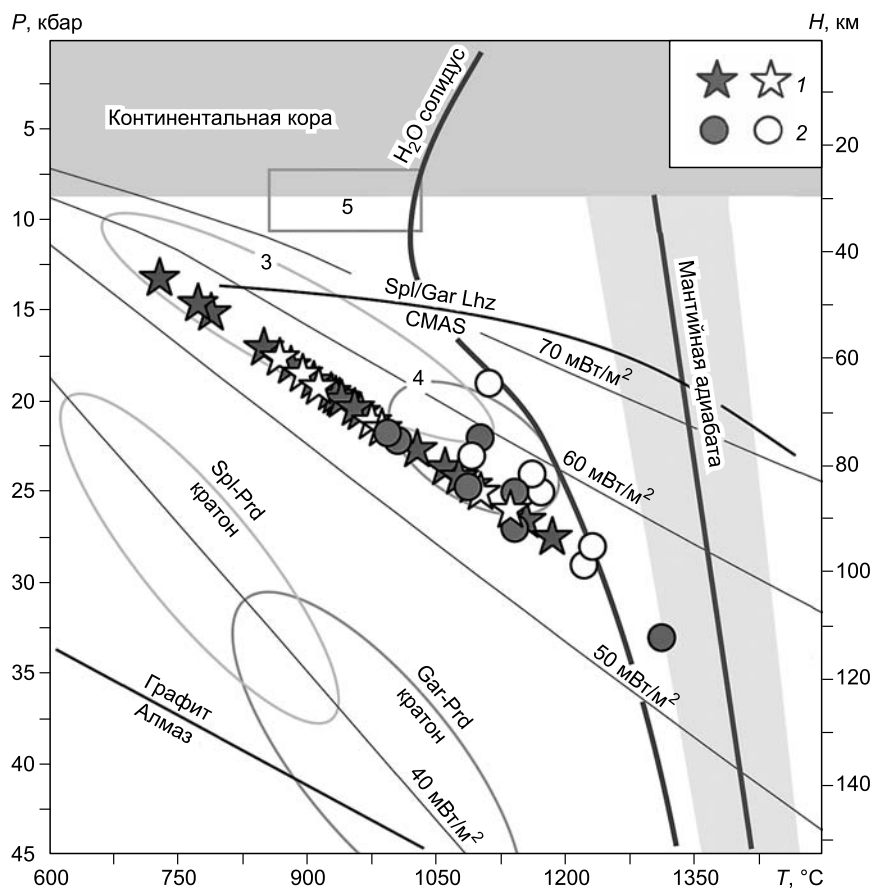
Таблица 5. Химический состав (мас. %) матрицы (М), ламелл (L) и рассчитанного исходного состава (P) пироксенов

Компонент	Распад в клинопироксене						Распад в ортопироксене					
	Shp-13			Shp-14			Shp-13			Shp-14		
	Орх-L	Срх-M	Срх-P	Орх-L	Срх-M	Срх-P	Орх-M	Срх-L	Орх-P	Орх-M	Срх-L	Орх-P
SiO <sub>2</sub>	52.7	49.73	49.92	51.94	49.73	49.85	52.6	50.28	52.55	51.94	49.71	51.88
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.97	0.92	0.2	0.95	0.91	0.13	0.88	0.15	0.22	0.95	0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.79	7.93	7.79	6.61	9.18	9.04	5.58	7.67	5.62	6.39	9.03	6.46
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.1	0.09	0.14	0.34	0.33	—	0.12	—	0.2	0.29	0.2
FeO	11.74	6.16	6.52	13.15	6.2	6.58	11.98	6.29	11.87	13.26	6.52	13.09
MnO	0.09	—	—	0.18	—	—	0.14	—	0.14	0.17	0.14	0.17
MgO	28.54	13.67	14.64	26.94	12.75	13.53	28.52	13.95	28.23	27.07	12.73	26.71
CaO	0.89	19.94	18.7	0.84	19.1	18.1	0.89	19.53	1.26	0.81	19.03	1.27
Na <sub>2</sub> O	—	1.5	1.4	—	1.74	1.64	0.17	1.33	0.19	—	1.67	—
Сумма	99.98	100.00	99.98	100.00	99.99	99.98	100.01	100.05	100.01	100.06	100.07	100.02
$T$ без расп.,	—	1055 (1)	—	—	1060 (1)	—	—	1205 (2)	—	—	1210 (2)	—
$T$ расп.,	—	1030 (1)	—	—	1020 (1)	—	—	1215 (2)	—	—	1190 (2)	—
$T$ prim.	—	1145 (1)	—	—	1120 (1)	—	—	1300 (2)	—	—	1295 (2)	—

Компонент	Распад в клинопироксене								
	Shp-19			Shp-22			Shp-26		
	Орх-L	Срх-M	Срх-P	Орх-L	Срх-M	Срх-P	Орх-L	Срх-M	Срх-P
SiO <sub>2</sub>	52.98	50.55	50.72	49.5	53.63	49.79	51.64	48.59	48.77
TiO <sub>2</sub>	0.21	0.84	0.8	1.24	0.28	1.17	0.14	0.98	0.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.71	6.9	6.75	7.51	4.93	7.33	6.26	8.66	8.52
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	—	—	0.19	—	0.18	—	0.11	0.1
FeO	13.1	6.42	6.89	6.13	13.28	6.63	14.17	6.89	7.33
MnO	—	0.08	0.07	0.12	0.19	0.13	0.23	—	—
MgO	27.94	13.75	14.75	12.61	28.25	13.71	25.66	12.37	13.17
CaO	0.92	20.05	18.71	20.21	0.91	18.86	1.04	20.16	19.01
Na <sub>2</sub> O	—	1.36	1.26	1.74	—	1.62	—	1.78	1.67
Сумма	99.97	99.95	99.95	99.32	101.47	99.49	99.14	99.54	99.5
$T$ без расп.	—	1015 (1)	—	—	930 (1); 1230 (2)	—	—	970 (1); 1300 (2)	—
$T$ расп.	—	1045 (1)	—	—	945 (1)	—	—	950 (1)	—
$T$ prim.	—	1160 (1)	—	—	1100 (1)	—	—	1085 (1)	—

Примечание. Температуры рассчитаны с помощью Срх-термометра (1) и Орх-термометра (2) [Mercier, 1980] для составов минералов без структур распада ( $T$  без расп.), со структурами распада ( $T$  расп.) и для рассчитанных исходных составов ( $T$  prim.).





**Рис. 9.  $P$ - $T$  диаграмма для ксенолитов перидотитовой (1) и пироксенитовой (2) серий.**

Для расчетов использованы составы минералов, полученные в настоящей работе (залитые символы) и опубликованные (незалитые) в работах [Amundsen et al., 1987; Копылова и др., 1996]. Поля 3 и 4 отображают соответственно  $P$ - $T$  значения для шпинелевой и гранатовой фации перидотитов Байкало-Монгольской области [Гончаров, 2012], поле 5 — оценки  $T$  и  $P$  для шпинелевых перидотитов по данным [Choi et al., 2010]. На диаграмме показаны также  $P$ - $T$  поля для перидотитов (Spl-Prd — шпинелевая и Gar-Prd — гранатовая фация) из мантии под кратонами [Goncharov et al., 2012]. Кривая перехода шпинелевых лерцолитов в гранатовые в системах MAS и CMAS, по [O'Neill, 1981; Robinson, Wood, 1998; Walter et al., 2002]. Кривая фазового равновесия графит—алмаз дана по [Bundy et al., 1996], модельные континентальные геотермы с мощностью поверхностного теплового потока в 40, 50, 60, 70 мВт/м<sup>2</sup>, по [Hasterok, Chapman, 2011]. Положение линии солидуса перидотита в присутствии водного флюида, по [Taylor, Green, 1988], мантийной адиабаты с потенциальной температурой 1350 °C, по [Hasterok, Chapman, 2011].

сия шпинелевых перидотитов был использован двупироксеновый термометр [Wood, Vanno, 1973]. Значения температур, полученные с его использованием для безгранатовых и гранатовых вебстеритов, показывают хорошую согласованность, в пределах ошибки для большинства образцов, с результатами расчета по Grt-Орх термобарометру [Никитина и др., 2010], что позволяет достаточно уверенно сравнивать условия равновесия минеральных ассоциаций в перидотитах и пироксенитах.

Результаты определения температуры для шпинелевых перидотитов содержатся в табл. 1. Температура равновесия шпинелевых перидотитов колеблется в пределах 730—1180 °C. Оценка давления, как и в случае с безгранатовыми пироксенитами, произведена при допущении, что на  $P$ - $T$  диаграмме фигуративные точки и перидотитов, и пироксенитов лежат на одной эмпирической геотерме. Положение ее определяется  $P$ ,  $T$  параметрами, полученными для гранатовых вебстеритов. Эта эмпирическая геотерма совпадает с модельной геотермой с мощностью поверхностного теплового потока в 55 мВт/м<sup>2</sup> (рис. 9). В работе [Choi et al., 2010] также приведены оценки  $P$ - $T$  условий образования шпинелевых перидотитов из щелочных базальтов Шпицбергена (рис. 9, поле 5). Диапазон температур совпадает с оценками, полученными в настоящей работе, однако давления (от 7 до 11 кбар) в указанной работе представляются несколько заниженными и получены проекцией рассчитанных авторами температур на геотерму, предложенную в статье [Amundsen et al., 1987].

Таким образом, ксенолиты перидотитовой и пироксенитовой серий представляют верхнюю часть разреза верхней мантии, несколько ниже перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые. На глубине

от 50 до 100 км мантия сложена шпинелевыми перидотитами, в нижней части разреза, начиная с 70 км и вплоть до 110—115 км, появляются пироксениты, которые, возможно, формируют жильные тела, бывшие магматические каналы в перидотитовом каркасе, по аналогии с жильными пироксенитами офиолитовых комплексов, например [Мочалов и др., 2002].

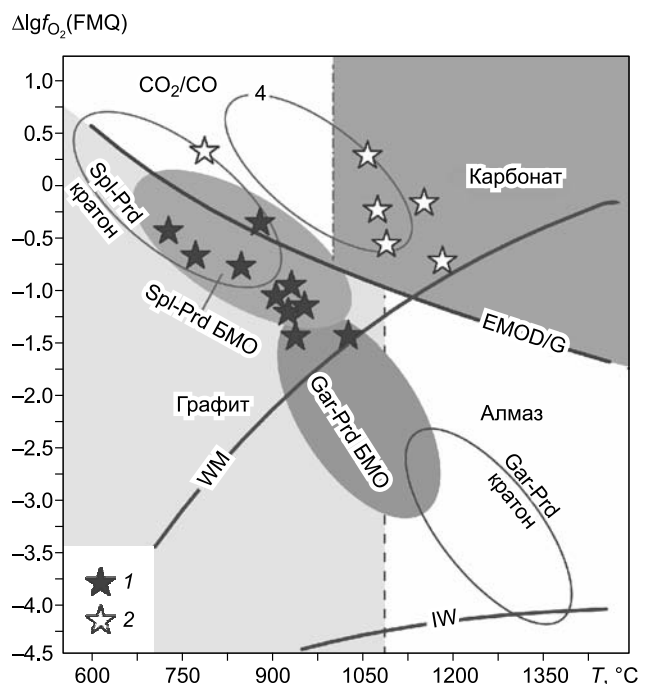
Равновесное распределение  $Fe^{2+}$  между подрешетками M1 и M2 позволяет оценить температуру закрытия процесса перераспределения железа в структуре ортопироксенов из перидотитов [Овчинников и др., 2005]. Температура внутрифазового катионного распределения характеризуется высокими значениями: (1040—1320 °C). Учитывая погрешности определения, она незначительно выше или равна температуре равновесия ассоциации ортопироксен—клинопироксен (в среднем около 1000—1100 °C). Известно, что пороговая температура, ниже которой перераспределение катионов в структуре пироксенов не происходит (катионный обмен между подрешетками замораживается), равна 450—500 °C [Virgo, Haffner, 1969; Христофоров и др., 1974]. Для большинства ромбических пироксенов, в первую очередь из метаморфических пород, температуры внутрифазового распределения укладываются в интервал 450—600 °C, т. е. практически совпадают с пороговыми температурами замораживания катионного обмена. Для пироксенов из эффузивов, лунных пород, метеоритов  $T^{орк}$  часто превышают 600 °C [Хисина, 1987; Никитина, Иванов, 1992]. Полученные в настоящей работе температуры внутрифазового катионного распределения в структуре ромбических пироксенов, близкие к температурам кристаллизации мантийных перидотитов и пироксенитов, свидетельствуют о высокой скорости выноса на поверхность ксенолитов из области кристаллизации пород.

Известно, что степень обращенности шпинели зависит от состава, температуры образования и скорости остывания минерала. Исследование различных природных и синтетических шпинелей состава  $(Fe^{2+}, Mg)(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$  с помощью монокристалльного рентгеновского и мессбауэровского методов [Карабцов и др., 1980; Osborn et al., 1981; Урусов, Карабцов, 1983; Мацюк и др., 1989; Вотяков и др., 1998; Сагаго, 2003] показало, что шпинели, закаленные при температурах порядка 1100—1200 °C, характеризуются низкой степенью обращенности ( $0.05 < \lambda < 0.26$ ) катионов Fe, Mg и Al. Нормальное распределение железа ( $\lambda_{Fe} = 0$ ) в структуре исследованных в настоящей работе шпинелей, скорее всего, указывает на высокие температуры кристаллизации мантийных пород ксенолитов и их быстрое остывание. Это еще раз подтверждает высокую скорость выноса базальтовыми магмами мантийных ксенолитов из глубинных зон на поверхность и, соответственно, сохранность температур и давлений минерального равновесия.

**Оценка фугитивности кислорода и состава флюидной фазы в системе С—О—Н.** Расчет фугитивности кислорода ( $f_{O_2}$ ) для каждого ксенолита был осуществлен с помощью оливин-ортопироксен-шпинелевого оксидометра [Wood, 1990] при соответствующих для него значениях температуры, давления и содержания закислого и окисного железа в минералах. Погрешность  $f_{O_2}$  при определении степени окисления железа в минералах методом мессбауэровской спектроскопии (см. табл. 4) не превышает  $\pm 0.5$  лог. ед.

**Рис. 10. Температурная зависимость фугитивности кислорода, относительно буфера FMQ [O'Neill, 1987], в ксенолитах перидотитовой серии.**

На диаграмме показаны образцы, для которых получен равновесный (1) и неравновесный (2) компонентный состав флюида С-О-Н. Значения для кислородных буферов EMOD/G [Egger, Baker, 1982], WM и IW [Frost, 1991] рассчитаны вдоль модельной геотермы с поверхностным тепловым потоком 55 мВт/м<sup>2</sup>. Области стабильности углерода в виде графита и карбоната приведены в соответствии с [Dalton, Wood, 1993]. Для сравнения представлены значения фугитивности кислорода для шпинелевой (Spl-Prd) и гранатовой (Gar-Prd) фации перидотитов Байкало-Монгольской области (БМО) и тр. Удачная, Сибирский кратон [Goncharov et al., 2012; Goncharov, Ionov, 2012]. Поле 4 — отображает оценки для шпинелевых образцов БМО, для которых отсутствует равновесие между гипотетическим флюидом и перидотитом.

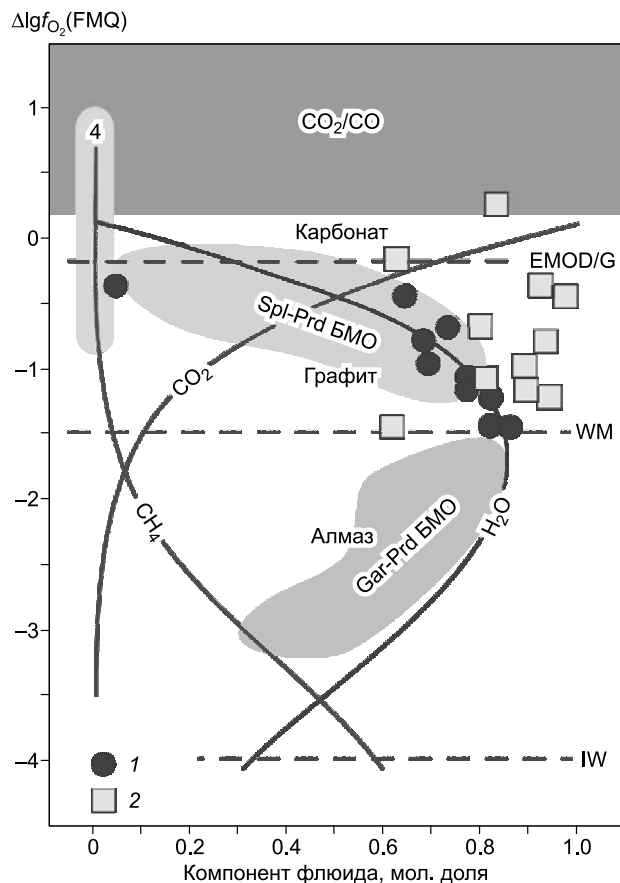


Величины  $\Delta \lg f_{O_2}$  относительно буфера FMQ (фаялит-магнетит-кварц) находятся в пределах от  $-1.5$  до  $+0.3 f_{O_2}$  лог. ед. (см. табл. 1, 3). Значения  $\Delta \log f_{O_2}$  для шпинелевых перидотитов выше кислородного буфера WM (вюстит-магнетит) и близки к значениям кислородного буфера EMOD/G (энстатит-магнетит-оливин-графит/алмаз), как видно на диаграмме зависимости фугитивности кислорода от температуры (рис. 10). Образцы, характеризующиеся значениями  $\Delta \lg f_{O_2}$  ниже буфера EMOD/G, находятся в области стабильности графита, а образцы, отвечающие более окисленным условиям, в поле стабильности карбонатов. Важно отметить, что образцы, отвечающие окислительно-восстановительным условиям, при которых стабильны карбонаты (см. рис. 10), характеризуются самыми высокими (более  $1050^\circ\text{C}$ ) температурами равновесия, и именно в них наблюдаются карбонаты в интерстициях, которые, предположительно, находятся в текстурном и химическом равновесии с перидотитами [Ionov et al., 1996]. Преимущественно такие образования наблюдаются в образцах 2162-2 и 2166-25, характеризующихся  $\Delta \lg f_{O_2}$  выше буфера FMQ ( $+0.28$  и  $-0.17$  лог. ед.), а в образцах, для которых получены значения менее  $-0.8$  лог. ед., подобные образования отсутствуют.

Полученные данные об окислительно-восстановительных и  $P$ - $T$  условиях образования шпинелевых перидотитов в мантии СЗ Шпицбергена указывают на сходство их обстановок с таковыми для шпинелевой фации мантии, подстилающей Байкало-Монгольский регион (см. рис. 10). Фигуративные точки, представляющие все анализируемые регионы, на диаграмме  $T$ — $\Delta \lg f_{O_2}$  формируют единый тренд, включающий шпинелевую и гранатовую фации перидотитов из мантии, подстилающей кратоны и молодые складчатые образования [Goncharov, Ionov, 2012], что свидетельствует о понижении активности кислорода с глубиной, вплоть до буфера IW (железо-вюстит): около  $-4.5 \dots -5.0$  лог. ед. при  $1350^\circ\text{C}$  и 65 кбар.

Состав гипотетического С-О-Н флюида (содержание компонентов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ ), сосуществующего с породами мантии, подстилающей Северо-Западный Шпицберген, рассчитан для каждого образца с использованием полученных для него значений  $T$ ,  $P$  и  $f_{O_2}$ . Расчеты произведены с помощью компьютерной программы, симулирующей свойства идеальной флюидной смеси в мантийных условиях, основанной на уравнениях состояния [Belonoshko, Saxena, 1992]. Важно отметить, что при расчетах предполагалось равновесие свободного углерода в виде графита или алмаза с флюидной фазой, к сожалению, прямых наблюдений углеродной фазы в изученных образцах не было, исходя из чего, рассчитанный состав флюида — гипотетический. При фугитивности кислорода выше буфера FMQ возможно присутствие карбонатов, и в таком случае расчет состава флюида нельзя рассматривать как достоверный.

Состав сосуществующего с перидотитами флюида в мантии Шпицбергена варьирует от водного до водно-углекислого (рис. 11). Вода во флюиде присутствует только в образцах, характеризующихся значениями ниже буфера EMOD/G, в остальных только  $\text{CO}_2$  и в незначительном количестве  $\text{CO}$ . Для части высокотемпературных образцов шпинелевых перидотитов, отвечающих полю стабильности карбонатов (см. рис. 11, поле 4), рас-



**Рис. 11. Состав гипотетической флюидной С-О-Н фазы в зависимости от фугитивности кислорода при  $P$ - $T$  параметрах, соответствующих модельной геотерме с поверхностным тепловым потоком  $55 \text{ мВт/м}^2$  (сплошные линии).**

Показано содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в образцах шпинелевых перидотитов СЗ Шпицбергена при индивидуальных  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$  параметрах (1 — равновесный и 2 — неравновесный гипотетический флюид) в сравнении с долей структурной воды в ксенолитах по данным FTIR спектроскопии. Ост. усл. обозн. см. на рис. 10.

четы гипотетической флюидной фазы показывают отсутствие равновесия в системе перидотит—флюид—свободный углерод при характерных для них  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$  условиях, так как весь углерод в системе представлен  $CO_2$  и/или  $CO$ .

Сравнение модельного состава С-О-Н флюида с экспериментальными данными FTIR спектроскопии о соотношении летучих компонентов в перидотитах (см. рис. 11) показывает, что летучие в структуре минералов ксенолитов менее окислены по сравнению с модельным флюидом. По всей видимости, в результате метасоматических процессов, а именно взаимодействия перидотитов с карбонатными расплавами и/или флюидами, изученные образцы частично представляют собой в разной степени окисленные участки литосферной мантии, тогда как состав летучих компонентов в NAM характеризует относительно восстановленные редокс-условия, предшествующие метасоматическим преобразованиям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Петрологические и спектроскопические данные, полученные для верхнемантийных ксенолитов из четвертичных базальтов Северо-Западного Шпицбергена, позволяют сделать следующие выводы.

- Ксенолиты перидотитовой и пироксенитовой серий представляют верхнюю часть разреза верхней мантии, несколько ниже перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые в системах MAS и CMAS. Верхнюю часть разреза на глубине от 50 до 100 км слагают шпинелевые перидотиты, а на глубинах порядка 80—110 км в ее разрезе появляются пироксениты (возможно, дайки или силлы).

- Условия равновесия минеральных ассоциаций в перидотитах характеризуются параметрами: 730—1180 °С, 13—27 кбар, фугитивность кислорода от  $-1.5$  до  $+0.3$  лог.ед., относительно буфера FMQ; в пироксенитах — 1100—1310 °С, 22—33 кбар.

- Как в клинопироксенах, так и в ортопироксенах пироксенитов наблюдаются нередко структуры распада твердых растворов: ламелли ортопироксена в клинопироксене и, наоборот, ламелли клинопироксена в ортопироксене. Значения температур для первичных (нераспавшихся) фаз ортопироксена и клинопироксена превышают примерно на 100—150 °С значения, полученные для равновесия ламеллей и матрицы, и наблюдаемого парагенезиса в породе в целом.

- Нормальное распределение железа в структуре исследованных шпинелей и равновесное распределение  $Fe^{2+}$  между подрешетками M1 и M2 в ортопироксенах указывают на высокую скорость выноса базальтовой магмой на поверхность ксенолитов из области кристаллизации пород.

- В структурах всех пороодообразующих минералов мантийных ксенолитов Шпицбергена присутствуют летучие в форме ионов  $OH^-$ , молекул кристаллогидратной воды  $H_2O_{crist}$  и молекул, содержащих характеристические группы  $CN$  и  $CO$ , однако среди них преобладающими компонентами являются  $OH^-$  и  $H_2O_{crist}$  и суммарное содержание воды возрастает в ряду оливин → гранат → ортопироксен → клинопироксен. О высокой прочности связей летучих со структурами изученных стехиометрически безводных минералов перидотитов и пироксенитов свидетельствует тот факт, что эти летучие присутствуют в структуре минералов, кристаллизация которых происходила при высоком давлении и температуре. Главным механизмом высвобождения воды из структур минералов, по всей вероятности, является процесс плавления мантийных пород.

- Состав сосуществующего с перидотитами флюида в мантии Шпицбергена варьирует от водного до водно-углекислого, часть образцов указывает на сильное окисление среды, сопровождаемое высокой температурой, что отвечает, по всей видимости, карбонатному метасоматозу. Сравнение модельных оценок С-О-Н флюида с расчетами содержания летучих компонентов в структуре минералов перидотитов, показывает, что захороненные в структуре минералов летучие менее окислены по сравнению с гипотетическим флюидом, рассчитанным исходя из оценок фугитивности кислорода.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментальных исследований Е.А. Васильеву (Горный университет, г. Санкт-Петербург), Д.А. Медведевой (ИВС РАН, г. Санкт-Петербург), В.Л. Уголку (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург).

Работа поддержана грантами РФФИ (08-05-00861, 10-05-01017, 11-05-00346-а), грантом президента РФ НШ-5710.2010.5 и программой № 5 фундаментальных исследований ОНЗ РАН.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

**Химический состав (мас. %) минералов в ксенолитах перидотитовой серии**

Компонент	2161-71				2166-10				2166-11				2166-16				2166-18							
	Срх	Ol	Орх	Spl	Срх	Ol	Орх	Spl	Срх	Ol	Орх	Spl	Срх	Ol	Орх	Spl	Срх	Ol	Орх	Spl				
N	6	6	6	8	3	3	5	4	5	5	4	3	7	4	4	6	5	5	5	5	5			
SiO <sub>2</sub>	52.0	40.4	55.7	0.7	50.4	41.2	57.1	1.8	51.3	41.1	55.1	0.1	56.5	52.3	42.0	54.9	0.6	41.1	55.9	0.1	55.9			
TiO <sub>2</sub>	0.4	—	—	0.1	0.4	—	—	0.1	0.7	—	0.1	—	0.1	0.2	—	—	0.1	—	0.1	0.1	—			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	0.4	3.4	52.5	6.0	—	3.3	47.3	5.7	—	4.4	57.4	3.4	5.0	0.4	3.5	54.9	—	3.5	54.8	—			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	—	0.3	15.9	1.3	—	0.5	19.3	0.8	—	0.5	10.7	0.3	1.0	—	0.3	12.5	—	0.4	13.4	—			
FeO	2.4	9.5	6.1	10.4	2.5	7.6	6.2	10.4	2.3	9.6	6.3	10.1	5.8	2.5	9.9	6.2	10.5	—	8.5	5.5	9.4			
MnO	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.7	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	—			
MgO	15.0	49.2	34.0	19.3	16.7	50.6	32.5	20.1	15.1	49.3	33.4	21.2	32.4	15.4	48.7	33.2	19.3	50.0	33.8	21.5	—			
CaO	21.8	—	0.5	—	21.3	0.4	0.7	0.3	22.9	—	0.5	—	0.7	—	—	0.5	—	22.6	0.1	0.7	—			
Na <sub>2</sub> O	1.5	—	0.2	—	1.2	—	0.1	0.6	1.4	—	—	—	0.1	1.2	—	0.1	—	—	—	—	—			
ZnO	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	0.1	—	—	0.2	—			
NiO	—	0.4	0.1	0.6	—	0.4	—	0.3	—	0.4	—	0.4	—	—	0.4	0.1	0.7	—	—	0.4	—			
Сумма	100.2	100.1	100.5	100.1	99.8	100.2	100.6	100.4	100.1	100.6	100.4	100.0	99.9	100.6	100.3	99.9	99.0	100.7	100.1	100.1	99.9			
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	0.148	н.о.	0.029	0.142	0.20	<0.01	0.021	0.225	0.125	<0.01	0.015	0.134	<0.01	0.131	0.133	н.о.	н.о.	0.02	0.018	0.132	—			
Mg#	0.92	0.90	0.91	0.77	0.92	0.92	0.90	0.77	0.92	0.90	0.90	0.79	0.91	0.92	0.92	0.90	0.77	0.93	0.91	0.92	0.80			
С#	0.15	0.00	0.06	0.17	0.13	н.о.	0.09	0.21	0.09	н.о.	0.07	0.11	0.00	0.17	0.10	0.05	0.13	0.09	н.о.	0.07	0.14			
Компонент	2166-24				2166-25				2166-26				2166-3				2166-6				2166-7			
N	5	5	5	5	3	3	3	3	9	6	9	6	5	7	5	6	6	6	4	6	6			
SiO <sub>2</sub>	51.9	41.1	55.8	0.1	52.2	41.6	55.0	0.2	51.8	40.4	55.5	0.5	55.6	51.4	42.3	55.7	1.6	40.3	55.2	0.7	55.2			
TiO <sub>2</sub>	0.4	—	0.1	0.1	0.4	—	0.2	0.2	0.2	—	—	0.1	0.2	0.5	—	0.1	0.1	—	—	0.3	—			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	—	3.5	56.2	5.8	0.4	4.3	53.9	4.0	0.2	2.6	40.6	3.6	5.7	—	3.8	55.5	—	3.7	51.8	—			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	—	0.3	11.4	0.8	—	0.4	14.4	1.4	—	0.5	26.9	0.3	1.2	—	0.4	11.6	—	0.4	16.2	—			
FeO	2.5	9.6	6.1	10.7	2.4	7.1	4.7	9.8	2.1	8.6	5.8	14.4	6.4	2.4	9.9	5.3	8.5	3.2	8.8	5.7	9.7			
MnO	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—	0.1	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	—	0.1	0.2	0.1			
MgO	15.6	49.3	33.5	21.1	17.5	50.5	34.3	20.8	15.2	50.0	33.9	15.6	33.3	15.2	49.0	33.7	21.7	16.8	49.5	33.6	20.3			
CaO	22.9	—	0.6	—	19.7	0.2	0.8	—	23.4	—	0.4	—	0.5	—	—	0.6	—	—	—	0.6	—			
Na <sub>2</sub> O	1.2	—	—	—	1.6	—	0.2	—	0.9	—	0.1	—	—	1.2	—	0.2	—	—	—	0.1	—			
ZnO	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—			
NiO	—	0.4	—	0.4	—	0.3	0.2	0.4	—	0.4	—	0.4	—	—	0.3	—	0.3	—	0.4	0.1	0.7			
Сумма	100.6	100.5	100.0	100.3	100.5	100.0	100.0	99.8	99.0	99.8	99.0	99.1	99.9	100.1	100.2	99.9	99.7	98.9	99.4	99.5	99.8			
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	0.184	0.013	0.019	0.182	0.195	<0.01	0.024	0.23	0.215	н.о.	0.031	0.189	<0.01	0.152	<0.01	0.013	0.167	0.137	<0.01	0.02	0.252			
Mg#	0.92	0.9	0.91	0.78	0.93	0.93	0.93	0.79	0.93	0.91	0.91	0.66	0.9	0.92	0.91	0.92	0.82	0.9	0.91	0.91	0.79			
С#	0.08	н.о.	0.06	0.12	0.09	н.о.	0.06	0.15	0.19	н.о.	0.11	0.31	н.о.	0.12	н.о.	0.06	0.12	0.1	н.о.	0.07	0.17			

Компо- нент	2166-8				2166-9				2172-24				CB-51				Shp-2				Shp-28			
	Срх	Ол	Орх	Спл	Срх	Ол	Орх	Спл	Срх	Ол	Орх	Спл	Срх	Ол	Орх	Спл	Срх	Ол	Орх	Спл	Срх	Ол	Орх	Спл
N	4	5	4	3	5	5	5	8	8	5	7	4	4	8	5	4	9	5	7	6	9	5	7	6
SiO <sub>2</sub>	51.4	42.5	57.2	0.1	51.3	41.3	56.3	0.1	51.6	40.0	54.3	0.4	52.4	40.2	55.1	0.6	52.0	40.4	53.7	0.6	50.5	40.2	53.7	0.6
TiO <sub>2</sub>	0.5	—	0.1	0.1	0.4	—	0.1	—	0.4	—	—	0.4	0.2	—	—	0.1	0.2	—	—	0.4	0.5	—	—	0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8	—	3.8	56.0	5.1	—	3.6	56.6	6.1	0.2	4.5	46.3	4.4	0.2	3.1	46.4	4.8	0.3	54.1	6.8	0.2	5.1	52.7	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	—	0.4	13.7	0.7	—	0.3	12.2	1.4	—	0.7	20.5	1.2	—	0.4	21.8	1.0	—	13.8	1.1	—	0.5	13.6	
FeO	2.3	9.0	5.7	9.6	2.3	9.1	5.8	10.0	3.1	9.5	6.1	11.9	2.3	9.2	5.9	11.4	2.4	10.0	10.6	3.3	10.0	6.4	11.9	
MnO	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	—	0.2	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.2	—	0.1	0.1	0.2	
MgO	14.7	48.5	32.6	20.2	15.8	49.7	33.7	20.7	15.6	48.6	32.4	18.8	16.0	49.4	33.4	17.8	15.3	48.3	19.3	15.2	48.5	32.0	19.4	
CaO	23.2	—	0.6	—	23.1	—	0.6	—	19.9	—	0.9	—	22.3	—	0.5	—	22.3	—	—	—	19.9	—	—	
Na <sub>2</sub> O	1.3	—	—	—	1.0	—	0.1	—	1.5	—	0.2	—	1.2	—	0.1	—	1.0	—	—	—	1.5	—	—	
ZnO	—	—	—	0.1	—	—	—	0.1	—	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—	0.1	—	—	—	0.2	
NiO	—	0.4	0.1	0.3	—	0.4	—	—	—	0.4	0.1	0.7	—	0.4	—	0.5	—	0.4	0.6	—	0.4	0.1	0.8	
Сумма	100.1	100.5	100.5	100.3	99.7	100.6	100.6	99.9	99.6	98.9	99.3	99.2	100.0	99.6	98.6	99.0	99.0	99.5	99.7	98.8	99.4	99.0	99.7	
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	0.121	<0.01	0.011	0.144	0.087	<0.01	0.026	0.144	0.251	н.о.	0.058	0.253	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.121	н.о.	0.152	0.282	н.о.	0.054	0.271	
Mg#	0.92	0.91	0.91	0.79	0.92	0.91	0.91	0.79	0.90	0.90	0.90	0.74	0.93	0.91	0.91	0.74	0.92	0.90	0.76	0.89	0.90	0.90	0.74	
Cr#	0.10	н.о.	0.06	0.14	0.08	н.о.	0.05	0.13	0.13	н.о.	0.09	0.23	0.16	н.о.	0.09	0.24	0.12	н.о.	0.15	0.10	н.о.	0.07	0.15	

Примечание. Здесь и далее: N — количество точек измерения; Mg# = Mg/(Mg + Fe), Cr# = Cr/(Cr + Al); н.о. — не определялось.

Приложение 2. Химический состав (мас. %) минералов в ксенолитах пироксенитовой серии

Компонент	Shp-10			Shp-14			Shp-26			Shp-13			Shp-16			Shp-18			Shp-19					
	Amph	Cpx	Opx	Spl	Opx	Cpx	Amph	Cpx	Opx	Spl	Opx	Cpx	Grt	Opx	Spl	Amph	Cpx	Grt	Spl	Cpx	Grt			
N	6	11	11	4	5	2	3	4	5	2	3	5	2	2	4	4	4	2	4	2	2	2		
SiO <sub>2</sub>	40.5	48.8	52.1	50.0	52.5	0.5	41.2	48.6	51.4	49.8	40.7	52.8	0.3	48.4	40.9	39.6	46.8	40.6	—	50.7	41.4	—		
TiO <sub>2</sub>	5.0	1.4	0.3	1.0	0.3	—	3.9	1.0	0.3	0.9	0.2	0.2	0.5	1.1	0.3	4.7	1.6	0.3	0.8	0.9	—	0.3		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	8.0	5.4	8.6	5.3	61.4	15.5	8.6	6.3	7.8	23.3	5.4	59.2	8.6	22.8	15.0	8.7	22.3	56.9	7.4	22.9	60.6		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.2	—	0.5	0.2	0.9	0.2	0.1	—	0.2	—	—	0.5	—	0.0	—	—	—	—	0.2	—	0.5		
FeO	10.0	7.4	14.8	6.3	13.2	20.5	9.8	7.0	14.1	6.4	13.2	12.0	23.4	7.4	14.1	10.3	7.7	16.1	28.0	6.3	15.1	22.4		
MnO	—	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	—	—	0.2	0.1	0.3	0.2	—	—	0.4	—	—	0.6	—	—	0.4	—		
MgO	12.7	12.4	25.6	13.1	27.5	16.4	13.0	12.3	25.7	13.7	16.9	28.5	15.6	12.6	15.2	12.4	11.6	13.2	14.1	12.4	14.4	16.2		
CaO	10.8	19.8	1.0	18.9	0.9	—	10.9	20.0	1.3	19.8	5.3	0.9	—	19.9	5.8	11.4	21.5	6.8	—	20.9	5.9	—		
Na <sub>2</sub> O	2.7	1.7	—	1.7	—	—	2.8	1.7	0.4	1.4	0.1	0.2	—	1.7	—	2.8	1.4	—	—	1.3	—	—		
K <sub>2</sub> O	1.2	—	—	—	—	—	0.9	0.1	—	—	—	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—		
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Сумма	97.6	99.7	99.6	100.0	100.0	100.0	98.2	99.4	99.7	100.0	100.0	100.0	99.5	99.7	99.3	97.0	99.2	99.9	99.7	100.0	100.0	100.0		
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.29	н.о.	0.10	н.о.	0.30	0.08	0.28	н.о.	0.14	0.24		
Mg#	0.69	0.75	0.76	0.79	0.79	0.59	0.7	0.76	0.76	0.79	0.69	0.81	0.54	0.75	0.66	0.68	0.73	0.59	0.47	0.78	0.63	0.56		
Компонент	Shp-21						Shp-22			Shp-23			Shp-36			Shp-4			Shp-7			Shp-9		
	Cpx	Grt	Spl	Amph	Cpx	Grt	Opx	Spl	Cpx	Opx	Spl	Cpx	Opx	Spl	Cpx	Grt	Opx	Amph	Cpx	Amph	Cpx	Amph	Cpx	
N	3	2	2	2	9	5	4	2	4	5	3	2	2	4	2	5	6	3	7	3	2	2	2	
SiO <sub>2</sub>	50.5	40.4	0.3	41.2	49.8	41.0	53.4	0.1	48.4	41.0	51.9	0.1	48.3	41.7	0.5	50.3	41.5	51.8	41.6	49.3	39.7	46.8	46.8	
TiO <sub>2</sub>	1.1	0.2	0.4	5.2	1.3	0.2	0.3	0.3	1.8	0.4	0.4	1.0	1.7	0.3	0.3	1.5	0.3	0.4	4.8	1.6	5.6	2.0	2.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	22.6	58.3	14.3	7.5	23.0	4.6	62.4	8.2	22.9	6.0	57.2	9.0	23.3	60.1	8.1	23.3	4.6	15.1	9.3	14.8	9.2	9.2	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	—	0.7	0.1	0.2	0.1	0.1	1.3	—	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
FeO	6.5	15.3	23.5	8.5	6.3	14.3	13.2	18.7	6.7	13.6	11.7	23.2	7.1	12.8	20.9	7.1	15.3	13.9	9.8	7.2	12.2	8.8	8.8	
MnO	0.2	0.6	0.3	—	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.4	—	0.1	0.4	0.2	0.1	0.1	—	0.1	0.1	
MgO	13.2	15.4	16.3	12.9	12.7	15.0	26.8	16.1	14.3	16.0	28.3	16.6	13.9	16.3	17.7	13.7	14.6	26.9	12.5	12.0	10.9	10.2	10.2	
CaO	19.0	5.3	—	11.0	20.5	5.5	0.9	—	18.4	5.1	1.0	—	17.5	5.1	—	17.0	4.7	0.8	10.1	18.4	10.9	20.3	20.3	
Na <sub>2</sub> O	1.5	0.3	0.2	2.7	1.7	—	—	—	1.5	0.5	0.3	—	1.8	—	—	2.3	—	0.5	3.1	2.0	2.8	2.0	2.0	
K <sub>2</sub> O	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	0.9	—	—	
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	0.3	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Сумма	99.9	100.0	100.0	96.9	99.9	99.6	99.5	99.1	99.4	100.0	99.9	99.4	99.4	99.8	99.7	100.0	100.1	99.1	98.0	99.8	97.8	99.4	99.4	
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.21	н.о.	0.05	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Mg#	0.78	0.64	0.55	0.73	0.78	0.65	0.78	0.6	0.79	0.68	0.81	0.56	0.78	0.69	0.6	0.77	0.63	0.78	0.69	0.75	0.61	0.67	0.67	

Примечание. Порода: Web — вебстерит, Gar Web — гранатовый вебстерит, Gar Cpx — гранатовый клинопироксенит, Cpxt — клинопироксенит.

Приложение 3. Параметры мессбаэровских спектров (мм/с) минералов перидотитовых ксенолитов и доли Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в структуре минерала

Образец	Fe <sup>2+</sup> I				Fe <sup>2+</sup> II				Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
<b>Оливин</b>													
2162-2	3.079	1.150	0.254	52.9	2.886	1.132	0.252	47.1	—	—	—	—	< 0.01
2166-10	3.081	1.151	0.276	49.4	2.879	1.130	0.275	50.5	—	—	—	—	< 0.01
2166-11	3.089	1.150	0.268	46.0	2.897	1.134	0.265	54.1	—	—	—	—	< 0.01
2166-18	3.120	1.153	0.252	20.2	2.924	1.140	0.308	79.8	0.438	0.107	0.260	2.0	0.020
2166-24	3.080	1.151	0.266	51.6	2.878	1.133	0.279	48.4	0.603	0.161	0.279	1.3	0.013
2166-25	3.109	1.151	0.263	41.8	2.890	1.137	0.267	58.3	—	—	—	—	< 0.01
2166-3	3.046	1.149	0.293	66.1	2.857	1.127	0.249	33.9	—	—	—	—	< 0.01
2166-6	3.125	1.163	0.254	48.3	2.901	1.156	0.263	51.7	—	—	—	—	< 0.01
2166-7	3.066	1.150	0.277	61.4	2.865	1.134	0.260	38.7	—	—	—	—	< 0.01
2166-8	3.093	1.150	0.256	40.0	2.895	1.136	0.278	60.0	—	—	—	—	< 0.01
2166-9	3.063	1.151	0.279	59.9	2.872	1.132	0.258	40.1	—	—	—	—	< 0.01
<b>Ортопироксен</b>													
2161-71	2.436	1.164	0.353	23.0	2.114	1.147	0.343	77.0	0.735	0.291	0.318	2.9	0.029
2162-2	2.642	1.169	0.384	15.5	2.132	1.146	0.371	84.5	0.798	0.478	0.268	2.1	0.021
2166-10	2.428	1.176	0.344	18.7	2.118	1.146	0.359	81.3	0.577	0.407	0.347	1.5	0.015
2166-11	2.653	1.154	0.352	13.5	2.134	1.149	0.370	86.5	0.792	0.426	0.320	1.0	0.010
2166-18	2.970	1.146	0.305	63.8	2.142	1.156	0.400	36.2	0.747	0.433	0.306	1.8	0.018
2166-24	2.409	1.165	0.360	24.4	2.094	1.145	0.358	75.6	0.735	0.374	0.302	1.9	0.019
2166-25	2.631	1.166	0.401	40.8	2.079	1.144	0.376	59.2	0.755	0.477	0.251	2.4	0.024
2166-26	2.475	1.170	0.445	26.1	2.108	1.144	0.319	73.9	0.747	0.478	0.287	3.1	0.031
2166-3	2.625	1.158	0.296	19.6	2.094	1.145	0.367	80.4	0.832	0.492	0.244	1.2	0.012
2166-6	2.983	1.143	0.289	53.7	2.171	1.151	0.385	46.3	0.730	0.480	0.280	1.3	0.013
2166-7	2.941	1.140	0.294	16.8	2.171	1.148	0.398	83.2	0.707	0.478	0.264	2.0	0.020
2166-8	2.773	1.125	0.325	10.9	2.154	1.145	0.407	89.1	0.759	0.428	0.289	1.1	0.011
2166-9	2.570	1.162	0.391	17.9	2.118	1.149	0.365	82.1	0.724	0.407	0.306	2.6	0.026
2172-24	2.893	1.108	0.237	16.1	2.242	1.158	0.345	83.9	0.769	0.425	0.430	5.8	0.058
Shp-2	2.522	1.185	0.475	22.5	2.132	1.145	0.363	77.5	0.634	0.392	0.368	1.7	0.017
Shp-28	2.434	1.178	0.380	23.7	2.117	1.139	0.388	76.3	0.708	0.523	0.299	5.4	0.054
<b>Клинопироксен</b>													
2161-71	2.566	1.194	0.470	60.6	1.864	1.157	0.381	39.4	0.970	0.277	0.586	14.8	0.148
2162-2	2.527	1.188	0.432	38.6	1.922	1.153	0.408	61.4	0.814	0.291	0.499	20.4	0.204
2166-10	2.416	1.191	0.416	32.2	1.922	1.165	0.475	67.7	0.909	0.279	0.444	12.5	0.125
2166-11	2.801	1.130	0.356	19.1	2.036	1.139	0.487	80.9	0.695	0.287	0.575	13.3	0.133
2166-24	2.523	1.183	0.433	44.1	1.894	1.164	0.419	55.9	0.903	0.310	0.587	18.4	0.184
2166-25	2.434	1.214	0.341	21.8	1.978	1.160	0.455	78.2	0.924	0.272	0.571	19.5	0.195
2166-26	2.810	1.164	0.350	5.0	1.997	1.165	0.417	95.0	0.782	0.268	0.845	21.5	0.215
2166-3	2.638	1.134	0.323	14.2	2.057	1.131	0.521	85.8	0.815	0.490	0.535	14.8	0.148
2166-6	2.530	1.155	0.422	26.1	1.995	1.146	0.452	73.9	0.530	0.410	0.553	15.2	0.152
2166-7	2.822	1.103	0.274	4.0	2.071	1.155	0.508	96.0	0.721	0.391	0.522	13.7	0.137
2166-8	2.706	1.153	0.394	20.6	2.011	1.149	0.493	79.4	0.744	0.369	0.547	12.1	0.121
2166-9	2.729	1.106	0.388	13.6	2.050	1.161	0.527	86.5	0.820	0.359	0.525	8.7	0.087
2172-24	2.570	1.214	0.344	7.53406	2.076	1.153	0.451	92.4659	0.601	0.435	0.641	25.1	0.251
Shp-2	2.464	1.169	0.407	24.9	1.962	1.157	0.445	75.1	0.849	0.313	0.577	12.1	0.121
Shp-28	2.613	1.135	0.349	16.6	1.998	1.182	0.450	83.4	0.745	0.358	0.436	28.2	0.282



Образец	Fe <sup>2+</sup> I				Fe <sup>2+</sup> II				Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
<b>Шпинель</b>													
2161-71	2.008	0.896	0.467	43.5	1.224	0.910	0.583	56.5	0.629	0.330	0.327	14.2	0.142
2162-2	1.904	0.957	0.405	39.3	1.245	0.910	0.558	60.7	0.779	0.267	0.333	22.5	0.225
2166-10	1.909	0.937	0.423	40.4	1.213	0.911	0.543	59.6	0.785	0.248	0.324	13.4	0.134
2166-11	1.830	0.920	0.477	53.1	1.127	0.915	0.510	46.9	0.805	0.258	0.329	13.1	0.131
2166-18	1.919	0.937	0.405	39.7	1.238	0.908	0.552	60.3	0.813	0.244	0.322	13.2	0.132
2166-24	1.884	0.934	0.437	42.0	1.203	0.903	0.549	58.0	0.782	0.258	0.343	18.2	0.182
2166-25	1.886	0.937	0.452	50.4	1.203	0.907	0.498	49.6	0.762	0.260	0.372	23.0	0.230
2166-26	1.828	0.943	0.502	53.1	1.145	0.903	0.535	46.9	0.767	0.273	0.348	18.9	0.189
2166-3	1.874	0.930	0.414	39.5	1.194	0.905	0.545	60.5	0.791	0.246	0.294	12.4	0.124
2166-6	1.843	0.934	0.445	47.7	1.179	0.893	0.533	52.3	0.768	0.255	0.322	16.7	0.167
2166-7	1.864	0.923	0.494	53.9	1.163	0.908	0.502	46.1	0.748	0.277	0.394	25.2	0.252
2166-8	1.892	0.936	0.441	45.4	1.206	0.906	0.526	54.6	0.820	0.233	0.324	14.4	0.144
2166-9	1.907	0.942	0.436	45.0	1.208	0.910	0.527	55.0	0.819	0.237	0.320	14.4	0.144
2172-24	1.864	0.938	0.475	46.5	1.139	0.909	0.525	53.5	0.750	0.292	0.320	25.3	0.253
Shp-2	1.872	0.933	0.477	49.2	1.180	0.903	0.534	50.8	0.776	0.242	0.343	15.2	0.152
Shp-28	1.917	0.939	0.481	46.6	1.232	0.908	0.518	53.4	0.784	0.281	0.392	27.1	0.271

Примечание. Здесь и далее в Приложении 4: температура съемки спектров 298 К, QS — квадрупольное расщепление, IS — изомерный (химический) сдвиг, HW — полуширина линий дублета (HW1 и HW2 — для асимметричного дублета).

**Приложение 4. Параметры мессбауэровских спектров (мм/с) минералов пироксенитовых ксенолитов и доли Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в структуре минерала**

<b>Клинопироксен</b>													
Образец	Fe <sup>2+</sup> I				Fe <sup>2+</sup> II				Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
ШП-11	2.372	1.201	0.37	36.4	1.947	1.146	0.446	56.0	0.905	0.308	0.522	27.1	0.271
ШП-18	2.363	1.197	0.373	37.4	1.907	1.152	0.468	53.8	0.913	0.313	0.53	30.4	0.304
<b>Ортопироксен</b>													
Образец	Fe <sup>2+</sup> I				Fe <sup>2+</sup> II				Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
Shp-11	2.632	1.129	0.326	30.0	2.169	1.089	0.443	64.2	0.591	0.494	0.470	23.2	0.232
Shp-18	2.621	1.123	0.290	34.6	2.075	1.130	0.447	57.4	0.820	0.362	0.522	28.7	0.287
<b>Гранат</b>													
Образец	Fe <sup>2+</sup>					Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe			
	QS	IS	HW1	HW2	%	QS	IS	HW	%				
Shp-4	3.544	1.285	0.328	0.290	94.81	—	—	—	0.356	0.27	0.5	5.2	0.052
Shp-10	3.548	1.285	0.336	0.281	92.13	—	—	—	0.407	0.311	0.529	7.9	0.079
Shp-16	3.547	1.285	0.321	0.288	90.29	—	—	—	0.327	0.139	0.5	9.7	0.097
Shp-18	3.545	1.284	0.344	0.305	91.95	—	—	—	0.455	0.119	0.0554	8.1	0.081
Shp-19	3.542	1.287	0.32	0.278	86.44	—	—	—	0.306	0.059	0.559	13.6	0.136
<b>Шпинель</b>													
Образец	Fe <sup>2+</sup> I				Fe <sup>2+</sup> II				Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup> /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
Shp-13	1.825	0.941	0.463	52.1	1.14	0.912	0.46	39.6	0.841	0.298	0.376	28.9	0.289
Shp-16	1.84	0.949	0.498	52.5	1.152	0.903	0.508	39.1	0.831	0.309	0.409	29.2	0.292
Shp-18	1.894	0.952	0.445	38.4	1.208	0.905	0.476	53.7	0.824	0.307	0.401	27.9	0.279
Shp-19	1.914	0.951	0.505	51.8	1.195	0.899	0.529	41.5	0.8	0.309	0.426	24.0	0.240
Shp-28	1.917	0.939	0.481	46.5	1.233	0.908	0.518	45.6	0.784	0.281	0.518	39.0	0.390
Shp-36	1.856	0.931	0.445	47.3	1.215	0.895	0.486	46.9	0.759	0.264	0.303	20.5	0.205

Приложение 5. Содержание  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{\text{mineral}}$  (г/т) и доли  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CO}$  в структурах минералов мантийных ксенолитов Шпицбергена

Образец	Перидотитовые ксенолиты																	
	Срх						Орх						О1					
	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO
	г/т			доли			г/т			доли			г/т			доли		
2161-71	119	50	169	0.98	0.02	—	25	34	59	0.99	0.01	—	3	15	18	0.92	0.03	0.05
2161-72	112	149	261	0.94	0.06	—	26	32	58	0.94	0.02	0.04	7	5	12	0.51	0.19	0.3
2161-73	98	61	159	0.97	0.02	0.01	22	27	49	0.87	0.03	0.10	1	1	2	0.36	0.46	0.18
2162-2	162	40	202	0.94	0.02	0.04	27	17	44	0.94	0.03	0.04	4	11	15	0.79	0.06	0.15
2166-10	104	84	188	0.97	0.03	—	14	15	29	0.97	0.02	0.01	13	29	42	0.96	0.03	0.01
2166-11	104	108	212	0.97	0.03	—	22	28	50	0.86	0.11	—	3	5	8	0.55	0.35	0.10
2166-18	108	74	182	0.99	—	0.01	28	23	51	0.96	0.03	0.01	8	16	24	0.86	0.10	0.04
2166-23	168	225	393	0.99	0.01	—	—	—	—	—	—	—	5	23	28	0.92	0.04	0.04
2166-24	94	65	159	0.97	0.03	—	24	21	45	0.99	0.01	—	8	6	14	0.89	0.06	0.05
2166-25	91	51	142	0.97	0.03	—	30	28	58	0.95	0.05	—	8	12	20	0.46	0.53	0.01
2166-27	111	58	169	0.99	—	0.01	21	18	39	1.00	—	—	2	2	4	0.80	0.13	0.07
2166-3	60	51	111	0.98	0.01	0.01	12	9	21	0.96	0.01	0.03	3	13	16	0.67	0.18	0.15
2166-6	89	66	155	0.96	0.04	—	—	—	—	—	—	—	8	7	15	0.38	0.58	0.04
2166-8	121	49	170	0.98	0.01	0.01	26	22	48	0.98	0.01	0.01	7	31	38	0.75	0.20	0.05
2166-9	117	128	245	0.99	0.01	—	32	30	62	0.99	—	0.01	6	7	13	0.89	0.05	0.06
Shp-2	88	84	172	0.95	0.04	0.01	26	19	45	0.99	—	0.01	11	16	27	0.95	0.03	0.02
Shp-2a	97	80	177	1.00	—	—	24	16	40	1.00	—	—	2	13	15	0.82	0.17	0.01
Образец	Пироксенитовые ксенолиты																	
	Срх						Орх						Gar					
	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>cryst</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>mineral</sup>	H <sub>2</sub> O	CH	CO
	г/т			доли			г/т			доли			г/т			доли		
Shp-10	128	113	241	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Shp-13a	121	166	287	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Shp-16	166	94	260	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	38	38	1.00	—	—	
Shp-18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34	34	1.00	—	—	
Shp-19	121	95	216	0.96	0.01	0.03	—	—	—	—	—	—	20	12	32	1.00	—	—
Shp-16	145	97	242	1.00	—	—	45	25	70	1.00	—	—	84	80	164	0.97	0.03	—
Shp-4	165	71	236	0.99	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00

## ЛИТЕРАТУРА

**Бабушкина М.С.** Условия и пределы растворимости воды и углерода в структуре породообразующих минералов мантийных пород // *Материалы конференции «Современные проблемы магматизма и метаморфизма»*, Т. 1, СПб., 2012, с. 59—62.

**Бабушкина М.С., Семенова Т.Ф., Петрова М.Н.** Растворимость воды и углерода в структуре породообразующих минералов из мантийных ксенолитов в базальтах и кимберлитах // *Материалы Международной научной конференции «Минералогия во всем пространстве сего слова: проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья»*. СПб., 2012, с. 79—80.

**Вотьяков С.Л., Чащухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н.** Оксидометрия хромитонесущих ультрамафитов (на примере Урала). I. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // *Геохимия*, 1998, № 8, с. 791—802.

**Геншафт Ю.С., Илупин И.П.** Минералогия продуктов четвертичного вулканизма Шпицбергена // *Докл. АН СССР*, 1987, т. 295, № 3, с. 694—699.

**Геншафт Ю.С., Дашевская Д.М., Евдокимов А.Н., Копылова М.Г.** Распространенность, форма и распределение глубинных включений в базальтах северо-запада Шпицбергена // *ДАН*, 1992, т. 325, № 3, с. 565—571.

**Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Овчинников Н.О., Пушкарев Ю.Д., Пестряков А.А., Бабушкина М.С.** Верхняя мантия под архейскими кратонами: термальное состояние, химический состав, степень плавления (данные по глубинным ксенолитам) // *Проблемы источников глубинного магматизма и плюмы*. Иркутск, Наука, 2005, с. 80—97.

**Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Боровков Н.В., Сироткин А.Н.** ДеPLETED и обогащенное вещество в верхней мантии Шпицбергена (данные мантийных ксенолитов) // *ДАН*, 2011, т. 439, № 3, с. 389—393.

**Гончаров А.Г.** Редокс-состояние континентальной литосферной мантии:  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  минералов мантийных ксенолитов по данным мессбауэровской спектроскопии: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. СПб., Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 2012, 24 с.

**Евдокимов А.Н.** Вулканы Шпицбергена. СПб., ВНИИОкеангеология, 2000, 123 с.

**Карабцев А.А., Худоложкин В.О., Урусов В.С.** Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей (Mg, Fe)  $(Fe, Al, Cr)_2O_4$  // *Минералог. журнал*, 1980, т. 2, № 2, с. 21—32.

**Копылова М.Г., Геншафт Ю.С., Дашевская Д.М.** Петрология верхнемантийных и нижнекоровых ксенолитов Северо-Западного Шпицбергена // *Петрология*, 1996, т. 4, № 5, с. 533—560.

**Костицын Ю.А.** Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? // *Петрология*, 2004, т. 12, № 5, с. 451—466.

**Лазарев А.Н.** Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 348 с.

**Маслов В.А.** Мантийные включения в щелочных базальтоидах вулкана Сверре, архипелаг Шпицберген: петрография, геохимия, платиноносность: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. СПбГИ (ТУ), 2000, 26 с.

**Маслов В.А., Лазаренко В.Г.** Структурные типы мантийных ксенолитов из базанитов вулкана Сверре (Шпицберген) // *Изв. вузов, «Геология и разведка»*, 1999, № 6, с. 45—52.

**Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таран М.Н., Татаринцев В.И., Бадион Н.С., Вишневский А.А., Сафронов А.Ф., Смирнов Г.И.** Шпинелиды мантийных пород. Киев, Наук. думка, 1989, 212 с.

**Мочалов А.Г., Зайцев В.П., Перцев А.Н., Власов Е.А.** Минералогия и генезис «шлиховой платины» россыпных месторождений южной части Корякского нагорья (Россия) // *Геология рудных месторождений*, 2002, т. 44, № 3, с. 212—238.

**Никитина Л.П.** Закономерности атомного упорядочения и термодинамика железо-магнезиальных твердых растворов силикатов и их германатных аналогов: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. М., 1983, 48 с.

**Никитина Л.П., Иванов М.В.** Геологическая термобарометрия на основе реакций минералообразования с участием фаз переменного состава. СПб., Недра, 1992, 163 с.

**Никитина Л.П., Гончаров А.Г.** Метод мессбауэровской спектроскопии и его применение в минералогии и петрологии. СПб., СПбГУ, 2000, 127 с.

**Никитина Л.П., Екимов С.П., Маслеников А.В., Ошеревич Э.З., Бабушкина М.С., Джеммай А.Х.** Распределение катионов и термодинамика железомagneзиальных твердых растворов силикатов. Л., Наука, 1978, 250 с.

**Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Салтыкова А.К., Бабушкина М.С.** Окислительно-восстановительное состояние континентальной литосферной мантии Байкало-Монгольской области // *Геохимия*, 2010, № 1, с. 9—28.

**Овчинников Н.О., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Владыкин Н.В.** Валентное состояние железа и распределение  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в структуре минералов мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Монголии (по данным мессбауэровской спектроскопии) // Зап. ВМО, 2005, № 2, с. 21—37.

**Пономарев Б.Г., Лапидес И.Л.** Гидроксильный зонд в слюдах — анализ распределения катионов в тетраэдрах и октаэдрах по ИК-спектрам // Тез. докл. VI Всесоюзного симпозиума по изоморфизму. Звенигород, 1988, с. 175.

**Пономарев Б.Г., Лапидес И.Л.** ИК-спектры гидроксила в слоистых силикатах: вакансии в биотитах // Минерал. журн., 1990, № 1, с. 78—82.

**Сироткин А.Н., Шарин В.В.** Возраст проявлений четвертичного вулканизма в районе Бокк-фьорда (архипелаг Шпицберген) // Геоморфология, 2000, № 1, с. 95—105.

**Сушевская Н.М., Евдокимов А.Н., Беляцкий Б.В., Маслов В.А., Кузьмин Д.В.** Условия формирования четвертичного магматизма о. Шпицберген // Геохимия, 2008, № 1, с. 3—19.

**Урусов В.С., Карабцев А.А.** О стабильности хромит-магнетитовых шпинелей // Минералог. журнал, 1983, т. 5, № 1, с. 3—17.

**Хисина Н.Р.** Субсолидусные превращения твердых растворов порообразующих минералов. М., Наука, 1987, 207 с.

**Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М., Екимов С.П.** Кинетика процессов упорядочения  $Fe^{2+}$  в структурах ромбических пироксенов // Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 909—912.

**Шубина Н.А., Уханов А.В., Геншафт Ю.С., Колесов Г.М.** Редкие и порообразующие элементы в перидотитовых нодулях из базальтов Северо-Западного Шпицбергена: к проблеме неоднородности верхней мантии // Геохимия, 1997, № 1, с. 21—36.

**Amundsen H.E.F., Griffin W.L., O'Reilly S.** The lower crust and upper mantle beneath North-Western Spitsbergen: evidence from xenoliths and geophysics // Tectonophysics, 1987, v. 139, p. 169—185.

**Babushkina M.S., Nikitina L.P., Goncharov A.G., Ponomareva N.I.** Water in the structure of minerals from mantle peridotites as controlled by thermal and redox conditions in the upper mantle // Geol. Ore Depos., 2009, v. 51, № 8, p. 712—722.

**Bell D.R., Ininger P.D., Rossman G.R.** Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes // Amer. Miner., 1995, v. 80, p. 465—474.

**Bell D.R., Rossman G.R., Moore R.O.** Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa // J. Petrol., 2004, v. 45, № 8, p. 1539—1564.

**Belonoshko A.B., Saxena S.K.** A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v. 56, p. 3611—3626.

**Brey G.P., Doroshev A.M., Girnis A.V., Turkin A.I.** Garnet-spinel-orthopyroxene equilibria in the FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: I. Composition and molar volumes of minerals // Eur. J. Miner., 1999, v. 11, p. 599—617.

**Bundy F.P., Basset 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, v. 34, № 2, p. 141—153.

**Carraro A.** Crystal chemistry of Cr-spinels from a suite of spinel peridotite mantle xenoliths from the Predazzo Area (Dolomites, Northern Italy) // Eur. J. Miner., 2003, v. 15, p. 681—688.

**Cho H., Rossman G.R.** Single-crystal NMR studies of low-concentration hydrous species in minerals: grossular garnet // Amer. Miner., 1993, v. 78, p. 1149—1164.

**Choi S.H., Suzuki K., Mukasa S.B., Lee J.-I., Jung H.** Lu-Hf and Re-Os systematics of peridotite xenoliths from Spitsbergen, western Svalbard: Implications for mantle-crust coupling // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 297, p. 121—132.

**Crane K., Sundvor E., Foucher I.-P., Hobart M., Myhre A.M., Ledouaran S.** Thermal evolution of the western Svalbard margin // Marine Geoph. Res., 1988, v. 9, № 2, p. 165—194.

**Dalton J.A., Wood B.J.** The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wall-rock reaction in the mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1993, v. 119, p. 511—525.

**Eggler D.H., Baker D.R.** Reduced volatiles in the system C—O—H; implications to the mantle melting, fluid formation, and diamond genesis / Eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani. High-pressure research in geophysics // Advances in Earth and Planetary Sciences (AEPS). Center for Academic Publications, Japan, Tokyo, 1982, v. 12, p. 237—250.

**Ellis D.J., Green D.H.** An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe—Mg exchange equilibrium // Contr. Miner. Petrol., 1979, v. 71, p. 13—22.

- Engen Ø., Eldholm O., Bungum H.** The Arctic plate boundary // *J. Geophys. Res.*, 2003, v. 108, p. 2075.
- Foley S.F.** A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.*, 2011, v. 52 (7–8), p. 1363–1391.
- Freund F.** Mechanism of the water and carbon dioxide solubility in oxides and silicates and the role of O- // *Contr. Miner. Petrol.*, 1981, v. 76, p. 474–482.
- Frost B.** Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance // *Rev. Miner. Geochem.*, 1991, v. 25, p. 1–9.
- Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 389–420.
- Girnis A.V., Brey G.P.** Garnet-spinel-orthopyroxene equilibria in the FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: II. Thermodynamic analysis // *Eur. J. Miner.*, 1999, v. 11, p. 619–636.
- Girnis A.V., Brey G.P., Doroshev A.M., Turkin A.I., Simon N.** The system MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revisited: reanalysis of Doroshev et al.'s (1997) experiments and new experiments // *Eur. J. Miner.*, 2003, v. 15, p. 953–964.
- Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Khiltova V.Y., Ovchinnikov N.O.** The thermal regimes of the upper mantle beneath Precambrian and Phanerozoic structures up to the thermobarometry data of mantle xenoliths // *Lithos*, 2004, v. 74, № 1–2, p. 1–20.
- Goncharov A.G., Ionov D.A.** Redox state of deep off-craton lithospheric mantle: new data from garnet and spinel peridotites from Vitim, southern Siberia // *Contr. Miner. Petrol.*, 2012, v. 164, p. 731–745.
- 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 Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 357–358, p. 99–110.
- Green H.W.** A CO<sub>2</sub>-charged asthenosphere // *Nature*, 1972, v. 238, p. 2–5.
- Green H.W., Guegen Y.** Origin of kimberlite pipes by diapiric upwelling in the upper mantle // *Nature*, 1974, v. 249, p. 617–620.
- Griffin W.L., Nikolic N., O'Reilly S.Y., Pearson N.J.** Coupling, decoupling and metasomatism: Evolution of crust—mantle relationships beneath NW Spitsbergen // *Lithos*, 2012, v. 149, p. 115–135.
- Harley S.S.** The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> and CaO—FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> systems // *J. Petrol.*, 1984, v. 25, p. 665–696.
- Hasterok D., Chapman D.S.** Heat production and geotherms for the continental lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 307, p. 59–70.
- Hirschmann M.M.** Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2000, v. 1, № 10, p. 1042.
- Hirschmann M.M., Tenner T., Aubaud C., Withers A.C.** Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 176, № 1–2, p. 54–68.
- Ingrin J., Latrous K., Doukhan N.** Water in diopside: electron microscopy and infrared spectroscopy study // *Eur. J. Miner.*, 1989, v. 1, p. 327–341.
- Ionov D., Harmer R.E.** Trace element distribution in calcite-dolomite carbonatites from Spitskop: inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in mantle xenoliths // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 198, p. 495–510.
- Ionov D., O'Reilly S.Y., Kopylova M.G., Genshaft Y.S.** Carbonate-bearing mantle peridotite xenoliths from Spitsbergen phase relationships, mineral composition and trace element residence // *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 125, p. 375–392.
- Irving A.J.** Geochemical and high pressure experimental studies of garnet pyroxenite and pyroxene granulite xenoliths from the Delegate basaltic pipes, Australia // *J. Petrol.*, 1974, v. 15, p. 1–40.
- Jakobsson S., Oskarsson N.** The system C—O in equilibrium with graphite at high *P* and *T*: an experimental study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 9–17.
- Johansson A., Gee D.G., Larionov A.N., Ohta Y., Tebenkov A.M.** Grenvillian and Caledonian evolution of eastern Svalbard — a tale of two orogenies // *Terra Nova*, 2005, v. 17, № 4, p. 317–325.
- Klemme S., O'Neill H.S.C.** The near-solidus transition from garnet lherzolite to spinel lherzolite // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 138, № 3, p. 237–248.
- Koch-Müller M., Matsyuk S.S., Rhede D., Wirth R., Khisina N.** Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 276–287.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C.** Solubility of water in the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 123, p. 345–357.

- Kohn S.C.** Solubility of H<sub>2</sub>O in nominally anhydrous mantle minerals using <sup>1</sup>H MAS NMR // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 1523—1526.
- Lanford W.A., Trautvetter H.P., Ziegler J.F., Keller J.** New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids // *Appl. Phys. Lett.*, 1976, v. 28, p. 554—570.
- Mercier J.** Single-pyroxene thermobarometry // *Tectonophysics*, 1980, v. 70, p. 1—37.
- Nickel K.G., Green D.H.** Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1985, v. 73, № 1, p. 158—170.
- Nikitina L.P.** Garnet-orthopyroxene and garnet-clinopyroxene thermobarometers for the mantle xenoliths // *Capricious Earth: models and modelling of geologic processes and objects* / Eds. V.A. Glebovitsky and V.I. Dech // *Theophrastus contributions to advanced studies in geology. V. III. St. Petersburg-Athens*, 2000, v. III, p. 44—53.
- Nimis P., Grütter H.** Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 159, p. 411—427.
- Nimis P., Taylor W.R.** Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, № 5, p. 541—554.
- O'Neill H.S.C.** The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer // *Contr. Miner. Petrol.*, 1981, v. 77, p. 185—194.
- O'Neill H.S.C.** Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72, p. 67—75.
- Osborne M.D., Fleet M.E., Bancroft G.M.** Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> ordering in chromite and Cr-bearing spinels // *Contr. Miner. Petrol.*, 1981, v. 77, p. 251—255.
- Pearson D.G., Boyd F.B., Haggerty S.E., Pasteris J.D., Field S.W., Nixon P.H., Pokhilenko N.P.** The characterization and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: a petrological carbon isotope and Raman spectroscopy study // *Contr. Miner. Petrol.*, 1994, v. 115, p. 449—466.
- Phillips D., Harris J.W., Viljoen K.S.** Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 155—179.
- Robinson J.A.C., Wood B.J.** The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 164 (1—2), p. 277—284.
- Roedder E.** Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts // *Amer. Miner.*, 1965, v. 50, p. 1746—1782.
- Roedder E.** Fluid inclusions. *Min. Soc. Amer. Rev. Mineral.*, 1984, v. 12, 644 p.
- Rousseaux J.M., Gomes-Laverde C., Nathn Y., Rouxhet P.G.** Correlations between the hydroxyl stretching band and the chemical composition of trioctahedral micas // *Proc. Inter. Clay Conf. Madrid* / Ed. J.M. Serratos. Madrid. Division de Ciencias CSIC, 1972, p. 89—98.
- Scogby H., Bell D.R., Rossman G.R.** Hydroxide in pyroxene: variation in the natural environment // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 764—774.
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H.** Carbon solubility in major mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 45, p. 730—742.
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F.** Fluid regime of diamond crystallization in carbonate—carbon systems // *Eur. J. Miner.*, 2000, v. 12, p. 367—375.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N.** Partitioning of H<sub>2</sub>O between olivine and carbonate—silicate melts at 6.3 GPa and 1400 °C: Implications for kimberlite formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 383, p. 58—67.
- Streckeisen A.L.** Classification and nomenclature of plutonic rocks. Recommendations of the IUGS Sub-commission on the Systematics of Igneous Rocks // *Geologische Rundschau. Internationale Zeitschrift für Geologie*. Stuttgart, 1974, v. 63, p. 773—785.
- Taylor W.R.** An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite // *Neues Jahrbuch. Mineralogie. Abhandlungen*, 1998, v. 172, p. 381—408.
- Taylor W.R., Green D.H.** Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle // *Nature*, 1988, v. 332, p. 349—352.
- Treiman A.H.** Eruption age of the Sverrefjellet volcano, Spitsbergen Island, Norway // *Polar Research*, 2012, v. 31, p. 17320.
- Virgo D., Hafner S.S.** Fe<sup>2+</sup>-Mg order-disorder in heated orthopyroxenes // *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 1969, p. 67—81.

**Walter M., Katsura T., Kubo A., Nishikawa O., Ito E., Lesher C., Funakoshi K.** Spinel-garnet transition in the system CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> revisited: An in situ X-ray study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 60, № 12, p. 2109—2121.

**Wells P.A.** Pyroxene thermometry in simple and complex systems // *Contr. Miner. Petrol.*, 1977, v. 62, p. 129—139.

**Withers A.C., Hirschmann M.M.** H<sub>2</sub>O storage capacity of MgSiO<sub>3</sub> clinoenstatite at 8—13 GPa, 1.100—1.400 °C // *Contr. Miner. Petrol.*, 2007, v. 15, p. 663—674.

**Wood B.J.** Solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet // *Contr. Miner. Petrol.*, 1974, v. 46, p. 1—15.

**Wood B.J.** An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer // *J. Petrol.*, 1990, v. 95, p. 15845—15851.

**Wood B.J.** Oxygen barometry of spinel peridotites // *Rev. Miner. Petrol.*, 1991, v. 25, p. 417—431.

**Wood B.J., Banno S.** Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems // *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, v. 42, p. 109—124.

**Woodland A., Ross C.** A crystallographic and muessbauer spectroscopy study of Fe // *Phys. Chem. Miner.*, 1994, v. 21, № 3, p. 117—132.

**Yesinowski J.P., Eckert H., Rossman G.R.** Characterization of hydrous species in minerals by high-speed <sup>1</sup>H MAS NMR // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1988, v. 110, p. 1367—1375.

*Рекомендована к печати 4 марта 2015 г.  
В.В. Ревердатто*

*Поступила в редакцию 17 июня 2014 г.,  
после доработки — 17 декабря 2014 г.*