

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРИДОТИТА С БОГАТЫМИ SiO₂ ФЛЮИДАМИ/РАСПЛАВАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 3.0–5.5 ГПа И 1200 °С И ПРИЛОЖЕНИЕ К ПРОЦЕССАМ МЕТАСОМАТОЗА В ЗОНАХ СУБДУКЦИИ

А.Н. Крук[✉], А.Г. Сокол, А.Л. Рагозин

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

Поступила в редакцию: 24.01.2025

Принята в печать: 18.03.2025

Опубликована онлайн: 23.03.2025

DOI: 10.15372/GIG2025121

EDN: CYWMUD

Ссылка для цитирования:

Крук А.Н., Сокол А.Г., Рагозин А.Л. (2025). Особенности взаимодействия перидотита с богатыми SiO₂ флюидами/расплавами: экспериментальное исследование при 3.0–5.5 ГПа и 1200 °С и приложение к процессам метасоматоза в зонах субдукции // Геология и геофизика, т. 66, № 8, с. 994–1005, DOI: 10.15372/GIG2025121, EDN: CYWMUD.

© А.Н. Крук, А.Г. Сокол, А.Л. Рагозин, 2025

[✉]E-mail: krukan@igm.nsc.ru

При давлениях 3.0 и 5.5 ГПа и температуре 1200 °С экспериментально изучены метасоматические реакции гранатового лерцолита с богатыми SiO₂, Al₂O₃ и щелочами сверхкритическими флюидами и расплавами, которые потенциально могли быть образованы в процессах дегидратации, декарбонатизации и плавления метаосадков в зонах субдукции. Показано, что реакция гранатового лерцолита с модельными субдукционными агентами приводит к изменениям, которые характерны для модального метасоматоза литосферной мантии. В результате реакции с расплавом при давлении 5.5 ГПа образуется флогопитсодержащий гранатовый лерцолит, а при давлении 3.0 ГПа – флогопитсодержащий гранатовый гарцбургит. При реакции с богатым летучими, и прежде всего CO₂, флюидом при давлениях 3.0 и 5.5 ГПа идет интенсивная карбонатизация перидотита с исчезновением оливина, образованием ортопироксена и магнезита, что приводит к преобразованию лерцолита в карбонатизированный пироксенит. При давлении 3.0 ГПа и температуре 1200 °С в образцах появляется богатый щелочами карбонатно-силикатный расплав. В целом наличие в богатом SiO₂ флюиде или расплаве значительного количества растворенного CO₂ вызывает метасоматические преобразования перидотита, очень сходные с теми, которые происходят при их переработке карбонатитовыми расплавами. Причем при мольной доле CO₂ / (CO₂ + H₂O) < 0.23 образуется флогопит, а при > 0.51 – магнезит. Флогопит и магнезит в продуктах метасоматических реакций одновременно не образуются.

Мантия, флюид, мантийный метасоматоз, субдукция, глубинный цикл летучих

ВВЕДЕНИЕ

Флюиды и расплавы, возникающие в зонах субдукции, играют ключевую роль в массообмене между субдуцируемыми слэбами и мантией. Исследование глубинных ксенолитов свидетельствует о том, что эпизоды метасоматических изменений пород субконтинентальной литосферной мантии были многократными, а состав метасоматических агентов – флюидов или расплавов – менялся от существенно силикатных до существенно карбонатных [Kelemen et al., 1992; Pearson, Wittig, 2014]. Генерация метасоматических агентов в зонах субдукции происходит вследствие процессов метаморфизма материала погружающихся плит, состоящего из морских осадков, измененной океанической коры и серпентинизированной литосферной мантии [Plank, Langmuir, 1998; Schmidt, Poli, 2014; Plank, Manning, 2019]. В субдуцируемых породах главным летучим компонентом является H₂O [Manning, 2004]. Как правило, содержание карбонатов в породах слэба невелико [Rea, Ruff, 1996; Plank, Langmuir, 1998], а их главным концентратом являются морские осадки [Plank, Manning, 2019]. При давлениях от 3.0 до 5.0 ГПа материал ме-

таосадков с большей вероятностью будет генерировать сверхкритический флюид, поскольку субдукционные геотермы на соответствующих глубинах не пересекают их водонасыщенный солидус [Keppler, 2017]. Рост давления способствует увеличению растворимости силикатов во флюиде, так что при $P > 5.0$ ГПа водосодержащие метапелиты достигают второй критической точки, выше которой по концентрации растворенных компонентов сверхкритический флюид и расплав становятся неотличимы [Bureau, Keppler, 1999; Schmidt et al., 2004; Kessel et al., 2005; Сокол и др., 2023; Sokol et al., 2023]. Сверхкритические флюиды с высоким содержанием кремнезема могут образовываться внутри метаосадка уже примерно на 100 °С ниже солидуса в результате реакций дегидратации вдоль горячей геотермы [Keppler, 2017; Сокол и др., 2023; Sokol et al., 2023]. На основе обобщения экспериментальных данных в работе [Hermann et al., 2013] сделано заключение, что при 2.5–4.5 ГПа и 600–1050 °С концентрация основных компонентов в таких существенно водных сверхкритических флюидах и водосодержащих расплавах будет варьировать в диапазонах: H₂O – 80–95 и 5–30 мас. %, SiO₂ – 5–15 и 55–75 мас. %, Al₂O₃ – 0.5–

2.0 и 10–15 мас. %, Na_2O – 0.5–2.0 и 3–6 мас. %, K_2O – 0.1–0.2 и 2–10 мас. %, CaO – 0.1–0.2 и 1–2 мас. %, MgO – 0.1–0.2 и 0.5–1.5 мас. %, FeO – 0.1–0.2 и 0.5–1.0 мас. % соответственно. При давлении выше второй критической точки генерируемая в метапелите подвижная фаза с ростом температуры будет плавно изменять свой состав от характерного для сверхкритического флюида, богатого H_2O и CO_2 , с относительно небольшим количеством растворенных силикатных компонентов, до кислого расплава с растворенными в нем H_2O и CO_2 . Предполагается, что лишь при давлении, существенно большем 5 ГПа, в условиях горячей субдукции плавление дегидратированного обогащенного карбонатом пелита будет приводить к появлению богатого К карбонатного расплава [Grassi, Schmidt, 2011; Schmidt, Poli, 2014].

Реакционное взаимодействие между перидотитами и карбонатными расплавами при мантийных *PT*-параметрах являлось предметом многочисленных исследований [Bulatov et al., 2014; Sokol et al., 2016, 2017; Gervasoni et al., 2017; Kruk et al., 2018; Sharygin et al., 2018; Sun, Dasgupta, 2019; Shatskiy et al., 2020; Sokol, Kruk, 2021]. Однако, несмотря на актуальность, основные характеристики метасоматических реакций между перидотитами и богатыми SiO_2 флюидами/расплавами, которые могут быть генерированы в субдуцируемых метапелитах, остаются слабо изученными. В работе Р.П. Раппа и соавторов [1999] при давлении 1–4 ГПа и температуре 1100–1150 °С было промоделировано взаимодействие расплав–порода на контакте субдуцируемого слэба и мантийного клина. Показано, что фазовый состав продуктов метасоматических реакций между водосодержащим адакитоподобным расплавом и перидотитовой мантией зависит от соотношения расплав:порода. При 3.8 ГПа ассимиляция перидотита расплавом при соотношении расплав:порода 2:1 приводит к образованию высококремнистого расплава, богатого Mg, а также богатого пиропом граната и ортопироксена, а оливин при этом полностью исчезает. Метасоматические реакции при отношении расплав:порода 1:1 приводят к полному расходованию расплава и обеспечивают образование амфибола и ортопироксена.

В работе [Mallik, Dasgupta, 2012] были проведены эксперименты по реакционному взаимодействию между расплавом, образующимся в результате частичного плавления «сухого» MORB (~от 8 до 50 мас. % системы), и «сухим» недеплетированным перидотитом при 2.5–3.0 ГПа, 1375 и 1440 °С. В результате взаимодействия образуются как щелочные, так и толеитовые расплавы. В работе [Gervasoni et al., 2017] было показано, что при давлении 2.2–2.5 ГПа и температуре 900–1000 °С метасоматическое взаимодействие перидотита с расплавом, полученным путем частичного плавления водосодержащего эклогита, приводит к образованию ассоциаций с ортопироксеном и амфиболом.

В работе [Перчук и др., 2013] проведено экспериментальное моделирование преобразования пород мантийного клина под воздействием флюидов и расплавов, образующихся в слэбе при 2.9 ГПа и 800 °С, т. е. условиях, отвечающих «горячей» субдукции. Сланец и амфиболит использовались в качестве модельного материала слэба, генерирующего подвижную фазу. Эксперименты показали, что минеральный и химический состав пород мантийного клина в значительной степени зависит от выноса компонентов из погружающихся слэбов. Воздействие субдукционных флюидов и расплавов должно приводить к превращению дунита в гранатсодержащий гарцбургит. Позднее А.Л. Перчук с соавторами [2019] при 2.9 ГПа и 750–900 °С изучили метасоматическое преобразование недеплетированной мантии под действием флюидов и расплавов, выделившихся из субдуцированного метаосадка. В качестве исходных веществ использовалась синтетическая смесь, близкая по составу к GLOSS (усредненному субдуцируемому осадку) [Plank, Langmuir, 1998], и минеральные фракции природного лерцолита. Показано, что метасоматоз перидотитов, связанный с флюидами, образованными в субдуцированных метаосадках, в отличие от метасоматоза, связанного с флюидами, генерированными в метаосадках, не приводит к образованию гранатсодержащих парагенезисов. Кроме того, потоки флюидов и расплавов из метаосадков не выносят значимых количеств углерода в перидотиты мантийного клина.

В данной работе были проведены эксперименты с целью моделирования метасоматических реакций в мантийном клине над зонами субдукции на глубинах от ~ 100 до ~ 150 км. В экспериментах воспроизводился сценарий, согласно которому подвижные фазы (метасоматические агенты – богатые SiO_2 флюиды или расплавы, содержащие CO_2 и H_2O), образованные в зонах субдукции при дегидратации и/или плавлении метаосадков при разных термальных режимах слэбов, поднимались в мантийный клин и взаимодействовали с гранатовым лерцолитом при давлениях 3.0 и 5.5 ГПа и температуре 1200 °С. Особое внимание мы уделили роли CO_2 в метасоматических взаимодействиях между флюидами/расплавами, образующимися в зонах субдукции, и перидотитовой мантией, а также выявлению условий образования флогопита, магнетита и расплава.

МЕТОДИКА

Стартовые составы. Для экспериментального исследования были выбраны четыре состава модельного метасоматического агента (табл. 1). Богатые SiO_2 составы типов I и II воспроизводят кислые обогащенные Al_2O_3 расплавы, полученные в системе GLOSS при 3.5–4.5 ГПа и температурах 750–1000 °С [Hermann, Spandler, 2008], а также расплав, образующийся в CO_2 -содержащем пелите при 3.0 ГПа и

Таблица 1. Составы исходных веществ (мас. %)

Компонент	Состав метасоматических агентов				Лерцолит (УД-05-05)
	I	II	III	IV	
SiO ₂	62.01	50.80	46.23	36.71	41.25
TiO ₂	–	–	–	–	0.13
Al ₂ O ₃	11.64	19.61	8.68	14.17	2.17
FeO	1.76	4.46	1.31	3.22	11.33
MnO	–	–	–	–	0.14
MgO	1.66	2.85	1.24	2.06	40.77
CaO	4.16	1.78	3.10	1.29	2.44
Na ₂ O	2.77	2.19	2.06	1.58	0.26
K ₂ O	5.31	7.17	3.96	5.18	0.17
H ₂ O	6.25	6.25	8.85	9.49	–
CO ₂	4.44	4.90	24.56	26.30	–
Сумма	100	100	100	100	98.70

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения.

900 °С [Сокол и др., 2023]. Составы типов III и IV получены из составов типов I и II за счет введения в них дополнительных порций H₂O и, прежде всего, CO₂. Суммарное количество летучих в составах III и IV соответствует их предельной концентрации в расплаве. Введением таких количеств H₂O и CO₂ мы в первом приближении воспроизводили трансформацию расплава в сверхкритический флюид, которая реализуется при $P > 3\text{--}5$ ГПа, т. е. выше второй критической точки для системы пелит–летучие [Schmidt, Poli, 2014; Sokol et al., 2023]. Без учета H₂O и CO₂ составы I и II близки к кислым расплавам с высоким содержанием кремния и алюминия, SiO₂ – 69 и 57 мас. % и Al₂O₃ – 12 и 20 мас. % соответственно. Кроме того, в них содержится повышенное количество щелочей: Na₂O – 3.1 и 2.5 мас. %, K₂O – 6.0 и 8.0 мас. % соответственно. В целом в использованных составах модельных метасоматических агентов содержание H₂O варьировало в диапазоне от 6.2 до 9.5 мас. %, CO₂ – от 4.4 до 26.3 мас. %. С учетом количества летучих составы I и II представляли собой преимущественно силикатный обогащенный H₂O и CO₂ расплав, а составы III и IV, по сути, являлись богатыми CO₂ и водой сверхкритическими флюидами (см. табл. 1).

Модельные флюиды/расплавы (см. табл. 1) получали путем смешения химически чистых оксидов (SiO₂, Al₂O₃, MgO и т. д.) и карбонатов (Na₂CO₃ и K₂CO₃) в требуемых пропорциях. Введение воды и молекулярного CO₂ осуществляли путем добавления в экспериментальные смеси безводной щавелевой кислоты (H₂C₂O₄). При экспериментальных давлениях и температурах щавелевая кислота разлагалась согласно реакции $2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}^0$, что приводило к привнесу в систему CO₂ и H₂O (в мольном отношении 3:2) и C⁰. Преобладание CO₂ и H₂O при незначительных количествах CO (< 2.6 мол. %), CH₄ и H₂ (< 0.1 мол. %) в продуктах реакции разложения щаве-

левой кислоты было показано термодинамическими расчетами при 5.7 ГПа и 1200–1420 °С и затем подтверждено экспериментально [Sokol et al., 2004].

В экспериментах с добавлением щавелевой кислоты C⁰ образовывался как побочный продукт реакции, что привело к кристаллизации графита в образцах и обеспечило дополнительный контроль f_{O_2} вблизи буфера EMOG (см. ниже). В качестве перидотита субконтинентальной литосферной мантии мы использовали свежий гранатовый лерцолит из ксенолита УД-05-05 из кимберлита тр. Удачная-Восточная, Якутия.

Минеральный и валовый химический состав лерцолита приведен в табл. 1 и 2. *PT*-параметры последнего равновесия в образце ксенолита были определены с использованием барометра Al-in-Orx [Nickel, Green, 1985], а также двухпироксенового и Ca-in-Orx термометров [Brey, Köhler, 1990]. Полученные *PT*-параметры составили 4.8–5.4 ГПа и 1190–1310 °С. Выбор этого гранатового лерцолита в качестве стартового материала был обусловлен следующими факторами: 1) он состоит из оливина, ортопироксена, клинопироксена и граната – минералов, характерных для мантийных перидотитов; 2) не содержит продуктов модального метасоматоза – водосодержащих и карбонатных минералов; 3) *PT*-параметры последнего равновесия близки к условиям экспериментов при 5.5 ГПа.

Образцы подготавливали путем смешивания порошка лерцолита и модельных флюидов/расплавов в пропорции 2:1, затем помещали в Au-ампулы диаметром 2 мм и толщиной стенки 0.2 мм. Подготовленные ампулы заваривали высокочастотной сваркой при помощи аппарата Lampert PUK 4U. Длительность экспериментов составляла 115 и 150 ч (см. табл. 2).

В экспериментах при температуре 1200 °С с Au-капсулами утечка водорода через стенки была минимальна, поскольку стенки из золота, в отличие от платины, заметно хуже проницаемы для водорода. В образцах с добавлением щавелевой кислоты f_{O_2} контролировалась вблизи буфера EMOG (энстатит–магнетит–оливин–графит) ассоциацией ортопироксен + магнетит ± оливин + графит, сосуществующей с водно-углекислым флюидом, т. е. f_{O_2} в экспериментах находилась на ~ 1.5 логарифмические единицы ниже буфера FMQ (фаялит–магнетит–кварц) [Stagno et al., 2013].

Методика экспериментов. Экспериментальные исследования выполнены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) при давлениях 3.0 и 5.5 ГПа и температуре 1200 °С. Для проведения экспериментов использованы ранее разработанные и откалиброванные ячейки высокого давления с малоградиентной зоной. Размер ячейки высокого давления составлял 21.1 × 21.1 × 25.4 мм, а графитовые нагреватели имели внутренний диаметр 12.2 и высоту 18.8 мм. Давление калибровалось пу-

Таблица 2. Условия экспериментов и фазовый состав полученных при температуре 1200 °С образцов

№ эксперимента	Исходные составы	P, ГПа	Время, ч	Пропорции фаз, мас. %						
				Ol	Orx	Srx	Grt	Phl	Mgs	Liq
н.п.	Лерцолит (УД-05-05)	н.п.	н.п.	70	8	13	9	0	0	0
1	Лерцолит+I	3.0	115	8	49	0	18	25	0	0
2	Лерцолит+II	3.0	115	20	24	0	26	29	0	0
3	Лерцолит+III	3.0	115	0	60	1	13	0	11	16
4	Лерцолит+IV	3.0	115	0	46	0	22	0	15	17
5	Лерцолит+I	5.5	150	16	25	17	8	35	0	0
6	Лерцолит+II	5.5	150	23	8	10	21	38	0	0
7	Лерцолит+III	5.5	150	0	56	0	26	0	18	0
8	Лерцолит+IV	5.5	150	0	39	9	29	0	23	0

Примечание. н.п. – не применимо.

тем регистрации изменения сопротивления V_i при 2.55 ГПа и PbSe при 4.0 и 6.8 ГПа при комнатной температуре и 1350 °С путем фиксирования равновесия графит–алмаз [Day, 2012] в системе $Ni_{0.7}Fe_{0.3}C$. Температура контролировалась в каждом эксперименте с помощью термопары PtRh₆/PtRh₃₀, калиброванной при 6.3 ГПа с использованием точек плавления Al, Ag [Sokol et al., 2015]. Давление и температура измерялись с точностью ± 0.1 ГПа и ± 20 °С соответственно [Palyanov et al., 2010; Sokol et al., 2015]. В конце эксперимента образцы закаливались со скоростью 150 °С/с.

Аналитические методы. После экспериментов извлеченные ампулы были очищены и высушены. Затем каждую ампулу распилили продольно на половинки. Одна половина каждой ампулы была залита в эпоксидную смолу методом вакуумной пропитки, а затем отполирована без использования воды. Образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU и оптическом микроскопе Carl Zeiss Stemi 2000-C. Составы твердых фаз были проанализированы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с помощью микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, оснащенного системами микроанализа INCA Energy 450+/Aztec Energy XMax 80 с детектором Large area EDS X-Max-80 (Oxford Instruments) с параметрами: ускоряющее напряжение ~ 20 кВ, ток зонда ~ 1.6 нА. Локальность анализа составляла 3–10 мкм для твердых фаз или 30–100 мкм для закаленных расплавов, время набора спектров составило 20 с. Учет матричных эффектов для количественной оценки спектров EDS осуществлялся с использованием стандартной процедуры XPP, встроенной в программное обеспечение INCA Energy 450. Учет возможных взаимных наложений линий определяемых элементов осуществлялся по алгоритмам программного обеспечения INCA Energy 450.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Равновесность полученных образцов. Известно, что скорости установления равновесия в перидоти-

товых системах с богатыми CO₂ расплавами при мантийных давлениях довольно высоки [Brey et al., 2008, 2009; Girnits et al., 2011; Sokol et al., 2016]. Например, в кинетических экспериментах длительностью от 0.5 до 24 ч равновесие при 6.0 ГПа и 1500 °С достигалось уже через 9–10 ч [Brey et al., 2008]. Для гарантированного достижения равновесия в образцах перидотит–модельный метасоматический флюид/расплав продолжительность экспериментов при 3.0 и 5.5 ГПа и температуре 1200 °С нами была увеличена до 115–150 ч. В целом большая продолжительность экспериментов и отсутствие зональности в новообразованных минералах указывают на приближение продуктов экспериментов к равновесному состоянию.

Текстуры и фазовый состав. Образцы, полученные в результате экспериментов с метасоматическими агентами I и II при 5.5 ГПа (эксперименты № 5, 6, рис. 1, а; 2, а), состоят преимущественно из мелкозернистой (до 20 мкм) массы, сложенной ассоциацией Ol + Orx + Srx + Grt + Phl. Кроме того, наблюдаются отдельные сравнительно крупные (до 200 мкм) зерна ортопироксена, граната и флогопита. С повышением содержания летучих (метасоматические агенты III и IV) (эксперименты № 7, 8, см. рис. 1, б; 2, б–г) в образцах увеличивается количество крупных зерен, флогопит исчезает и появляется магнезит. В горячей зоне ампулы фиксируется формирование области, сложенной преимущественно крупными (до 150 мкм) зернами магнезита и ортопироксена.

Текстуры образцов, полученных при 3.0 ГПа, в целом схожи с рассмотренными выше. При относительно низком содержании летучих (эксперименты № 1, 2, см. рис. 2, в; 3, а, б) отличие от образцов из экспериментов при 5.5 ГПа заключается в более крупнозернистой основной массе (до 30–40 мкм) и большем количестве крупных зерен. С увеличением концентрации H₂O и CO₂ (эксперименты № 3, 4, см. рис. 1, г; 3, в, г) количество мелкозернистой массы значительно уменьшается, а в горячей зоне ампул фиксируется область, сложенная закаленным распла-

вом, представленным дендритными кристаллами силикатов и карбонатов.

Анализ текстур, химического состава и морфологии полученных минералов позволил реконструировать фазовый состав экспериментальных образцов. В результате взаимодействия лерцолита с модельными метасоматическими агентами при давлении 5.5 ГПа и температуре 1200 °С получены следующие ассоциации. При взаимодействии лерцолита с модельными силикатными расплавами, содержащими небольшое количество H₂O (~ 6.0 мас. %) и CO₂ (4.5–5.0 мас. %) (лерцолит–метасоматический агент I, далее лерцолит+I, см. рис. 2, *a*) и лерцолит–метасоматический агент II, далее лерцолит+II, см. табл. 1), в образцах появлялись флогопит и клинопироксен. Итоговая ассоциация состояла из Ol + Opx + Cpx + Grt + Phl (см. табл. 2, рис. 4). В результате взаимодействия лерцолита с метасоматическими флюидами, содержащими большое количество летучих, прежде всего CO₂, метасоматические агенты III, IV (см. табл. 1), исчезал оливин и появлялся магнетит (см. рис. 2, *б–г*). Клинопироксен зафиксирован только в образце лерцолит+IV (см. табл. 2).

Характерно, что закаленный расплав в образцах, полученных при 5.5 ГПа, не зафиксирован. Однако такие образцы оказались очень хрупкими, и, возможно, при подготовке полированных поверхностей шлифов мы могли разрушить незначительные по объему агрегаты, образовавшиеся при закалке расплава. Таким образом, полностью исключить возможность присутствия в этих образцах расплава мы не можем.

Характер метасоматического взаимодействия при 3.0 ГПа и температуре 1200 °С в целом соответствует тому, что наблюдали в экспериментах при 5.5 ГПа. В образцах лерцолит+I и лерцолит+II, наряду с оливином, ортопироксеном и гранатом, появлялся флогопит (см. табл. 1, 2, рис. 3, 4) и исчезал клинопироксен. Соответственно, в результате взаимодействия в этих образцах образовалась ассоциация Ol + Opx + Grt + Phl. Принципиальным отличием фазового состава образцов лерцолит+III и лерцолит+IV, в которых присутствовали модельные метасоматические агенты, содержавшие существенно большие количества CO₂ (25–26 мас. %) и несколько большие количества H₂O (9.0–9.5 мас. %), стало отсутствие в них оливина и появление магнетита. В образце лер-

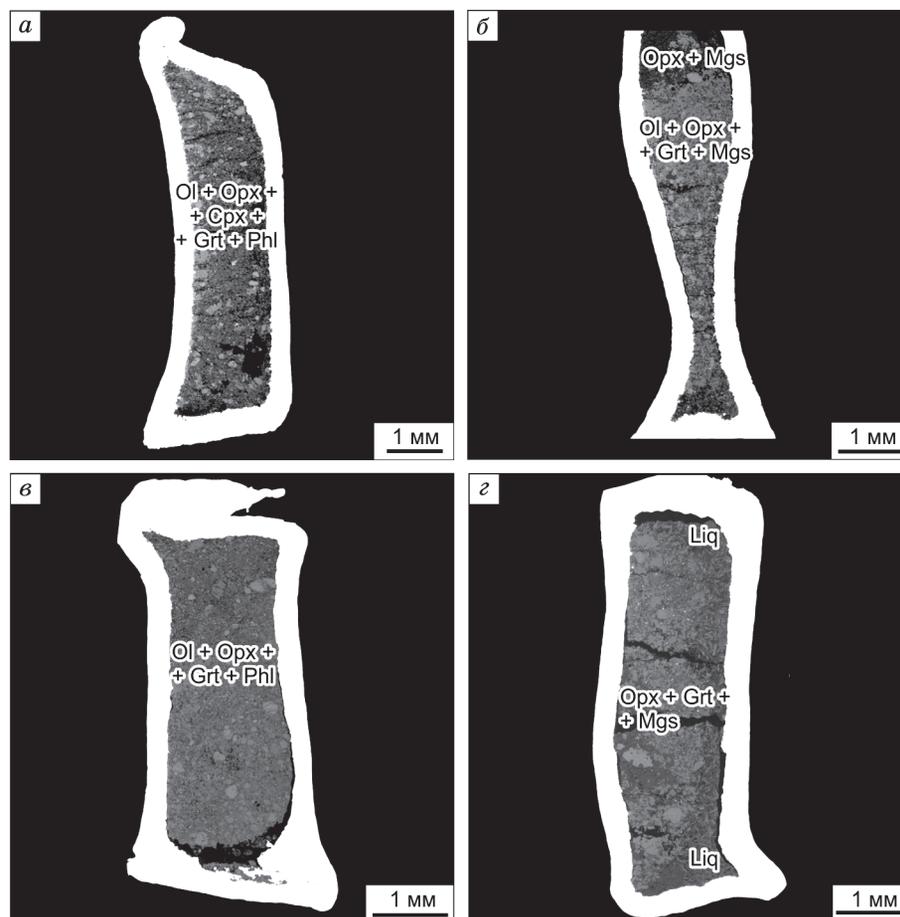


Рис. 1. Текстуры экспериментальных образцов. *a* – эксперимент № 6 (5.5 ГПа, лерцолит+II), *б* – эксперимент № 8 (5.5 ГПа, лерцолит+IV), *в* – эксперимент № 2 (3.0 ГПа, лерцолит+II), *г* – эксперимент № 3 (3.0 ГПа, лерцолит+III). Здесь и на рис. 2–4, в табл. 2, 3: Ol – оливин, Opx – ортопироксен, Cpx – клинопироксен, Grt – гранат, Phl – флогопит, Mgs – магнетит, Liq – закаленный расплав.

Таблица 3. Химический состав минералов исходного лерцолита и фаз, полученных в экспериментах

№ эксперимента	Фаза	<i>n</i>	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Исходный лерцолит														
	Ol		39.8	–	–	0.43	13.0	0.11	0.03	46.3	0.34	–	–	100.0
	Орх		57.1	0.10	0.71	0.13	7.6	–	0.94	33.0	0.10	0.31	–	100.0
	Срх		55.0	0.23	1.78	0.63	4.9	–	16.9	18.7	–	1.6	0.3	100.0
	Grt		40.9	0.39	20.27	3.0	10.4	0.32	4.1	20.7	–	–	–	100.0
Экспериментальные образцы														
1	Ol	3	40.2	–	–	–	12.2	0.11	–	46.7	0.21	–	–	99.4
	Орх	7	57.1	0.10	1.23	0.13	7.3	0.12	0.87	31.8	–	0.23	–	99.3
	Grt	12	42.1	0.43	20.7	2.34	9.2	0.31	4.2	20.2	–	0.09	–	99.6
	Phl	4	41.1	0.14	12.7	0.13	4.5	–	–	23.8	0.08	0.30	9.5	92.3
2	Ol	5	40.1	–	–	–	12.6	0.12	–	46.5	0.23	–	–	99.5
	Орх	15	56.7	–	1.48	0.28	7.7	0.11	0.90	31.8	–	0.33	–	99.3
	Grt	11	42.0	0.76	20.1	2.11	10.1	0.33	4.23	19.7	–	0.12	–	99.5
	Phl	4	42.1	0.14	13.0	0.11	5.0	–	–	23.6	–	0.38	9.6	93.9
3	Орх	11	57.3	–	1.24	0.11	7.4	–	0.44	32.6	–	0.18	–	99.3
	Срх	5	53.5	0.89	9.1	–	7.8	0.22	13.9	11.7	–	4.4	–	101.5
	Grt	13	42.6	0.08	22.4	1.04	9.7	0.19	1.75	21.6	–	0.05	–	99.4
	Mgs	5	–	–	–	–	11.9	0.22	8.0	30.3	–	–	–	50.4
4	Liq	8	17.7	0.38	4.2	–	6.9	–	7.2	12.2	–	2.1	4.0	54.7
	Орх	12	57.3	–	1.4	0.14	7.8	–	–	32.3	–	0.14	–	99.1
	Grt	7	42.4	0.08	21.8	2.10	10.2	0.25	1.4	21.6	–	–	–	99.8
	Mgs	8	–	–	–	–	7.5	–	0.79	40.5	–	–	–	48.8
5	Liq	8	23.2	0.31	4.7	–	7.1	–	5.9	11.6	–	1.3	4.4	58.5
	Ol	7	40.3	–	–	–	12.5	0.14	–	46.8	–	–	–	99.7
	Орх	6	57.6	–	0.60	0.09	7.5	0.13	0.89	32.7	–	0.22	0.02	95.8
	Срх	2	55.2	–	1.77	0.25	4.9	0.08	18.0	16.9	–	1.8	–	98.9
6	Grt	17	41.9	0.58	20.4	1.97	10.7	0.30	4.7	19.0	–	0.09	–	99.6
	Phl	5	43.0	–	11.0	–	4.9	–	–	24.1	0.09	0.08	9.8	93.0
	Ol	5	40.5	–	–	–	11.1	–	–	48.7	0.42	–	–	100.7
	Орх	19	57.4	0.12	0.66	0.10	7.4	0.13	0.87	32.6	0.07	0.23	–	99.6
7	Срх	3	55.4	0.18	2.19	0.39	4.6	0.12	16.9	17.4	–	1.9	–	99.1
	Grt	14	42.3	0.40	21.2	1.52	9.8	0.26	4.4	19.7	–	0.12	–	99.7
	Phl	6	43.4	0.08	10.38	0.06	5.1	–	–	24.5	–	0.08	9.95	93.6
	Орх	10	57.3	–	0.72	0.14	7.9	0.09	0.50	32.2	0.16	0.27	–	99.3
8	Grt	13	42.7	0.25	21.33	1.39	10.7	0.25	3.3	19.9	–	0.24	–	100.1
	Mgs	9	–	–	–	–	8.0	–	0.86	38.6	–	–	–	47.5
	Орх	15	57.6	–	0.65	0.11	7.5	0.09	0.62	32.5	0.14	0.22	–	99.4
	Срх	4	56.6	0.15	6.1	0.34	4.6	0.08	13.6	13.9	–	4.25	–	99.6
	Grt	9	42.2	0.55	20.1	2.48	9.8	0.32	4.3	19.8	–	0.11	–	99.7
	Mgs	7	–	–	–	–	8.3	–	1.03	39.1	0.21	–	–	48.6

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения, *n* – количество анализов.

полит+III обнаружены единичные кристаллы клинопироксена и присутствует 16 мас. % закаленного расплава.

Состав полученных фаз. Состав минералов исходного лерцолита и фаз, полученных эксперимен-

тально при метасоматическом взаимодействии с флюидами/расплавами, приведен в табл. 3. Анализ этих данных показывает, что в результате реакционного взаимодействия состав оливина практически не изменялся. Так, содержание FeO в оливине исходного

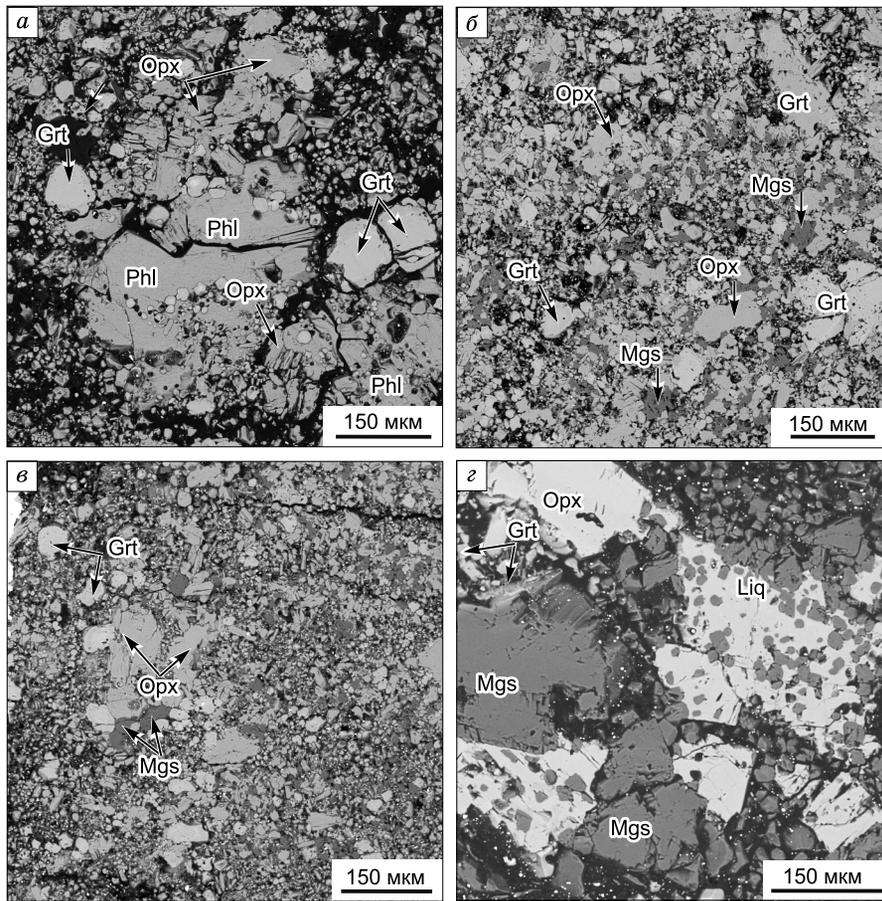


Рис. 2. Текстуры и фазовый состав образцов, полученных при взаимодействии лерцолита и модельных метасоматических агентов при 5.5 ГПа и 1200 °С. *а* – эксперимент № 5; *б* – эксперимент № 7; *в*, *г* – эксперимент № 8.

лерцолита составляло 13 мас. % ($Mg\# = 0.86$), а в оливине из образцов – 12.2–12.6 мас. % ($Mg\# = 0.87–0.88$). Содержание NiO незначительно снижалось – с 0.3 до 0.2 мас. %. В целом состав ортопироксена также слабо отклонялся от исходного. Концентрация FeO в ортопироксене исходного лерцолита была 7.6 мас. %. После экспериментов она варьировала от 7.1 до 8.3 мас. %. При этом содержание Al_2O_3 в нем оказалось чуть выше в образцах, полученных при 3.0 ГПа, чем при 5.5 ГПа. Клинопироксен обнаружен не во всех образцах. Содержание Na_2O в нем составляет 4.2–4.4 мас. %, а Al_2O_3 варьирует от 6.1 до 9.1 мас. %, причем в клинопироксене из образцов лерцолит+III, полученном при 3.0 ГПа, и лерцолит+IV, полученном при 5.5 ГПа, существенно выше содержание Na_2O , чем в клинопироксене из исходного лерцолита. В то же время в образцах лерцолит+I и лерцолит+II, полученных при 5.5 ГПа, Na_2O близко к исходному (см. табл. 3). Таким образом, в образцах, полученных при взаимодействии с богатым SiO_2 модельным расплавом, который содержал сравнительно небольшое количество CO_2 и H_2O , состав клинопироксена был близок к исходному. Обогащение жадеитовым миналом клинопироксена фиксировалось при реакцион-

ном взаимодействии с флюидом, содержавшем меньше SiO_2 и существенно больше CO_2 и H_2O . Гранат во всех синтезированных образцах содержит 1–2 мас. % Cr_2O_3 , в то время как в гранате из исходного лерцолита содержится 3 мас. %. В гранате из образцов с закаленным расплавом, полученных при 3.0 ГПа, отмечается снижение содержания CaO до 1.4–1.7 мас. % в сравнении с 4.1 мас. % в исходном гранате и гранате из других образцов. Новообразованный флогопит содержит Si и Al на уровне 3.0–3.1 и 0.93–1.10 ф. ед. соответственно (в пересчете на 11 атомов кислорода). Содержание FeO в нем варьирует от 4.5 до 5.0 мас. %.

Закаленный расплав зафиксирован в двух образцах с высоким содержанием летучих, полученных при 3.0 ГПа и 1200 °С. Принципиально важно, что для относительно невысокой температуры расплав содержит нехарактерно большое для системы перидотит– CO_2 – H_2O при этих *PT*-параметрах количество SiO_2 – от 18 до 23 мас. %. Содержание щелочей в нем относительно невелико: Na_2O – 1.3–2.1 мас. %, а K_2O – 4.0–4.4 мас. %. Наследуя высокие концентрации Al_2O_3 из модельных метасоматических флюидов/расплавов, новообразованные расплавы в образцах содержат 4.2–4.7 мас. % Al_2O_3 .

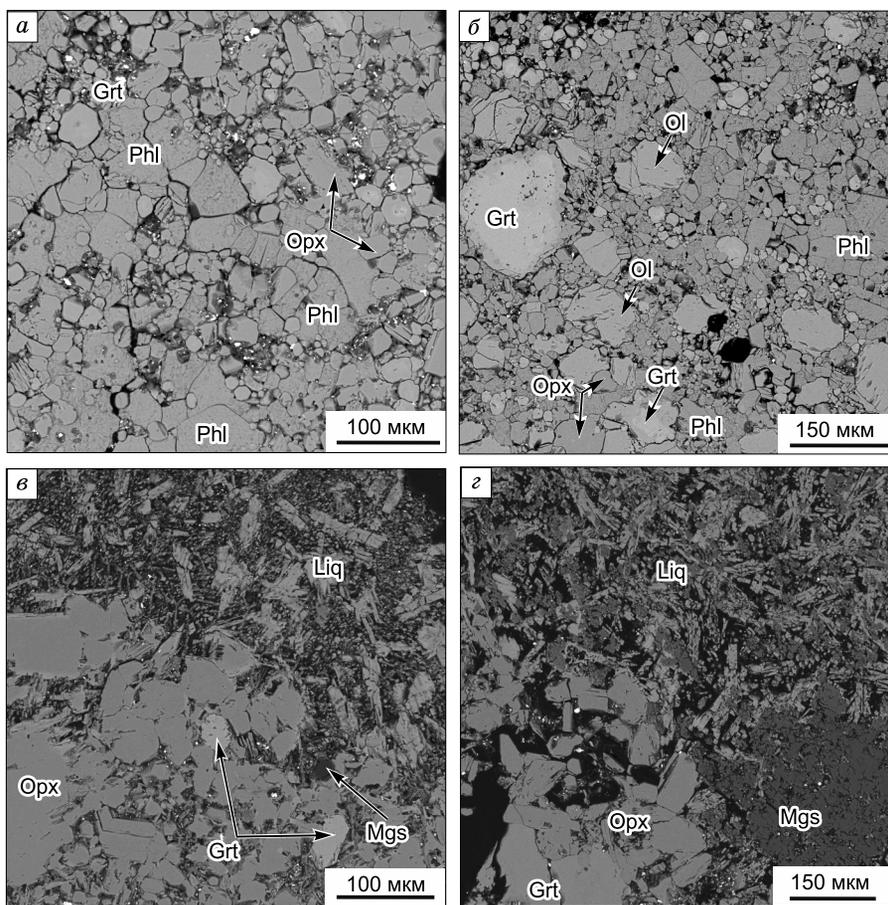


Рис. 3. Текстуры и фазовый состав образцов, полученных при взаимодействии лерцолита и модельных метасоматических агентов при 3.0 ГПа и 1200 °С. а – эксперимент № 1; б – эксперимент № 2; в – эксперимент № 3; г – эксперимент № 4.

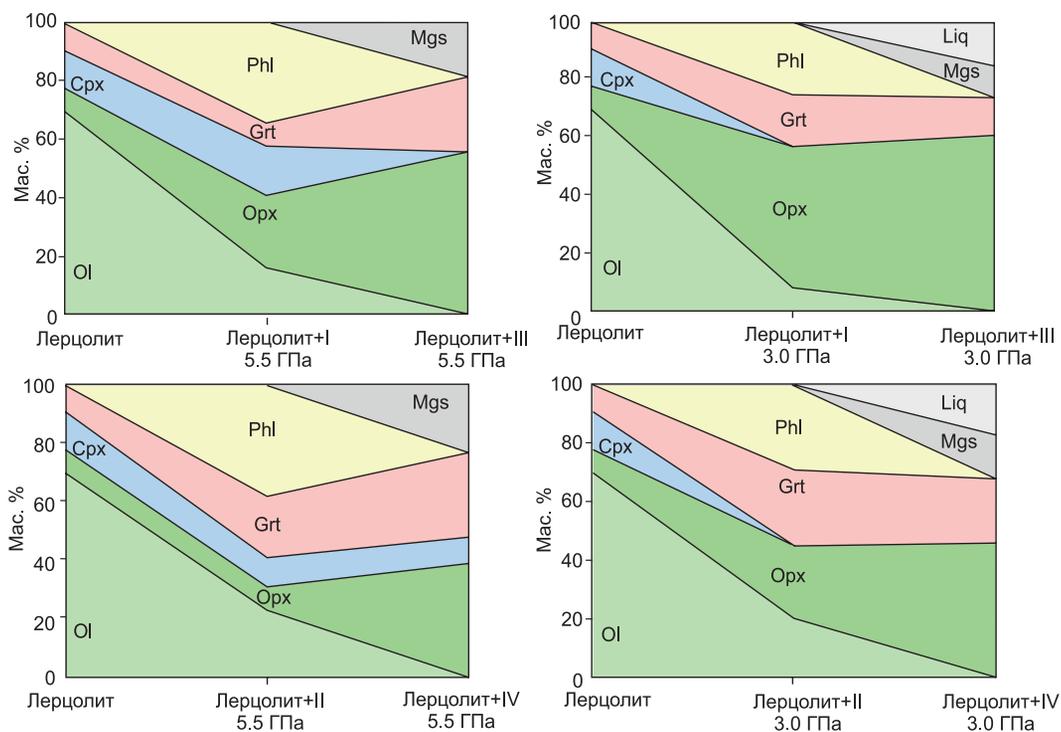


Рис. 4. Характер изменения фазового состава исходного гранатового лерцолита при его взаимодействии с богатым SiO₂ и летучими метапелитовым флюидом/расплавом (составы I–IV, см. табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ

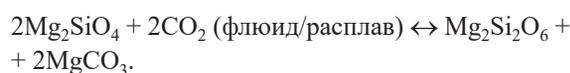
В этой работе авторами были изучены метасоматические реакции с участием перидотита субконтинентальной литосферной мантии (СЛМ) и богатых SiO_2 , Al_2O_3 , щелочами и летучими флюидов/расплавов, которые могли быть образованы в процессах декarbonатизации, дегидратации и плавления метасадка в зонах субдукции. Принципиально, что использованные в экспериментах флюиды/расплавы различались концентрацией CO_2 , и в меньшей степени содержанием Al_2O_3 , H_2O и других компонентов (см. табл. 1). Использованные в экспериментах *PT*-параметры близки к условиям в мантийном клине на глубинах 100–150 км [van Keken et al., 2011].

Полученные по фазовому и химическому составу образцов данные свидетельствуют о том, что реакционное взаимодействие гранатового лерцолита с модельными агентами приводит к метасоматическому преобразованию мантийного перидотита. Характерной особенностью процесса является то, что химический состав стабильных в лерцолитовой матрице фаз меняется незначительно (см. табл. 3), при этом часть фаз исходного лерцолита исчезает, а другие появляются (см. табл. 2, рис. 4). Такое преобразование является по типу модальным метасоматозом. В частности, нами установлено, что основной фазой, появляющейся в лерцолите при воздействии на него богатых SiO_2 , Al_2O_3 и щелочами расплавов, содержащих относительно небольшое количество CO_2 и H_2O (см. табл. 1, составы I и II), является флогопит. В результате метасоматического реакционного взаимодействия с такими расплавами при 5.5 ГПа образуется ассоциация фаз $\text{Ol} + \text{Orx} + \text{Crx} + \text{Grt} + \text{Phl}$, воспроизводящая флогопитсодержащий гранатовый лерцолит. При давлении 3.0 ГПа в результате такого взаимодействия исчезает клинопироксен, снижается количество оливина и растет количество ортопироксена, т. е. образуется ассоциация, воспроизводящая флогопитсодержащий гранатовый гарцбургит. Воспроизведенный в этих экспериментах характер изменения лерцолита соответствует широко развитому в СЛМ метасоматозу I типа, в процессе которого формируются флогопитсодержащие перидотиты [Erlank et al., 1987; Pearson et al., 2014].

Воздействие на лерцолит метасоматического агента с увеличенным содержанием летучих, прежде всего CO_2 (составы III и IV), приводит при давлении 5.5 ГПа к интенсивной карбонатизации перидотита с исчезновением оливина, а также образованием ортопироксена и магнезита. Если клинопироксен и сохраняется, то его содержание в продуктах опытов незначительно. Характерно, что при 5.5 ГПа в результате метасоматических реакций гранатового лерцолита с богатыми CO_2 и H_2O агентами III и IV (образцы 7 и 8) расплав не образуется (см. табл. 2, рис. 4). Полученная ассоциация твердых фаз воспроизводит по сос-

таву карбонатизированный гранатовый пироксенит. Снижение давления до 3.0 ГПа приводит к тому, что в результате взаимодействия в перидотитовой матрице исчезает оливин, а также образуется дополнительное количество ортопироксена и магнезита. Кроме того, в образцах появляется богатый щелочами карбонатно-силикатный расплав. Отсутствие расплава при 5.5 и наличие при 3 ГПа указывает на положительный $\Delta P/\Delta T$ наклон солидуса карбонатизированного перидотита. Это соответствует данным о положении солидуса для таких систем [Brey et al., 2008].

Анализ полученных образцов свидетельствует о том, что среди реакций, контролирующих фазообразование при взаимодействии между гранатовым лерцолитом и богатыми CO_2 метасоматическими агентами, наиболее простая – это реакция карбонатизации оливина [Wyllie et al., 1983]:

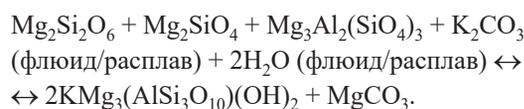
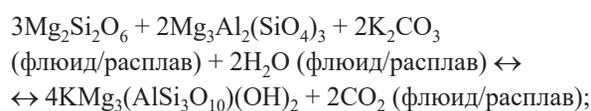
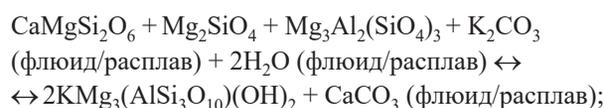


Она обеспечивает образование в образцах дополнительного количества ортопироксена и новообразованного магнезита и уменьшение количества оливина (см. рис. 4).

В присутствии расплава образование ортопироксена также может происходить по реакции:



Согласно экспериментальным данным [Ulmer, Sweeney, 2002; Enggist, Luth, 2016; Sokol et al., 2017], стабильность флогопита в калийсодержащих карбонатизированных перидотитах контролируется реакциями:



Согласно данным А. Энггиста и Р.У. Лута [Enggist, Luth, 2016], флогопит в ассоциации с энстатитом, гранатом и магнезитом стабилен при давлении 4.0–6.0 ГПа только в субсолидусной области до температуры 1150 °С. В присутствии кимберлитоподобного расплава флогопит в равновесии с магнезитом может быть стабилен только в ультракалиевых системах [Sokol et al., 2017]. Таким образом, отсутствие флогопита в наших образцах с магнезитом является полностью закономерным, это хорошо соответствует данным А. Энггиста и Р.У. Лута [Enggist, Luth, 2016]. Увеличение содержания граната в измененных в результате метасоматических реакций образцах связа-

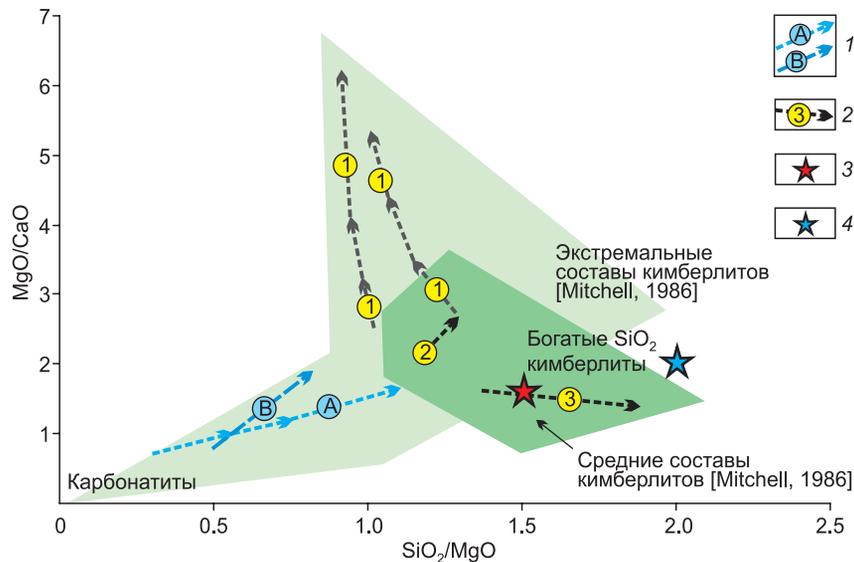


Рис. 5. Составы полученных закаленных расплавов на SiO_2/MgO к MgO/CaO диаграмме для кимберлитов [Sparks et al., 2009]. Закрашенные поля – составы кимберлитов, по [Mitchell, 1986]. 1 – тренды составов первичных выделений в системе: А – $\text{CMAS}-\text{CO}_2$ при 1380–1500 °С [Dalton, Presnall, 1998], В – лерцолит– $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 1200–1400 °С [Brey et al., 2009]; 2 – основные тренды ассимиляции ксеногенного материала кимберлитом (приведены по данным [Sparks et al., 2009]): 1 – оливиновых ксенокристов (до 40 %), 2 – ортопироксена (до 25 %), 3 – коровых ксенолитов; 3 – лерцолит+III; 4 – лерцолит+IV.

но с тем, что модельные флюиды/расплавы из метасадков содержат повышенное количество Al_2O_3 . Снижение давления с 5.5 до 3.0 ГПа приводит к тому, что в образующихся в результате взаимодействия ассоциациях отсутствует клинопироксен. Причина исчезновения клинопироксена в части образцов требует дополнительного исследования. Возможно, он, наряду с оливином, участвовал в процессе карбонатизации за счет CO_2 флюида/расплава [Stone, Luth, 2016]. Кроме того, часть клинопироксена могла исчезать в результате увеличения растворимости клинопироксена в ортопироксене со снижением давления.

Как отмечалось ранее, в продуктах взаимодействия гранатового лерцолита с обогащенным CO_2 флюидом образуется карбонатно-силикатный расплав. Сопоставление с составами, реконструированными на основе петрологических и геохимических данных о первичных кимберлитах, а также с составами, полученными экспериментально (обзор приведен в работе [Сокол, Крук, 2015]), позволяет сделать вывод, что образованный в результате метасоматических реакций расплав имеет ряд специфических особенностей. Он содержит заметно больше Al_2O_3 (4.2–4.7 мас. %) и имеет пониженное содержание MgO (5.9–7.2 мас. %) в сравнении, например, с карбонатно-силикатным расплавом, образующимся при плавлении богатых калием перидотитов при 6–10 ГПа и 1300–1700 °С (Al_2O_3 от 0.5 до 1.7 мас. %, MgO от 15 до 30 мас. %) [Brey et al., 2011]. По соотношению таких ключевых компонентов, как SiO_2/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO/CaO (1.5–2.0, 4.2–4.9 и 1.7–2.0 соответственно), его состав близок к кимберлитовому с по-

вышенным содержанием SiO_2 (рис. 5). При этом расплав содержит нехарактерно высокие концентрации Al_2O_3 , поэтому на дискриминационной диаграмме $\text{MgO}/\text{CaO}-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Rock, 1991] он не попадает в поле кимберлитовых расплавов. Важно отметить, что повышенное содержание алюминия также характерно для карбонатно-силикатных расплавов, полученных в системе $\text{CMAS}-\text{CO}_2$ при давлении 3.2 ГПа [Gudfinnsson, Presnall, 2005]. При этом сопоставимые с зафиксированными нами концентрации SiO_2 в карбонатно-силикатных расплавах системы $\text{CMAS}-\text{CO}_2$ получены только при температурах выше 1450 °С. Характерно, что резкий рост содержания SiO_2 в карбонатно-силикатных расплавах отмечался в [Sokol, Kruk, 2021] в схожих процессах карбонатизации гранатового лерцолита, но в присутствии карбонатитовых расплавов с растворенными в них CO_2 и H_2O . Избыточное количество кремнезема в расплаве, образующемся за счет процессов карбонатизации, ясно фиксируется при сопоставлении с трендами на диаграмме SiO_2-CO_2 , описанными ранее в работе [Sun, Dasgupta, 2019] для расплавов в системе перидотит– $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при давлениях от 3 до 20 ГПа.

ВЫВОДЫ

При P - T -параметрах, воспроизводящих тепловой режим в мантийном клине на глубинах 100–150 км, экспериментально промоделированы метасоматические реакции с участием перидотитов СЛМ и богатых SiO_2 , Al_2O_3 и летучими компонентами флюидов/расплавов, которые могли быть образованы в про-

цессах декарбонизации, дегидратации и плавления метapelитов в зонах субдукции. Показано, что реакционное взаимодействие гранатового лерцолита с метаосадочными флюидами/расплавами приводит к модальному метасоматозу мантийного перидотита. При этом химический состав стабильных в лерцолитовой матрице фаз меняется незначительно. Основной фазой, появляющейся в лерцолите при воздействии на него богатых SiO_2 и Al_2O_3 расплавов, содержащих относительно небольшое количество CO_2 и H_2O , является флогопит. В результате метасоматической реакции с такими расплавами при 5.5 ГПа образуется флогопитсодержащий гранатовый лерцолит, а при 3.0 ГПа – флогопитсодержащий гранатовый гарцбургит. При увеличении содержания летучих, и прежде всего CO_2 , во флюиде при 3.0–5.5 ГПа взаимодействие с ними идет за счет интенсивной карбонатизации перидотита с исчезновением оливина, а также образованием ортопироксена и магнетита, что приводит к преобразованию лерцолита в карбонатизированный пироксенит (вебстерит). Кроме того, при 3.0 ГПа в образцах появляется богатый щелочами карбонатно-силикатный расплав. Сделан вывод, что наличие в обогащенном SiO_2 сверхкритическом флюиде значительного количества растворенного CO_2 вызывает метасоматические преобразования, очень сходные с теми, которые формируются при воздействии карбонатитовых расплавов. В частности, в результате такого метасоматического воздействия на гранатовый лерцолит при 3.0 ГПа и 1200 °C возникает карбонатно-силикатный расплав, который по содержанию SiO_2 (18–23 мас. %) схож с кимберлитовым, однако имеет слишком высокое содержание Al_2O_3 (4.2–4.7 мас. %).

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору статьи А.Л. Перчуку, а также рецензентам О.Г. Сафонову и А.В. Гирнису за полезные замечания, которые позволили заметно улучшить представление материала. Аналитические исследования выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-77-10006, <https://rscf.ru/project/24-77-10006/>.

ЛИТЕРАТУРА

- Перчук А.Л., Шур М.Ю., Япаскурт В.О., Подгорнова С.Т. (2013). Экспериментальное моделирование мантийного метасоматоза сопряженного с эклогитизацией корового вещества в зоне субдукции // *Петрология*, т. 21, № 6, с. 632–653, DOI: [10.7868/S086959031306006X](https://doi.org/10.7868/S086959031306006X).
- Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г. (2019). Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: эффекты метасоматоза и частичного плавления // *Петрология*, т. 27, № 5, с. 503–524, DOI: [10.31857/S0869-5903275503-524](https://doi.org/10.31857/S0869-5903275503-524).
- Сокол А.Г., Крук А.Н. (2015). Условия генерации кимберлитовых магм: обзор экспериментальных данных // *Геология и геофизика*, т. 56, № 1–2, с. 316–336, EDN: [TKRZYT](https://doi.org/10.15372/GiG2023105).
- Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н., Нечепуренко С.Ф. (2023). Состав флюида в карбонат- и хлорсодержащем пелите вблизи второй критической точки: результаты экспериментов с применением методики алмазной ловушки // *Геология и геофизика*, т. 64, № 8, с. 1106–1120, DOI: [10.15372/GiG2023105](https://doi.org/10.15372/GiG2023105), EDN: [LUVITL](https://doi.org/10.15372/GiG2023105).
- Brey G.P., Köhler T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // *J. Petrol.*, v. 31 (6), p. 1353–1378, DOI: [10.1093/petrology/31.6.1353](https://doi.org/10.1093/petrology/31.6.1353).
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girniss A.V., Lahaye Y. (2008). Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa // *J. Petrol.*, v. 49 (4), p. 797–821, DOI: [10.1093/petrology/egn002](https://doi.org/10.1093/petrology/egn002).
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girniss A.V. (2009). Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // *Lithos*, v. 112 (Supplement 1), p. 249–259, DOI: [10.1016/j.lithos.2009.04.037](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.04.037).
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girniss A.V. (2011). Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle // *Chem. Geol.*, v. 281 (3–4), p. 333–342, DOI: [10.1016/j.chemgeo.2010.12.019](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.019).
- Bulatov V.K., Brey G.P., Girniss A.V., Gerdes A., Höfer H.E. (2014). Carbonated sediment–peridotite interaction and melting at 7.5–12 GPa // *Lithos*, v. 200–201, p. 368–385, DOI: [10.1016/j.lithos.2014.05.010](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.05.010).
- Bureau H., Keppler H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 165 (2), p. 187–196, DOI: [10.1016/S0012-821X\(98\)00266-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00266-0).
- Dalton J.A., Presnall D.C. (1998). The continuum of primary carbonatitic–kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$ at 6 GPa // *J. Petrol.*, v. 39 (11–12), p. 1953–1964, DOI: [10.1093/ptro/39.11-12.1953](https://doi.org/10.1093/ptro/39.11-12.1953).
- Day H.W. (2012). A revised diamond–graphite transition curve // *Am. Min.*, v. 97 (1), p. 52–62, DOI: [10.2138/am.2011.3763](https://doi.org/10.2138/am.2011.3763).
- Enggist A., Luth R.W. (2016). Phase relations of phlogopite and pyroxene with magnesite from 4 to 8 GPa: $\text{KCMAS-H}_2\text{O}$ and $\text{KCMAS-H}_2\text{O-CO}_2$ // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 171 (11), 88, DOI: [10.1007/s00410-016-1304-2](https://doi.org/10.1007/s00410-016-1304-2).
- Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M. (1987). Evidence for Mantle Metasomatism in Peridotite Nodules from the Kimberley Pipes, South Africa, in: Menzies M., Hawkesworth C.J. (Eds.). *Mantle Metasomatism*. Academic Press, London, p. 221–311.
- Gervasoni F., Klemme S., Rohrbach A., Grützner T., Berndt J. (2017). Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts // *Lithos*, v. 282–283, p. 173–186, DOI: [10.1016/j.lithos.2017.03.004](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.03.004).
- Girniss A.V., Bulatov V.K., Brey G.P. (2011). Formation of primary kimberlite melts – Constraints from experiments at 6–12 GPa and variable $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ // *Lithos*, v. 127 (3–4), p. 401–413, DOI: [10.1016/j.lithos.2011.09.018](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.09.018).
- Grassi D., Schmidt M.W. (2011). Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 162 (1), p. 169–191, DOI: [10.1007/s00410-010-0589-9](https://doi.org/10.1007/s00410-010-0589-9).
- Guðfinnsson G.H., Presnall D.C. (2005). Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3–8 GPa // *J. Petrol.*, v. 46 (8), p. 1645–1659, DOI: [10.1093/ptrology/egi029](https://doi.org/10.1093/ptrology/egi029).
- Hermann J., Spandler C.J. (2008). Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study // *J. Petrol.*, v. 49 (4), p. 717–740, DOI: [10.1093/ptrology/egm073](https://doi.org/10.1093/ptrology/egm073).

- Hermann J., Zheng Y.F., Rubatto D. (2013).** Deep fluids in subducted continental crust // *Elements*, v. 9 (4), p. 281–287, DOI: [10.2113/gselements.9.4.281](https://doi.org/10.2113/gselements.9.4.281).
- Kelemen P.B., Dick H.J., Quick J.E. (1992).** Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle // *Nature*, v. 358, p. 635–641, DOI: [10.1038/358635a0](https://doi.org/10.1038/358635a0).
- Keppler H. (2017).** Fluids and trace element transport in subduction zones // *Am. Min.*, v. 102 (1), p. 5–20, DOI: [10.2138/am-2017-5716](https://doi.org/10.2138/am-2017-5716).
- Kessel R., Schmidt M.W., Ulmer P., Pettko T. (2005).** Trace element signature of subduction-zone fluids, melts, and supercritical liquids at 120–180 km depth // *Nature*, v. 437, p. 724–727, DOI: [10.1038/nature03971](https://doi.org/10.1038/nature03971).
- Kruk A.N., Sokol A.G., Palyanov Y.N. (2018).** Phase relations in the harzburgite–hydrous carbonate melt at 5.5–7.5 GPa and 1200–1350°C // *Petrology*, v. 26 (6), p. 575–587, DOI: [10.1134/S0869591118060036](https://doi.org/10.1134/S0869591118060036).
- Mallik A., Dasgupta R. (2012).** Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 329–330, p. 97–108, DOI: [10.1016/j.epsl.2012.02.007](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.02.007).
- Manning C.E. (2004).** The chemistry of subduction-zone fluids // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 223 (1–2), p. 1–16, DOI: [10.1016/j.epsl.2004.04.030](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.04.030).
- Mitchell R.H. (1986).** Kimberlites. Springer, New York, 442 p., DOI: [10.1007/978-1-4899-0568-0](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0568-0).
- Nickel K.G., Green D.H. (1985).** Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 73 (1), p. 158–170, DOI: [10.1016/0012-821X\(85\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90043-3).
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. (2010).** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, v. 10 (7), p. 3169–3175, DOI: [10.1021/cg100322p](https://doi.org/10.1021/cg100322p).
- Pearson D.G., Wittig N. (2014).** The Formation and Evolution of Cratonic Mantle Lithosphere – Evidence from Mantle Xenoliths, in Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.). *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition). Elsevier, Amsterdam, v. 3, p. 255–292, DOI: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00205-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00205-9).
- Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M. T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L. (2014).** Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature*, v. 507, p. 221–224, DOI: [10.1038/nature13080](https://doi.org/10.1038/nature13080).
- Plank T., Langmuir C.H. (1998).** The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chem. Geol.*, v. 145 (3–4), p. 325–394, DOI: [10.1016/S0009-2541\(97\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00150-2).
- Plank T., Manning C.E. (2019).** Subducting carbon // *Nature*, v. 57, p. 343–352, DOI: [10.1038/s41586-019-1643-z](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z).
- Rapp R.P., Shimizu N., Norman M.D., Applegate G.S. (1999).** Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa // *Chem. Geol.*, v. 160 (4), p. 335–356, DOI: [10.1016/S0009-2541\(99\)00106-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00106-0).
- Rea D.K., Ruff L.J. (1996).** Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 140 (1–4), p. 1–12, DOI: [10.1016/0012-821X\(96\)00036-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00036-2).
- Rock N.M. (1991).** *Lamprophyres*. Springer, New York, 285 p., DOI: [10.1007/978-1-4757-0929-2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0929-2).
- Schmidt M.W., Poli S. (2014).** Devolatilization during Subduction, in Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.). *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition). Elsevier, Amsterdam, v. 4, p. 669–701, DOI: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00321-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00321-1).
- Schmidt M.W., Green D.H., Hibberson W.O. (2004).** Ultra-calcic magmas generated from Ca-depleted mantle: An experimental study on the origin of ankaramites // *J. Petrol.*, v. 45 (3), p. 531–554, DOI: [10.1093/petrology/egg093](https://doi.org/10.1093/petrology/egg093).
- Sharygin I.S., Shatskiy A., Litasov K.D., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2018).** Interaction of peridotite with Ca-rich carbonatite melt at 3.1 and 6.5 GPa: Implication for merwinite formation in upper mantle, and for the metasomatic origin of sublithospheric diamonds with Ca-rich suite of inclusions // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 17, 22, DOI: [10.1007/s00410-017-1432-3](https://doi.org/10.1007/s00410-017-1432-3).
- Shatskiy A., Bekhtenova A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2020).** Metasomatic interaction of the eutectic Na- and K-bearing carbonate melts with natural garnet lherzolite at 6 GPa and 1100–1200°C: Toward carbonatite melt composition in SCLM // *Lithos*, v. 374–375, 105725, DOI: [10.1016/j.lithos.2020.105725](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105725).
- Sokol A.G., Kruk A.N. (2021).** Role of CO₂ in the evolution of kimberlite Magma: Experimental constraints at 5.5 GPa and 1200–1450°C // *Lithos*, v. 386–387, 106042, DOI: [10.1016/j.lithos.2021.106042](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106042).
- Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A., Tomilenko A.A. (2004).** Diamond crystallization in fluid and carbonate-fluid systems under mantle P-T conditions: 1. Fluid composition // *Geochem. Int.*, v. 42 (9), p. 830–838.
- Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F. (2015).** High temperature calibration a multi-anvil high-pressure apparatus // *High Press. Res.*, v. 35 (2), p. 139–147, DOI: [10.1080/08957959.2015.1017819](https://doi.org/10.1080/08957959.2015.1017819).
- Sokol A.G., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Y.N. (2016).** Carbonatite melt–peridotite interaction at 5.5–7.0 GPa: Implications for metasomatism in lithospheric mantle // *Lithos*, v. 248–251, p. 66–79, DOI: [10.1016/j.lithos.2016.01.013](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.01.013).
- Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Y.N., Sobolev N.V. (2017).** Stability of phlogopite in ultrapotassic kimberlite-like systems at 5.5–7.5 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 172 (4), 21, DOI: [10.1007/s00410-017-1341-5](https://doi.org/10.1007/s00410-017-1341-5).
- Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N. (2023).** Composition of supercritical fluid in carbonate- and chlorine-bearing pelite at conditions of subduction zones // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 178 (12), 90, DOI: [10.1007/s00410-023-02074-0](https://doi.org/10.1007/s00410-023-02074-0).
- Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J., Schumacher J.C., Walter M.J., White J. (2009).** The nature of erupting kimberlite melts // *Lithos*, v. 112 (Supplement 1), p. 429–438, DOI: [10.1016/j.lithos.2009.05.032](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.032).
- Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost D.J. (2013).** The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior // *Nature*, v. 493, p. 84–88, DOI: [10.1038/nature11679](https://doi.org/10.1038/nature11679).
- Stone R.S., Luth R.W. (2016).** Orthopyroxene survival in deep carbonatite melts: implications for kimberlites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 171 (7), 63, DOI: [10.1007/s00410-016-1276-2](https://doi.org/10.1007/s00410-016-1276-2).
- Sun C., Dasgupta R. (2019).** Slab–mantle interaction, carbon transport, and kimberlite generation in the deep upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 506, p. 38–52, DOI: [10.1016/j.epsl.2018.10.028](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.028).
- Ulmer P., Sweeney R.J. (2002).** Generation and differentiation of group II kimberlites: constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66 (12), p. 2139–2153, DOI: [10.1016/S0016-7037\(02\)00898-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00898-0).
- van Keken P.E., Hacker B.R., Syracuse E.M., Abers G.A. (2011).** Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide // *J. Geophys. Res.*, v. 116 (B1), B01401, DOI: [10.1029/2010JB007922](https://doi.org/10.1029/2010JB007922).
- Wyllie P.J., Huang W.L., Otto J., Byrnes A.P. (1983).** Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ to 30 kbar // *Tectonophysics*, v. 100 (1–3), p. 359–388, DOI: [10.1016/0040-1951\(83\)90194-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(83)90194-4).